JAGNAUX, R

Histoire de la chimie

Tome 1

Paris 1891

HISTOIRE

DE LA CHIMIE

DU MÊME AUTEUR

A LA MÊME LIBRAIRIE

ANALYSE CHIMIQUE DES SUBSTANCES COMMERCIALES, MINÉRALES ET ORGANIQUES. 1 vol. gr. in-8° d'environ 1,000 pages, avec figures dans le texte. . . . 20 fr.

AIDE-MÉMOIRE DU CHIMISTE. Chimie organique et chimie inorganique. — Documents chimiques, documents physiques, documents minéralogiques, documents mathématiques. 1 volume in-18 relié en maroquin contenant environ 1.000 pages, avec figures dans le texte . . . . . 15 fr.

TRAITÉ DE CHIMIE GÉNÉRALE, ANALYTIQUE ET APPLIQUÉE. 4 volumes grand in-8° formant 2.200 pages, avec 800 figures dans le texte. . . . . 48 fr.

TRAITÉ DE MINÉRALOGIE APPLIQUÉE AUX ARTS, A L'INDUSTRIE, AU COMMERCE ET A L'AGRICULTURE. 1 volume grand in-8° de 900 pages, avec 470 figures dans le texte. . . . . 20 fr.

ÉVREUX, IMPRIMERIE DE CHARLES HÉRISSEY

HISTOIRE

DE

LA CHIMIE

PAR

RAOUL JAGNAUX

INGÉNIEUR,

PROFESSEUR DE CHIMIE A LA MAISON D'ÉDUCATION DE LA LÉGION D'HONNEUR

DE SAINT-DENIS

« *La Chimie est une science française. Elle fut constituée par Lavoisier d'immortelle mémoire.* »

SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE
28, Rue St-Dominique
PARIS
(7e)

TOME PREMIER

1re PARTIE. — HISTOIRE DES GRANDES LOIS CHIMIQUES

2e PARTIE. — HISTOIRE DES MÉTALLOÏDES ET DE LEURS PRINCIPAUX COMPOSÉS

PARIS

LIBRAIRIE POLYTECHNIQUE, BAUDRY ET Cie, ÉDITEURS

15, RUE DES SAINTS-PÈRES, 15

MÊME MAISON A LIÈGE, 7, RUE DES DOMINICAINS

1891

Tous droits réservés.

207810

A

M. LE GÉNÉRAL FÉVRIER

GRAND CHANCELIER DE LA LÉGION D'HONNEUR

Hommage très respectueux.

PRÉFACE

« *La chimie est une science française. Elle fut constituée par Lavoisier d'immortelle mémoire* ». Tel est le début de l'*Histoire des doctrines chimiques* écrite par Wurtz.

Ces deux petites phrases ont eu le don de soulever des tempêtes chez nos voisins, surtout chez ceux d'outre-Rhin. Un chimiste allemand, dont il est inutile de rappeler le nom, a essayé de démontrer, dans un article du *Journal für praktische chemie*, que Lavoisier n'avait été « qu'un *amateur*, qu'un *dilettante* » — « Quand on s'occupe de l'histoire de la chimie, lit-on dans cette diatribe, on est tout surpris et douloureusement affecté de trouver dans l'ouvrage de Kopp la preuve convaincante que Lavoisier, pour qui, à notre entrée dans la carrière, on nous avait habitué à une extrême vénération, s'est approprié toute une série de découvertes appartenant à d'autres ».

Ainsi Lavoisier n'a rien fait pour la chimie ; il s'est simplement approprié les travaux de Stahl, de Priestley, de Cavendish, de Schéele, de Bergman, etc. ! Et les chimistes français, la plupart grands admirateurs de Lavoisier, sont accusés par l'écrivain allemand d'avoir ratifié le larcin de Lavoisier. De sorte que, si au XVIIIe siècle Lavoisier n'était pas né, la science n'y aurait rien perdu ; peut-être même y aurait-elle gagné, car les Français, au lieu de faire graviter toute la chimie autour du nom de ce médiocre savant, de ce *dilettante*, eussent reconnu avec plus de justice que la chimie est une science éminemment étrangère à leur contrée, qu'elle est d'origine anglaise, suédoise, etc., mais surtout allemande. Lavoisier n'est apparu que pour nous fausser les idées !

Je me permettrai cependant de demander très respectueusement à l'écrivain allemand le nom du chimiste qui a fondé les grandes théories chimiques encore aujourd'hui admises, qui a réformé les principes et le langage de la chimie.

Est-ce Stahl, l'inventeur du phlogistique ?

Est-ce Priestley ? Est-ce Schéele ? Est-ce Bergman ? Mais ces trois derniers sont morts dans l'impénitence finale, fidèles, malgré toutes les découvertes de Lavoisier, à la théorie allemande et nuageuse du phlogistique !

Cependant une chimie scientifique existe depuis l'apparition de Lavoisier.

Si elle n'est pas due à ses contemporains, à qui donc faut-il reporter l'honneur de sa création ? Est-ce que du jour où fut publié le *Traité de chimie* de Lavoisier, la science ne fut pas totalement transformée ? « La chimie, disait Lagrange, est devenue claire comme l'algèbre ».

M. Grimaux, qui connaît vraisemblablement beaucoup mieux les œuvres de Lavoisier que l'écrivain allemand, apprécie ainsi l'ouvrage du chimiste français : « Le *Traité élémentaire de chimie* marque la séparation définitive entre la chimie de Stahl et la chimie actuelle. Ecrit moins de vingt ans après le livre de Baumé, il en diffère tellement par les idées et le langage chimique qu'il semble qu'un siècle se soit écoulé entre les deux ; à peine aujourd'hui pouvons-nous lire l'ouvrage de Baumé, il nous est étranger par ses théories surannées, la forme de son raisonnement, sa nomenclature, sa classification, tandis que le traité de Lavoisier nous semble écrit d'hier ; il est notre contemporain. »

Lavoisier a-t-il eu des collaborateurs ? Mais certainement ; seulement ils étaient tous français. Citons, parmi les plus connus, Berthollet, Guyton-Morveau, Fourcroy, Laplace, Meusnier, etc.

La chimie scientifique est donc, dans ses grandes lignes, une science française. C'est pour le démontrer que le présent ouvrage a été écrit.

J'ai fait tous mes efforts pour être impartial ; j'espère y avoir réussi. La science française est, en effet, assez riche en découvertes de toute sorte, pour reconnaître hautement les pierres apportées à la construction de l'édifice par des mains étrangères, sans chercher, comme on l'en accuse bien à tort, de vouloir les démarquer et se les approprier.

J'aurais pu paraître avoir accompli un travail personnel beaucoup plus considérable, en *arrangeant* le texte des auteurs cités dans cet ouvrage ; mais j'ai pensé qu'il était plus intéressant de transcrire fidèlement les passages principaux de leurs *Mémoires*. On ne m'accusera pas ainsi d'avoir altéré les textes en faveur de ma thèse.

Le lecteur n'y perdra rien ; au lieu de ma prose, il trouvera souvent celle d'illustres maîtres, qu'il sera bien aise de lire et de connaître.

Cette méthode lui offrira, en outre, l'avantage de posséder, dans ces deux volumes, une petite bibliothèque historique contenant les passages les plus saillants des *Mémoires* que l'on trouve si souvent cités dans la littérature scientifique, et, faut-il l'avouer, que l'on connaît trop peu. Disséminés dans des recueils scientifiques déjà anciens, dans certains volumes devenus très-rares aujourd'hui, dans les *Annales de Chimie et*

de Physique, etc. ; ils ne sont pas, en effet, toujours faciles à consulter, si l'on n'a pas sous la main ces grandes collections.

Je terminerai en disant de cet ouvrage, ce que Montaigne disait de ses *Essays* en les présentant au public : « *Ceci est un livre de bonne foy* ».

J'espère qu'après lecture faite, on sera de mon avis.

L'*Histoire de la Chimie* est divisée en quatre parties.

La première partie traite de l'*Histoire des grandes théories chimiques* (atomisme, unité de la matière, grandes lois chimiques, théorie des équivalents, etc.) ; la seconde comprend l'*Histoire des métalloïdes* et de *leurs principaux composés*.

Ces deux parties forment le premier volume.

Dans la troisième partie se trouve l'*Histoire des métaux* et *de leurs principaux composés*. Enfin l'*Histoire de la chimie organique* fait le sujet de la quatrième partie.

Ces deux dernières parties composent le deuxième volume de l'ouvrage.

C'est avec intention que je n'ai pas parlé des *substances albuminoïdes* ; ces corps appartenant à la chimie biologique, leur historique ne doit être traité, à mon avis, que dans une histoire spéciale de cette partie très intéressante de la chimie. Peut être un jour compléterai-je le présent ouvrage en y ajoutant l'*Histoire de la chimie biologique*.

Paris le 15 décembre 1890.

R. JAGNAUX.

INTRODUCTION

L'ALCHIMIE

« La chimie est née d'hier, dit M. Berthelot ; il y a cent ans à peine qu'elle a pris la forme d'une science moderne. Cependant les progrès rapides qu'elle a faite depuis ont concouru, plus peut-être que ceux d'aucune autre science, à transformer l'industrie et la civilisation matérielle, et à donner à la race humaine sa puissance chaque jour croissante sur la nature. C'est assez dire quel intérêt présente l'histoire des commencements de la chimie. Or ceux-ci ont un caractère tout spécial : la chimie n'est pas une science primitive, comme la géométrie ou l'astronomie ; elle s'est constituée sur les débris d'une formation scientifique antérieure ; formation demi-chimérique et demi-positive, fondée elle-même sur le trésor lentement amassé des découvertes pratiques de la métallurgie, de la médecine, de l'industrie et de l'économie domestique. Il s'agit de l'alchimie, qui prétendait à la fois enrichir ses adeptes en leur apprenant à fabriquer l'or et l'argent, les mettre à l'abri des maladies par la préparation de la panacée, enfin leur procurer le bonheur parfait en les identifiant avec l'âme du monde et l'esprit universel.

« L'histoire de l'alchimie est fort obscure. C'est une science sans racine apparente, qui se manifeste tout-à-coup au moment de la chute de l'empire romain et qui se développe pendant le moyen âge, au milieu des mystères et des symboles, sans sortir de l'état de doctrine inculte et persécutée : les savants et les philosophes s'y mêlent et s'y confondent avec les hallucinés, les charlatans et parfois même avec les scélérats. » (*Les Origines de l'alchimie*).

Période primitive. — *Les traditions mythiques.* — Les traditions les plus anciennes, celles qui avaient cours en Orient avant l'ère chrétienne, attribuent à l'alchimie une origine surnaturelle.

Dans le livre *Imouth* (c'est-à-dire dédié à *Imhotep*, dieu Egyptien) adressé à sa sœur Théosébie, Zosime le Panopolitain expose les origines de la chimie. « Les saintes Écritures rapportent qu'il y a un certain genre de démons ayant commerce avec les femmes. Hermès en a parlé dans ses livres sur la nature. Les anciennes et saintes Ecritures disent que certains anges, épris d'amour pour les femmes, descendirent sur la terre, leur enseignèrent les œuvres de la nature ;

et à cause de cela ils furent chassés du ciel et condamnés à un exil perpétuel. De ce commerce naquit la race des géants. Le livre dans lequel ils enseignaient les arts est appelé *Chêma* : de là le nom de *Chêma* appliqué à l'art par excellence. » Ce passage est cité par Georges le Syncelle, polygraphe grec du VIIIe siècle (1).

« Le passage de Zosime, dit M. Berthelot, est des plus caractéristiques. Sans en conclure, avec les adeptes du XVIIIe siècle, que l'alchimie était déjà connue avant le déluge, il est certain qu'il nous reporte aux imaginations qui avaient cours en Orient dans les premiers siècles de l'ère chrétienne. Isis, dans son discours à son fils Horus, autre ouvrage alchimiste des plus anciens, raconte également que la révélation lui fut faite par Amnaël, le premier des anges et des prophètes, comme récompense de son commerce avec lui. »

Voici l'épître d'Isis, reine d'Egypte et femme d'Osiris, sur l'art sacré, adressé à son fils, traduit par le D^r^ Hœfer :

« Tu as voulu, mon enfant, marcher contre Typhon, afin de combattre pour le royaume de ton père. Après ton départ, je me suis rendu à Hormanouthi, où l'on cultive mystérieusement l'art sacré de l'Egypte. Après y avoir séjourné quelque temps, je voulus me retirer, lorsque, au même instant, un des prophètes ou anges qui résident dans le premier firmament fixa sur moi ses regards. S'approchant de moi, il voulut entrer dans un commerce intime d'amour ; mais je ne me rendis pas à ses désirs. Alors je lui demandai le secret de faire de l'or et de l'argent.

A cela, il me répondit qu'il ne lui était pas permis de révéler cet immense mystère. Le lendemain, je vis venir vers moi le premier des anges et des prophètes, appelé Amnaël. Je renouvelai mes instances pour qu'il me découvrît le secret de faire de l'or et de l'argent. Il me montra alors un signe qu'il avait sur la tête et un vase sans vernis plein d'une eau brillante, qu'il portait dans ses mains ; mais il ne voulut pas me dire la vérité. Le jour suivant il revint, et tenta de satisfaire ses désirs ; mais je ne lui cédai pas davantage. Il insista de plus en plus ; je refusai de me livrer, jusqu'à ce qu'il m'eût révélé le signe qu'il avait sur la tête, et qu'il m'eût expliqué clairement et en détail la tradition du grand mystère. C'est alors qu'il me révéla le signe et qu'il m'expliqua les mystères ; mais, avant de parler, il me fit prononcer les serments suivants :

« Je jure par le ciel, par la terre, par la lumière et par les ténèbres ; je jure « par le feu, par l'air, par l'eau et par la terre ; je jure par la hauteur du ciel, « par la profondeur de la terre et par l'abime du Tartare ; je jure par Mercure « et par Anubis, par l'aboiement du dragon Kerkouroboros et du chien à trois « têtes, Cerbère, gardien de l'enfer ; je jure par le rocher de l'Achéron ; je jure « par les trois Parques, par les furies et par le glaive, de ne révéler à personne « aucune de ces paroles, si ce n'est à mon fils noble et chéri.

« Maintenant, toi, mon fils, va trouver l'agriculteur, et demande-lui quelle est la semence et quelle est la moisson. Tu apprendras de lui que celui qui sème du blé moissonne du blé, que celui qui sème de l'orge moissonne de l'orge. Ces choses, mon fils, te conduiront à l'idée de la création et de la génération, et rap-

(1) Berthelot. *Les Origines de l'alchimie.*

pelle-toi que l'homme engendre l'homme, que le lion engendre le lion, que le chien reproduit le chien ; c'est ainsi que l'or reproduit l'or ; et voilà tout le mystère. »

L'auteur de ce petit traité est complètement inconnu. Ol. Borrichius le fait vivre à l'époque d'Hermès Trismégiste (trois fois grand), ce roi d'Egypte fabuleux, qui a donné son nom à la *science hermétique*. Sous le nom de Toth, il paraît avoir personnifié la science du sacerdoce égyptien. Aussi bien est-ce dans les sanctuaires des grands temples de Thèbes et d'Héliopolis, et surtout dans celui de Phthâ, à Memphis, que les adeptes étaient initiés au grand œuvre.

Ce qui caractérise cette période primitive de l'alchimie chez les Sémites, c'est que la science alors enseignée sous la double forme de spéculations abstraites et de recherches expérimentales dans les sanctuaires de la vallée du Nil, était absolument impersonnelle.

D'après Galien « en Egypte tout ce qui était découvert dans les arts était soumis à l'approbation générale des savants ; alors on l'inscrivait, sans nom d'auteur, sur les colonnes que l'on conservait dans le sanctuaire. De là cette multitude d'ouvrages attribués à Hermès,» et l'assertion suivant laquelle celui-ci aurait écrit sur les sciences 36,525 volumes, dont l'antiquité classique ne fait cependant aucune mention. » (Cumenge et Fuchs : *L'or* dans l'*Encyclopédie chimique*).

Suivant M. Berthelot, Zosime écrivait dans le IIIe siècle de l'ère chrétienne. Les divinités égyptiennes, auxquelles la tradition fait remonter l'invention de l'alchimie ayant été rangées par la loi mosaïque, et plus tard, par la doctrine chrétienne, au nombre des anges maudits, l'alchimie, considérée comme leur œuvre, fut placée au premier rang des sciences occultes. Tertulien assimile les anges, qui ont abandonné Dieu pour les femmes et révélé les arts interdits au monde inexpérimenté, à leurs disciples, les mages, les astrologues et les mathématiciens. Il établit un parallèle entre l'expulsion de ceux-ci de Rome, et celle des anges du ciel.

« La proscription de ceux qui cultivaient les sciences, dit M. Berthelot, n'est pas seulement un vœu de Tertulien, elle était effective, et cela nous explique le soin avec lequel ils se cachaient eux-mêmes et dissimulaient leurs ouvrages sous le couvert des noms les plus autorisés. Elle nous reporte à des faits et à des analogies historiques non douteuses.

« La condamnation des mathématiciens, c'est-à-dire des astrologues, magiciens et autres sectateurs des sciences occultes, était de droit commun à Rome. Tacite nous apprend que sous le règne de Tibère on rendit un édit pour chasser d'Italie les magiciens et les mathématiciens ; l'un d'eux, Pituanius, fut mis à mort et précipité du haut d'un rocher. Sous Claude, sous Vitellius, nouveaux sénatus-consultes, atroces et inutiles, ajoute Tacite. En effet, dit-il, ailleurs, ce genre d'homme qui excite des espérances trompeuses est toujours proscrit et toujours recherché.

« L'exercice de la magie et même la connaissance de cet art étaient réputés criminels et prohibés à Rome, ainsi que nous l'apprend formellement Paul, jurisconsulte du temps des Antonins. Paul nous fait savoir qu'il était interdit de posséder des livres magiques. Lorsqu'on les découvrait, on les brûlait publique-

ment et on en déportait le possesseur ; si ce dernier était de basse condition, on le mettait à mort. Telle était la pratique constante du droit romain .....

« Dès la plus haute antiquité d'ailleurs, ceux qui s'occupent de l'extraction et du travail des métaux ont été réputés des enchanteurs et des magiciens. Sans doute ces transformations de la matière, qui atteignent au delà de la forme et font disparaître jusqu'à l'existence spécifique des corps, semblaient surpasser la mesure de la puissance humaine : c'était un empiètement sur la puissance divine.

« Voilà pourquoi l'invention des sciences occultes et même l'invention de toute science naturelle ont été attribuées par Zosime et par Tertulien aux anges maudits. Cette opinion n'a rien de surprenant dans leur bouche ; elle concorde avec le vieux mythe biblique de l'arbre du savoir, placé dans le Paradis terrestre, et dont le fruit a perdu l'humanité. En effet la loi scientifique est fatale et indifférente ; la connaissance de la nature et la puissance qui en résulte peuvent être tournées au mal comme au bien : la science des sucs des plantes est aussi bien celle des poisons qui tuent et des philtres qui troublent l'esprit, que celle des remèdes qui guérissent ; la science des métaux et de leurs alliages conduit à les falsifier, aussi bien qu'à les imiter et à les mettre en œuvre pour une fin industrielle. Leur possession, même légitime, corrompt l'homme.

« Aussi les esprits mystiques ont-ils toujours eu une certaine tendance à regarder la science, et surtout la science de la nature, comme sacrilège, parce qu'elle induit l'homme à rivaliser avec les dieux. La conception de la science détruit, en effet, celle du Dieu antique, agissant sur le monde par miracle et par volonté personnelle. »

Les origines égyptiennes. — Suivant certains auteurs, le mot *chimie* viendrait de *Chemi*, l'ancien nom de l'Egypte, que les Hébreux ont traduit par la terre de Cham. Cette étymologie est restée vraisemblable, à côté de celle qui tire le nom de chimie du grec *cheuô*, fondre, l'Egypte ayant toujours été regardée par les Grecs comme le berceau de la science alchimique.

Dioclétien ayant fait brûler en Egypte les livres d'alchimie, il nous reste fort peu de chose des ouvrages égyptiens sur l'art sacré. Suivant M. Berthelot, les plus anciens manuscrits grecs qui en font mention, et notamment les papyrus de Leyde, tirés d'un tombeau de Thèbes, ne remontent guère au-delà de la fin du IIIe siècle de notre ère.

Ils suffisent cependant pour montrer qu'il existait en Egypte une industrie déjà fort avancée et tout un ensemble de connaissances pratiques relatives à la préparation des médicaments, à la teinture des étoffes, à la métallurgie, à la fabrication des verres colorés et à celle des pierres précieuses artificielles.

Mais à côté de ces nombreux procédés techniques existait-il un ensemble de connaissances tenues secrètes au fond des temples, et qu'il était interdit de révéler ? Elles seraient sorties, en quelque sorte, comme le dit M. Berthelot, d'un long mystère vers le IIIe siècle de notre ère, en conservant toujours une expression mystique et symbolique qui en trahit l'origine. Zosime le Panopolitain, écrivain du IIIe siècle, fait le récit suivant, cité par Olympiodore, contemporain

de Théodose : « Ici est confirmé le livre de vérité : Zosime à Théosébie, salut. Tout le royaume d'Egypte est soutenu par ces arts psammurgiques. Il n'est permis qu'aux prêtres de s'y livrer. On les interprète d'après les stèles des anciens, et celui qui voudrait en révéler la connaissance serait puni, au même titre que les ouvriers qui frappent la monnaie royale, s'ils en fabriquaient secrètement pour eux-mêmes. Les ouvriers et ceux qui avaient la connaissance des procédés travaillaient seulement pour le compte des rois, dont ils augmentaient les trésors. Ils avaient leurs chefs particuliers, et ils exerçaient une grande tyrannie dans la préparation des métaux... C'était une loi chez les Egyptiens de ne rien publier à ce sujet. »

Il existait dans les temples d'Egypte, et particulièrement au Sérapéum de Memphis, retrouvé par Mariette, des sanctuaires réservés à la préparation des médicaments. La parenté étroite qui a toujours existé entre la préparation des médicaments et les études chimiques peut faire supposer qu'il y avait peut-être aussi là de véritables laboratoires. Les alchimistes, quoi qu'il en soit, considéraient le Sérapéum de Memphis comme leur plus vieux laboratoire. Jusqu'ici faute de documents, on ne peut faire remonter au-delà du IIe siècle de notre ère la filiation authentique de l'alchimie ; de nouvelles fouilles permettront, peut-être, de reculer un jour son ancienneté.

Les origines Chaldéennes. — Les théories alchimiques ne viennent pas exclusivement d'Egypte ; quelques-unes d'entre elles ont pour berceau la Chaldée et la Babylonie. A côté des observatoires qui existaient sûrement dans ces contrées depuis la plus haute antiquité, peut-être y avait-il aussi de véritables laboratoires. Il résulte de la dernière mission en Perse, dirigée par M. Dieulafoy, que l'art de la céramique et la fabrication des émaux étaient déjà si parfaits dans ces temps reculés, qu'ils n'ont jamais été dépassés même à notre époque.

« Les Chaldéens, dit M. Berthelot, c'est-à-dire les maîtres des sciences occultes, jouent un rôle important à Rome, dans l'histoire des premiers siècles de notre ère. Tacite en parle fréquemment ; toujours comme de personnages suspects associés aux mages, promoteurs d'espérances coupables. Il nous cite même un Pammenès, réputé dans l'art des Chaldéens et exilé pour ce motif. Nous retrouvons le même nom parmi les alchimistes. Ces Chaldéens venaient de la Syrie et de la Mésopotamie : c'étaient les représentants des religions orientales et des doctrines secrètes, cultivées dans les temples.

« En effet, les cultes de la Syrie et de l'Asie-Mineure étaient imprégnés de mythes babyloniens : dans les grandes villes de l'Euphrate, telles que Ctésiphon, héritière de Séleucie et de Babylone, il s'était formé une culture gréco-persane, culture dont nous rencontrons aussi le témoignage dans les alchimistes ....

« C'est probablement aux Babyloniens qu'il convient de remonter pour la parenté mystique et célèbre entre les métaux et les planètes. Je ne sais si l'on en trouverait une indication plus ancienne que celle de Pindare exprimant la relation de l'or avec le soleil. Cette relation, ainsi que l'influence des astres sur la production des métaux, se trouve exposée de la façon la plus nette dans le commentaire de Proclus sur le *Timée*. On y lit en effet : « L'or naturel et l'argent.

et chacun des métaux, comme des autres substances, sont engendrés dans la terre sous l'influence des divinités célestes et de leurs effluves. Le Soleil produit l'or ; la Lune, l'argent ; Saturne, le plomb ; et Mars, le fer. »

La conception de l'*œuf philosophique*, représentation mystique du grand œuvre et de la création de l'univers, est babylonienne aussi bien qu'égyptienne.

« Le vague des espérances illimitées qu'excitaient les études alchimiques ne s'étendait pas seulement à l'art de faire de l'or, mais aussi à l'art de guérir les maladies. Ce dernier art est invoqué par Ostanès le philosophe, l'un des plus vieux pseudonymes, appelé aussi le mage, c'est-à-dire le Chaldéen, et dont le nom est cité par Pline. Or, dans le livre alchimique qui porte son nom, l'eau divine guérit toutes les maladies. De là la conception de la panacée, de l'élixir de longue vie, du remède universel chez les Arabes, héritiers de la culture chaldéenne et persane » (Berthelot).

Les origines hébraïques. — Les Juifs jouèrent aussi un rôle important dans cette fusion des doctrines religieuses de l'Orient et de la Grèce. Les noms de Noé, de Moyse, d'Isaac, de Salomon, etc., sont souvent cités dans les manuscrits. Les alchimistes invoquent souvent l'autorité de Marie la Juive, initiée aux mystères de l'art sacré. Plusieurs traités lui sont attribués, ainsi que l'invention du bain-marie.

Suivant M. Berthelot, l'étude des manuscrits permet de déterminer l'époque de la fusion des vieilles croyances de l'Egypte avec celles de la Chaldée, et de fixer une date aux premiers écrivains alchimistes. Elle coïnciderait avec le moment où le christianisme, étendant ses conquêtes, vint mêler ses dogmes à ceux des antiques religions. Les premiers alchimistes sont tous des gnostiques. Synésius, Zosime, Olympiodore se servent indifféremment de l'image orientale du serpent enroulé, *Ouroboros*, et des symboles des cercles ou des constellations mystiques, telles que l'étoile à huit rayons. Apparaissent aussi, à cette époque, les femmes alchimistes, Théosébie, Marie la Juive, Cléopâtre la savante, qui rappellent les prophétesses gnostiques.

Période historique. — Les deux plus anciennes allusions que l'on puisse signaler comme ayant un rapport plus ou moins vague avec l'alchimie, sont l'une de Dioscoride, l'autre de Pline. « Quelques-uns rapportent, dit Dioscoride, que le mercure est une partie constituante des métaux. » — « Caligula, suivant Pline, fit calciner une quantité considérable d'orpiment pour en tirer de l'or ; il réussit, mais le rendement fut si minime que la quantité d'or obtenue ne paya pas les frais de l'opération. » Peut-être ne s'agit-il ici que d'une opération analogue à la coupellation, c'est-à-dire ayant pour but d'extraire l'or contenu dans certains sulfures naturels.

Les premiers auteurs alchimistes dont l'authenticité ne paraisse pas douteuse ne remontent guère au-delà du IIIe siècle de notre ère. Zosime le Panopolitain vivait à la fin du IIe siècle. Dans l'un de ses écrits, il donne la description d'instruments de chimie et de véritables appareils distillatoires qu'il dit avoir vus dans un ancien temple de Memphis. Un autre écrit du même auteur *sur la vertu*

et la composition des eaux, véritable songe d'un alchimiste, se termine ainsi : « Prends du sel, et arrose le soufre brillant, jaune ; lie-le, pour qu'il ait de la force, et fais intervenir la fleur d'airain, et fais de cela un acide, liquide, blanc. Fais la fleur d'airain graduellement. Dans tout cela, tu dompteras le cuivre blanc, tu le distilleras, et tu trouveras, après la troisième opération, un produit qui donne l'or. » Zosime a décrit aussi l'*eau divine*, c'est-à-dire le mercure, dans un style symbolique et plein d'emphase, qui servit ensuite de modèle à tous les alchimistes. « Le mystère que l'on cherche à découvrir est grand et divin ; car tout est de lui et par lui. Il y a deux natures et une seule substance. L'une entraîne et dompte l'autre. C'est là l'*eau-argent* (mercure), le principe androgyne, le principe toujours fugitif, constant dans ses propriétés, l'eau divine que tout le monde ignore, et dont la nature est inexplicable. Car ce n'est ni un métal, ni de l'eau toujours en mouvement, ni un corps, c'est le tout dans le tout ; il a une vie et un esprit ; il est saisissable. »

Au IIIe et au IVe siècle, les alchimistes devinrent de plus en plus nombreux, surtout dans l'école d'Alexandrie qui mêlait si étrangement les croyances des religions de l'Orient aux dogmes du christianisme. Mais les persécutions, qui signalèrent le déclin et la chute du paganisme, les obligeaient à cacher leurs noms sous des pseudonymes. Ainsi un ouvrage, qui a conservé une grande réputation jusqu'au moyen-âge, s'abrite sous le nom de Démocrite d'Abdère, philosophe qui vivait au Ve siècle avant notre ère.

Mais plus tard, les persécutions cessant, l'alchimie reparaît sous la forme du gnosticisme, alors si répandu dans l'Orient. Parmi les plus célèbres alchimistes du Ve siècle, il faut citer en première ligne Synésius et Olympiodore.

Synésius, mort en 415, évêque de Ptolémaïs en Cyrénaïque, était un philosophe néo-platonicien ; il a laissé des *Commentaires sur le livre de Démocrite*, écrits dans le jargon symbolique du gnosticisme.

Olympiodore, historien grec natif de Thèbes en Egypte, vivait au commencement du Ve siècle. On lui doit des *Commentaires sur l'art sacré, sur la pierre philosophale et sur les ouvrages de Zosime, d'Hermès, et d'autres philosophes*.

L'alchimie au moyen-âge. — « L'alchimie est la chimie du moyen-âge, comme l'art sacré était la chimie des philosophes de l'école d'Alexandrie, dit le Dr Hœfer.

« S'il est vrai que la science revêt la forme des périodes qu'elle traverse, rien ne saurait mieux nous dépeindre l'esprit du moyen-âge que l'alchimie.

« Parmi les études qui ont pour objet les phénomènes de la nature, la chimie est peut-être la plus riche en faits propres à exciter l'imagination. Les plus simples expériences, si elles demeurent incomprises, pourront paraître des merveilles. Lorsque vous mêlez ensemble du mercure et du soufre en poudre, vous voyez ces deux corps perdre leur couleur, et donner naissance à un produit nouveau, aussi noir que le plumage du corbeau. Et ce même produit, si vous venez à le chauffer, se changera, par la sublimation, en une substance d'un rouge magnifique (cinabre). Combien n'y a-t-il pas de ces substances qui, dans certaines conditions, présentent les nuances irisées des plumes du paon et de la peau du caméléon ?

« Or que devaient se dire, en présence de ces étranges phénomènes, les chi-

mistes du moyen-âge, ces hommes qui vivaient au milieu d'une société où chacun, avide du merveilleux, croyait à l'influence d'êtres invisibles, au pouvoir occulte des démons, bons ou mauvais? Sommés de s'expliquer, ils empruntèrent la plupart de leurs interprétations au spiritualisme des néoplatoniciens. Les doctrines alchimiques sont aussi inhérentes à l'esprit de l'époque qui les a vues naître, que la science d'aujourd'hui est inséparable des préoccupations du présent.

« Nous ne reviendrons pas sur les théories de la pierre philosophale, de l'élixir universel, de la transmutation des métaux, doctrines que les alchimistes ont empruntées aux disciples de l'art sacré.

« En parcourant l'histoire, depuis le XIe jusqu'au XVIe siècle, on est d'abord frappé de la stérilité de la science, telle que nous la comprenons aujourd'hui. On dirait une période de léthargie. Ce n'était, en effet, qu'une mort apparente, et, en examinant, les choses de plus près, on en découvre la raison. Non, l'esprit humain n'a jamais de repos. Perceptible et immortel, il observe, il s'instruit en tout lieu et en tout temps. Mais, à l'époque dont nous parlons, les chimistes avaient de bons motifs pour ne pas exposer en public le résultat de leurs expériences : ils payaient leur audace par la privation de la liberté, et souvent de la vie. Aujourd'hui, tout au rebours de l'ancien temps, une découverte vaut des honneurs et des récompenses. S'il y a donc quelque chose qui doive nous étonner, ce n'est pas le peu de progrès de la science au moyen âge, c'est que la science ne fasse pas plus de progrès au siècle où nous sommes.

« Ce qui caractérise au plus haut degré l'alchimiste, c'est la patience. Il ne se laissait jamais rebuter par des insuccès. L'opérateur, qu'une mort prématurée avait enlevé à ses travaux, laissait souvent une expérience commencée en héritage à son fils, et il n'était pas rare de voir celui-ci léguer, dans son testament, le secret de l'expérience inachevée dont il avait hérité de son père. Les expériences d'alchimie étaient ainsi transmises de père en fils, comme des biens inaliénables. Qu'on se garde bien de sourire : il y a dans cette indomptable obstination quelque chose qui tient de l'inspiration et qui remplace le génie.

« Le temps, voilà le grand secret de la nature, et c'est ce que les alchimistes n'ignoraient pas. Le temps est tout pour nous, il n'est rien pour la nature. Bien des produits, que le chimiste est incapable d'imiter dans son laboratoire, sont engendrés avec profusion par les agents naturels, dont l'action se prolonge pendant des siècles qui ne se comptent point. Si les alchimistes étaient, dans leurs expériences, partis de meilleurs principes, ils seraient probablement arrivés à des résultats prodigieux. »

Les Arabes, héritiers de la science des Grecs, cultivèrent l'alchimie avec passion ; pour eux, elle consistait dans l'art de transmuter les métaux, de faire de l'or, et de trouver la panacée universelle. Le plus célèbre des alchimistes arabes est Géber, sur la vie duquel on a peu de renseignements ; il vivait, dit-on, vers le milieu du VIIIe siècle. Il croyait à la transmutation des métaux, mais seulement après un retour préalable de ces métaux aux principes premiers qui les composent et qui sont, d'après lui, le mercure, le soufre et l'arsenic. Mais il faut remarquer que ces noms désignent plutôt des éléments hypothétiques que les corps qu'ils représentent pour nous.

Qu'est-ce que la richesse sans la santé, sans une longue existence, sans une jeunesse interminable ? Il fallait donc, en même temps que la *pierre philosophale*, chercher l'*élixir philosophal* ou *panacée universelle*, destiné à prolonger la vie au-delà du terme ordinaire pour permettre à l'homme de jouir de ses richesses, Cet élixir, pour Géber, est une teinture d'or. Enfin, le bonheur parfait n'existant pas sur terre, l'adepte doit s'identifier avec l'âme du monde, d'où une troisième recherche, celle de l'*esprit universel*, qui donnera la participation à la vie supérieure et au bonheur parfait.

Pierre philosophale, *élixir philosophal*, *esprit universel*, tels sont les trois mythes que les alchimistes rechercheront avec une ardeur et une foi dignes d'un meilleur sort.

« Les connaissances chimiques dont les Arabes étaient en possession depuis longtemps, dit Dumas, ne pénétrèrent en Europe que vers le XIIIe siècle. Elles y vinrent à la suite du mouvement produit par les croisades, et c'est là un des nombreux services qu'elles ont rendus à la civilisation. On l'a déjà remarqué, d'ailleurs, tous les grands mouvements de guerre, mêlant des peuples qui s'ignoraient et les obligeant à une étreinte passagère, mais étroite, ont toujours été l'un des moyens les plus efficaces pour la transmission et la diffusion des lumières propres à chacun d'eux. C'est ainsi que la conquête de la Hollande pendant notre révolution nous a dotés des arts chimiques dont cette contrée se réservait le monopole. La chimie nous est donc arrivée par le moyen des croisés, et sous sa forme alchimique, telle que les Arabes la leur avaient apprise, telle que l'avait perfectionnée l'esprit ardent de ces peuples, qui avaient vu dans les préparations de la chimie une source féconde d'utiles médicaments dont l'efficacité était inconnue à Géber. Un certain vernis de magie, qui doit être attribué sans doute à l'origine orientale de la chimie parmi nous, semble inséparable du souvenir de nos premiers chimistes. Il s'est tellement associé à leur renommée et à leur mémoire, qu'il suffit de citer leurs noms pour en rappeler l'idée. »

A cette époque appartiennent Roger Bacon, Albert de Bollstadt ou Albert-le-Grand, Arnault de Villeneuve, Raymond Lulle, Riplée, Nicolas Flamel, etc.

Période moderne. — L'alchimie régna longtemps en maîtresse, mais bientôt quelques esprits indépendants s'élevèrent contre elle, et, au XVIe siècle, Paracelse, Agricola et Palissy comptèrent parmi ses adversaires les plus redoutables. Ne faisant appel qu'à l'expérience, ils peuvent être regardés comme les précurseurs de Lavoisier. « A partir de Paracelse, dit Dumas, commence une ère nouvelle pour la chimie ; car, en lui ouvrant un enseignement public, il en a assuré la perpétuité. Nous voyons après lui les chimistes se succéder régulièrement et se diviser en trois branches : les philosophalistes ou alchimistes, les médico-chimistes, et les hommes d'expérience et de bonne foi. » A côté des alchimistes de bonne foi, existait une foule d'adeptes qui ne cherchaient qu'à faire des dupes. Palissy crut de son devoir de stigmatiser les fourbes et de venir en aide à la faiblesse des hommes simples et crédules. Il montra que la recherche du *grand-œuvre* reposait avant tout sur un principe honteux d'avarice

et de paresse. Il dévoila les supercheries des alchimistes jongleurs, et blâma les hommes qui ne cherchaient dans la science que l'occasion de s'enrichir et qui se disaient philosophes, « c'est-à-dire amateurs de sapience », en faisant preuve de cupidité et de mauvaise foi. « Je m'esmerveille, dit-il, comment un tas de faux-monnoyeurs, lesquels ne s'estudient qu'à tromperies et malices, n'ont honte de se mettre au rang des philosophes. » Palissy chercha ensuite à prouver, par le raisonnement, que la génération des métaux est un des secrets que Dieu s'est réservés à lui-même « comme de donner aux plantes le croistre, la saveur et la couleur » ; et, qu'enfin, la découverte de la transmutation fût-elle possible, entraînerait les plus funestes conséquences en arrachant les hommes « au cultivement de la terre, à l'industrie, à l'étude et aux arts. »

Agricola, auteur du premier ouvrage de métallurgie que l'on connaisse, fut alchimiste dans sa jeunesse; mais il renonça plus tard à ses premières idées et se montra ensuite plein de sens et de justesse.

A partir de cette époque, le nombre des alchimistes diminua peu à peu, tandis que les chimistes expérimentateurs, qui formaient au moyen-âge une bien faible minorité, virent grossir leurs rangs. Cependant, les chimériques tentatives du grand-œuvre continuèrent à être pratiquées jusqu'au XVIIIe siècle par quelques adeptes fervents et aussi par beaucoup d'escrocs. Denis Zachaire nous apprend que les alchimistes fourmillaient à Paris sous le règne de François Ier. « Paris, dit-il, est la ville aujourd'hui la plus fréquentée de divers opérateurs en cette science que aultre qui soit en Europe. J'y fuz ung mois durant presque incogneu de tous. Mais, après que j'eus commencé à fréquenter les artisans, comme orfebvres, fondeurs, vitriers, faiseurs de fourneaulx et divers autres, il ne fust pas un moys passé que je n'eusse la connaissance à plus de cent opérateurs. Les ungs travailloyent aux teintures des métaux par projection ; les aultres par cimentation, les aultres par dissolution, les aultres par conjonction de l'essence, les aultres par longues décoctions, les aultres travailloient à l'extraction du mercure des métaux, les aultres à la fixation d'iceulx. De sorte qu'il ne se passait pas, mesmement les festes et dimanches, que ne nous assemblissions ou au logis de quelqu'ung (et fort souvent au mien) ou à Nostre Dame la Grande, qui est l'église la plus fréquentée de Paris, pour parlementer des besoignes qui s'estoyent passés aux jours précédents. »

Mais le XVIIe siècle continua l'œuvre commencée au siècle précédent. Alors surgirent Galilée, François Bacon, Descartes et Boyle, qui dirigèrent l'impulsion nouvelle donnée à la science. Ce n'est plus dans les écrits d'Aristote qu'il faudra aller chercher la vérité, mais bien dans le livre de la nature. La méthode expérimentale, déjà vantée par B. Palissy, est enfin créée; dorénavant elle servira de fil d'Ariane à toutes les sciences. « La chimie vulgaire, dit Boyle, n'est que de la routine; c'est une espèce de recueil d'expériences sans lien, sans ordre philosophique, et qui ne repose sur aucun principe solide. Pour construire l'édifice de la science, nous avons besoin de deux instruments, l'intelligence et l'expérience. »

Pendant ce temps, l'alchimie allumait ses derniers feux et faisait des prodiges. En 1616, Gaspard Harbach, alchimiste particulier du roi de Danemarck,

Christian IV, fabriqua pour ce dernier de l'or avec lequel on frappa des médailles portant pour exergue : « *Vide mira Domini, 1647* » et au-dessous, le signe symbolique du mercure.

A Prague, en 1648, le comte de Rütz, directeur des mines de l'empire, transforma, sous les yeux de l'empereur Ferdinand III, au moyen d'une *poudre de projection* lui venant d'un ami, six marcs (trois livres) de mercure en cinq marcs d'or. On en frappa plusieurs médailles.

L'empereur Rodolphe II refit, avec la même poudre et sur du plomb, une expérience qui réussit parfaitement. La médaille qu'il fit frapper à cette occasion porte l'inscription suivante :

« *Aura progenies plumbo prognata parente.* »

Le général suédois Paykhül fit, en 1706, avec du plomb et une poudre spéciale, pour le roi Charles XII, une masse d'or qui servit à frapper 147 ducats ; la médaille commémorative portait :

« *Hoc aurum arte chimica conflavit.* »

Au XVIIIe siècle, le landgrave Ernest-Louis de Hesse-Darmstadt fabriqua lui-même de l'or et de l'argent avec deux *poudres de projection* que lui avait données un inconnu.

Quelques écrivains sérieux se sont demandés, devant ces preuves historiques, si véritablement les alchimistes étaient arrivés, par un moyen inconnu aujourd'hui, à faire de l'or. Pour répondre à cette question, il suffit de lire le curieux mémoire présenté en 1722 à l'Académie des sciences de Paris par Geoffroy l'aîné, sous ce titre : *Des supercheries concernant la pierre philosophale*, que nous reproduisons ici :

« Il serait à souhaiter que l'art de tromper fût parfaitement ignoré des hommes dans toutes sortes de professions. Mais, puisque l'avidité insatiable du gain engage une partie des hommes à mettre cet art en pratique d'une infinité de manières différentes, il est de la prudence de chercher à connaître ces sortes de fraudes pour s'en garantir.

« Dans la chimie, la pierre philosophale ouvre un très vaste champ à l'imposture.

« L'idée des richesses immenses qu'on nous promet, par le moyen de cette pierre, frappe vivement l'imagination des hommes. Comme, d'ailleurs, on croit facilement ce qu'on souhaite, le désir de posséder cette pierre porte bientôt l'esprit à en croire la possibilité.

« Dans cette disposition, où se trouve la plupart des esprits au sujet de cette pierre, s'il survient quelqu'un qui assure avoir fait cette fameuse opération, ou quelque autre préparation qui y conduise, qui parle d'un ton imposant et avec quelque apparence de raison, et qui appuie ses raisonnements de quelques expériences, on l'écoute favorablement, on ajoute foi à ses discours, on se laisse surprendre par ses prestiges ou par des expériences tout à fait séduisantes que la chimie lui fournit abondamment ; enfin, ce qui est plus surprenant, on s'aveugle assez pour se ruiner, en avançant des sommes considérables à ces

sortes d'imposteurs, qui, sous différents prétextes, nous demandent de l'argent, dont ils disent avoir besoin, dans le temps même qu'ils se vantent de posséder une source de trésors inépuisable.

« Quoiqu'il y ait quelque inconvénient à mettre au jour les tromperies dont se servent ces imposteurs, parce que quelques personnes pourraient en abuser, il y en a cependant beaucoup plus à ne les pas faire connaître, puisqu'en les découvrant on empêche un très grand nombre de gens de se laisser séduire par leurs tours d'adresse.

« C'est donc dans la vue d'empêcher le public de se laisser abuser par ces prétendus philosophes-chimistes, que je rapporte ici les principaux moyens de tromper qu'ils ont coutume d'employer et qui sont venus à ma connaissance.

« Comme leur principale intention est pour l'ordinaire de faire trouver de l'or ou de l'argent en la place des matières minérales qu'ils prétendent transmuer, ils se servent souvent de creusets ou de coupelles doublées, ou dont ils ont garni le fonds de chaux d'or et d'argent ; ils recouvrent ce fonds avec une pâte faite de poudre de creuset incorporé avec de l'eau gommée ou un peu de cire ; ce qu'ils accommodent de manière que cela paraît le véritable fonds du creuset ou de la coupelle.

« D'autres fois ils font un trou dans un charbon où ils coulent de la poudre d'or ou d'argent qu'ils referment avec de la cire, ou bien ils imbibent des charbons avec des dissolutions de ces métaux et ils les font mettre en poudre pour projeter sur les matières qu'ils doivent transmuer.

« Ils se servent de baguettes ou de petits morceaux de bois creusés à leur extrémité, dont le trou est rempli de limaille d'or ou d'argent, et qui est rebouché avec de la sciure fine du même bois. Ils remuent les matières fondues avec la baguette, qui, en se brûlant, laisse dans le creuset le métal fin qu'elle contenait.

« Ils mêlent d'une infinité de manières différentes l'or et l'argent dans les matières sur lesquelles ils travaillent : car une petite quantité d'or ou d'argent ne paraît point dans une grande quantité de mercure, de régule d'antimoine, de plomb, de cuivre ou de quelque autre métal.

« On mêle très aisément l'or et l'argent en chaux dans les chaux de plomb, d'antimoine et de mercure.

« On peut enfermer dans du plomb des grenailles ou des lingots d'or et d'argent. On blanchit l'or avec le vif-argent et on le fait passer pour de l'étain ou de l'argent. On donne ensuite pour transmutation l'or et l'argent qu'on retire de ces matières.

« Il faut prendre garde à tout ce qui ce passe par les mains de ces sortes de gens ; car souvent les eaux fortes ou les eaux régales qu'ils emploient sont déjà chargées de dissolutions d'or et d'argent. Les papiers dont ils enveloppent leurs matières sont quelquefois pénétrés de chaux de ces métaux. L'écriture ou les taches qui paraissent dessus peuvent être faites avec les teintures de ces métaux. Les cartes dont ils se servent peuvent cacher de ces chaux métalliques dans leur épaisseur. On a vu le verre même, sortant des verreries, chargé de quelques portion d'or qu'ils y avaient glissé adroitement pendant qu'il était encore en fonte dans le fourneau.

« Quelques-uns en ont imposé avec des clous moitié fer et moitié or, ou moitié argent. Ils font accroire qu'ils ont fait une véritable transmutation de la moitié de ces clous, en les trempant à demi dans une prétendue teinture. Rien n'est d'abord plus séduisant, ce n'est pourtant qu'un tour d'adresse. Ces clous qui paraissaient tout de fer, étaient néanmoins de deux pièces, une de fer et une d'or ou d'argent soudées au bout l'une de l'autre très proprement et recouvertes d'une couleur de fer qui disparaissait en la trempant dans leur liqueur. Tel était le clou moitié or et moitié fer, qu'on a vu autrefois dans le cabinet de M. le Grand-Duc de Toscane. Tels sont ceux que je présente aujourd'hui à la Compagnie, moitié argent et moitié fer. Tel était le couteau qu'un moine présenta autrefois à la reine Elisabeth en Angleterre dans les premières années de son règne, dont l'extrémité de la lame était d'or, aussi bien que ceux qu'un fameux charlatan répandit il y a quelques années en Provence, dont la lame était moitié argent et moitié fer. Il est vrai qu'on ajoute que celui-ci faisait cette opération sur des couteaux qu'on lui donnait et qu'il rendait au bout de quelque temps avec l'extrémité de la lame convertie en argent. Mais il y a lieu de penser que ce changement ne se faisait qu'en coupant le bout de la lame, et y soudant proprement un bout d'argent tout semblable.

« On a vu pareillement des pièces de monnaies ou des médailles moitié or et moitié argent. Ces pièces, disait-on, avaient été premièrement entièrement d'argent : mais en les trempant à demi dans une teinture philosophale, ou dans l'élixir des philosophes, cette moitié qui avait été trempée, s'était transmuée en or fin sans que la forme extérieure de la médaille ni ses caractères eussent été altérés considérablement.

« Je dis que cette médaille n'a jamais été toute d'argent, du moins cette partie qui est or, que ce sont deux portions de médailles, l'une d'or et l'autre d'argent, soudées très proprement, de manière que les figures et les caractères se rapportent fort exactement ; ce qui n'est pas bien difficile. Voici de quelle manière cela se fait, ou plutôt voici de quelle manière je jouerais ce jeu, si je voulais en imposer.

« Il faut avoir plusieurs médailles d'argent semblables, un peu grossièrement frappées, et même un peu usées : on en modèlera quelques-unes en sable, qu'on jetera en or ; il n'est pas même nécessaire qu'elles soient modelées dans un sable trop fin.

« Pour lors on coupera proprement une portion d'une des médailles d'argent, et une pareille portion d'une des médailles d'or. Après les avoir appropriées avec la lime, on fondera exactement la partie d'or avec la partie d'argent, prenant soin de les bien ajuster, en sorte que les caractères et figures se rapportent autant qu'il sera possible, et s'il y a quelque petit défaut, on le réparera avec le burin.

« La portion de la médaille qui se trouve en or, ayant été jetée en sable, paraît un peu grenue et plus grossière que la portion de la même médaille qui est en argent, et qui a été frappée, mais on donne ce défaut comme un effet, ou comme une preuve de la transmutation, parce qu'une certaine quantité d'argent occupant un plus grand volume qu'une pareille quantité d'or, le volume de l'ar-

gent se retire un peu en se changeant en or, et laisse des pores ou des espaces qui forment le grenu. Outre cela on a soin de tenir la partie qui est en or un peu plus mince que l'argent pour garder la vraisemblance, et ne mettre qu'autant d'or à peu près qu'il y avait d'argent.

« Outre cette première médaille, on en préparera une seconde de cette façon.

« On prend une médaille d'argent dont on émincie une moitié, en la limant dessus et dessous, sans toucher à l'autre, de sorte que la moitié de la médaille soit conservée entière, et qu'il ne reste de l'autre moitié qu'une lame mince de l'épaisseur environ d'une carte à jouer. On a une pareille médaille en or qu'on coupe en deux, et dont on prend la portion dont on a besoin, on la scie en deux dans son épaisseur, et l'on ajuste ces deux lames d'or de manière qu'elles recouvrent la partie émincie de la médaille d'argent, en observant que les figures et les caractères se rapportent, par ce moyen on a une médaille entière moitié argent et moitié or, dont la portion est fourrée d'argent.

« On présente cette médaille comme un exemple d'un argent qui n'est pas totalement transmué en or, pour n'avoir pas trempé assez longtemps dans l'élixir.

« On prépare enfin une troisième médaille d'argent dont on dore superficiellement la moitié dessus et dessous avec l'amalgame de mercure et d'or : et l'on fait passer cette médaille pour un argent qui n'a trempé que très peu de temps dans l'élixir.

« Lorsqu'on veut jouer ce jeu, on blanchit l'or de ces trois médailles avec un peu de mercure, en sorte qu'elles paraissent entièrement d'argent. Pour tromper encore mieux, celui qui se mêle de ce métier, et qui doit savoir bien escamoter, présente trois autres médailles d'argent toutes semblables et sans aucune préparation, et les laisse examiner à la compagnie qu'il veut tromper. En les reprenant, il leur substitue, sans qu'on en aperçoive, les médailles préparées ; il les dispose dans des verres, dans lesquels il verse suffisante quantité de son précieux élixir à la hauteur qui lui convient, il en retire ensuite ses médailles dans des temps marqués. Il les jette dans le feu, il les y laisse assez de temps pour exhaler le mercure qui blanchissait l'or. Enfin il retire du feu ces médailles qui paraissent moitié argent et moitié or, avec cette différence qu'en coupant une petite portion de chacune dans la partie qui paraît or, l'une n'est dorée qu'à la surface, l'autre est d'or à l'extérieur et d'argent dans le cœur, et la troisième est d'or dans toute sa substance.

« La chimie fournit encore à ces prétendus philosophes-chimistes des moyens plus subtiles pour tromper.

« Telle est une circonstance particulière que l'on raconte de l'or de l'une de ces prétendues médailles transmuées, qui est que cet or ne pesait guère plus qu'un égal volume d'argent, et que le grain de cet or était fort gros, peu serré et rempli de beaucoup de pores. Si cela est vrai dans toutes ces circonstances, comme on l'assure, c'est encore une nouvelle imposture qu'il n'est pas impossible d'imiter. On peut introduire dans l'or une matière beaucoup plus légère que ce métal, qui n'en altérera point la couleur, et qui n'abandonnera l'or ni dans le départ ni dans la coupelle. Cette matière beaucoup moins compacte, rendra son grain moins serré et sous un même volume; sa pesanteur beaucoup moindre, selon la quantité qu'on y en aura introduite.

« Passons à d'autres expériences imposentes. Le mercure chargé d'un peu de zinc, et passé sur le cuivre rouge, lui laisse une belle couleur d'or. Quelques préparations d'arsenic blanchissent le cuivre, et lui donnent la couleur de l'argent. Les prétendus philosophes produisent ces préparations comme des acheminements à des teintures qu'ils promettent de perfectionner.

« On fait bouillir le mercure avec le vert-de-gris, et il paraît que le mercure se fixe en partie ; ce qui n'est en effet qu'un amalgame du mercure avec le cuivre qui était contenu dans le verdet, ils donnent cette opération comme une véritable fixation du mercure.

« Tout le monde sait présentement la manière de changer les clous de cinabre en argent. Cet artifice est décrit dans plusieurs livres de chimie, c'est pourquoi je ne le répète point ici.

« On donne encore le procédé suivant comme une transmutation de cuivre en argent. On a une boîte ronde comme une boîte à savonnette, composée de deux calottes de cuivre rouge qui se joignent et ferment très juste. On remplit le bas de la boîte d'une poudre préparée pour cela : après avoir fermé la boîte et lutté les jointures, on la place dans un fourneau avec un feu modéré, suffisant pour rougir le fond de la boîte, mais non pas assez fort pour la fondre. On la laisse quelque temps dans cet état, après quoi on laisse éteindre le feu et on ouvre la boîte. On trouve la partie supérieure de la boîte convertie en partie en argent. La poudre dont on se sert en cette occasion est la chaux d'argent précipitée par le sel marin, ou autrement la lune cornée, qu'on étend avec quelque intermède convenable,

« Dans cette opération, la lune cornée, qui est le mélange de l'argent et de l'acide du sel marin, s'élève facilement au feu, et elle se sublime au haut de la boîte de cuivre. Mais, comme l'acide du sel marin s'unit avec les métaux et les pénètre très intimement, et comme il a, d'ailleurs, plus de rapport avec le cuivre qu'avec l'argent, à mesure qu'il pénètre le cuivre, au travers des pores duquel il s'exhale, il en ronge quelques parcelles qu'il emporte avec lui dans l'air, il dépose en leur place les particules d'argent qu'il avait enlevées, et il compose ainsi un nouveau dessus de boîte, partie argent et partie cuivre.

« Quelques chimistes ont avancé qu'il était plus facile de faire de l'or que de le décomposer, c'est ce qui a engagé quelques-uns de nos prétendus philosophes de donner certaines opérations pour de vraies destructions d'or.

« Ils nous proposent des dissolvants, qui, digérés avec l'or, en tirent la teinture et laissent une portion de l'or qu'ils disent désanimé ou dépouillé de son soufre ou de sa teinture, parce qu'en le fondant, il est blanc ou d'un jaune pâle et fort aigre. Tel est, par exemple, l'esprit de nitre bezoardique. Mais cette prétendue décomposition de l'or n'est qu'une illusion. Ce dissolvant est quelquefois chargé d'une assez grande quantité de parties régulières d'antimoine qu'il a enlevées avec lui dans la distillation. Lorsqu'on le fait digérer sur l'or, il dissout bien à la vérité quelque portion d'or, parce que c'est une eau régale qui n'est pas assez chargée d'antimoine pour ne plus mordre sur l'or. De là vient la couleur jaune que ce dissolvant prend dans cette digestion. Il dépose ainsi dans les pores de l'or qui reste sans être dissous quelque petite portion de régule

qu'il tenait en dissolution, ce qui rend cet or pâle ou même blanc quand on vient à le refondre, selon la quantité des parties antimoniales qui s'y seront mêlées. Mais cet or que cet esprit tient en dissolution n'est nullement décomposé, comme il est aisé de s'en assurer par la précipitation.

« Il n'y a pas longtemps qu'on proposa à M. l'abbé Bignon une autre prétendue destruction de l'or, ou une manière de réduire ce métal en une simple terre, qu'on ne peut plus refondre en or. Pour cela on faisait fondre l'or dans un creuset avec environ trente fois autant d'une poudre préparée. Le tout étant bien fondu, on tirait la matière du feu qu'on laissait refroidir en masse saline. On la laissait résoudre en liqueur à l'humidité de la cave, et l'on passait ensuite cette liqueur par le papier gris sur lequel il restait une poudre noire environ du poids de l'or qui avait été employé. Cette poudre, mise à toute épreuve, ne donnait plus aucun indice d'or, d'où on concluait que l'or était décomposé et réduit en sa terre première.

« Nous fûmes chargés, M. de Réaumur, M. Lémery et moi, d'examiner cette opération, et nous jugeâmes que ce n'était pas assez d'observer cette terre fixe, qu'il fallait encore faire attention à la liqueur passée par le filtre, où il y avait toute apparence qu'on trouverait l'or, supposé que la poudre dont on s'était servi pour intermède n'en eut pas enlevé une partie pendant la fonte.

« Mais, ayant bientôt après examiné la poudre dont on se servait pour cette opération, nous trouvâmes que c'était un composé de crème de tartre, de soufre et d'un peu de salpêtre.

« Nous ne doutâmes plus pour lors que l'or ne fût passé dans la liqueur, car ces matières détonées et fondues ensemble forment une espèce d'*hépar sulphuris*, dans lequel l'or et les autres métaux sont facilement dissous, de manière que lorsqu'on laisse résoudre à l'air humide cet *hepar sulphuris* chargé d'or, il se résout en liqueur rougeâtre, avec laquelle l'or reste entièrement uni, et il passe avec ce même or au travers du papier gris. La terre fixe qui reste sur le filtre est la cendre que laisse la crème de tartre après sa calcination et qu'on nous voulait donner pour un or désanimé ou décomposé.

« C'est avec ces artifices ou de semblables que tant de gens ont été trompés.

« Il y a même toute apparence que ces fameuses histoires de la transmutation des métaux en or ou en argent par le moyen de la poudre de projection ou des élixirs philosophiques n'étaient rien autre chose que l'effet de quelques supercheries semblables ; d'autant plus que ces prétendus philosophes n'en laissent jamais voir qu'une ou deux épreuves, après lesquelles ils disparaissent : ou bien les procédés pour faire leur poudre ou leur teinture, après avoir réussi dans quelques occasions, ont cessé d'avoir leur effet, soit parce que les vaisseaux qu'on avait garnis d'or secrètement ont été tous employés, ou parce que les matières qui avaient été chargées d'or ont été consommées.

« Ce qui peut en imposer le plus dans les histoires que l'on raconte de ces prétendus philosophes, c'est le désintéressement qu'ils marquent dans quelques occasions où ils abandonnent le profit de ces transmutations, et l'honneur même qu'ils pourraient en retirer. Mais ce faux désintéressement est une des plus grandes supercheries, car il sert à répandre et à entretenir l'opinion de la pos-

sibilité de la pierre philosophale, qui leur donne moyen par la suite d'exercer d'autant mieux leurs supercheries, et de se dédommager amplement de leurs avances. »

Il ne nous reste plus maintenant qu'à emprunter l'histoire du dernier alchimiste dont fasse mention les annales du *Grand-Œuvre*, à l'ouvrage de M. Louis Figuier intitulé l'*Alchimie et les Alchimistes* :

« Dévoiler les fraudes des alchimistes, c'était, sans aucun doute, un moyen excellent de prouver à tous l'inanité de leur prétendue science. Ce fut là, en effet, le coup le plus sûr porté à une science qui commençait d'ailleurs à décourager ses défenseurs par la longue série de déceptions qu'elle avait infligée à leurs espérances. Un évènement arrivé en Angleterre, contribua encore à ouvrir les yeux du public et à démontrer la réalité des accusations portées contre les adeptes. En 1783, le chimiste James Price, qui avait plusieurs fois exécuté avec succès des transmutations publiques, soumis par les membres de la *Société royale* de Londres à une surveillance plus sévère, et pressé de manière à ne pouvoir tromper les assistants, s'empoisonna sous les yeux même des personnes convoquées pour être témoins de ses prodiges. Ce fait produisit à cette époque beaucoup d'impression en Angleterre ; nous en rappellerons les principaux détails.

« James Price, homme riche et savant, était médecin à Guilford. Il s'occupait de chimie, et son nom est resté attaché, dans cette science, à quelques travaux intéressants. Il eut le travers de se jeter dans les folies alchimiques, et s'imagina, en 1781, avoir réussi à composer une poudre propre à changer en or le mercure et l'argent. Mais cette poudre avait de si faibles vertus, le profit qu'on pouvait en retirer était si médiocre, et les expériences si pénibles, qu'il hésita pendant deux ans à rendre publique sa prétendue découverte. Il se décida néanmoins à la confier à quelques amis. Le P. Amlerson, naturaliste zélé et chimiste habile, les frères Russel, conseillers à Guilford, et le capitaine Grose, connu par quelques écrits sur l'antiquité, furent ses premiers confidents.

« A mesure que le bruit de ses opérations se répandait au dehors, Price s'enhardissait davantage, et il finit par acquérir une confiance en lui-même qui lui avait manqué jusque-là. De l'art de se tromper soi-même à l'art de tromper les autres, il n'y a qu'un pas. En 1782, Price montrait à qui voulait les voir deux poudres rouge et blanche avec lesquelles il transmuait à volonté les métaux vils en argent ou en or. Il exécuta plusieurs transmutations publiques, et pour répondre d'une manière péremptoire aux objections qu'elles avaient provoquées, il institua une série d'expériences qui furent exécutées à Guilford dans son laboratoire, en présence d'un grand nombre de personnes distinguées de cette ville. Ces expériences, qui durèrent deux mois, consistèrent surtout à agir sur le mercure ou sur ses amalgames, au moyen de ses deux poudres. L'opérateur transmuait à volonté ce métal en argent ou en or. Il faisait souvent usage d'huile de naphte pour ajouter au mercure, qui devenait mat et épais par son mélange avec ce liquide. Le borax et le charbon de bois jouaient aussi un rôle comme ingrédients dans les opérations. Les expériences ne donnaient en général que de petites quantités de métaux précieux ; mais, dans la neuvième séance, qui eut

lieu le 30 mai 1782, et dans laquelle on laissa le chimiste opérer seul, on obtint, avec soixante onces de mercure, un lingot d'argent pesant deux onces et demie. La quantité de poudre philosophale employée fut de douze grains. Le lingot d'argent provenant de cette expérience fut offert en présent au roi d'Angleterre, George III.

« Pour donner toute publicité à ces expériences, James Price en fit imprimer, à Londres, les procès-verbaux détaillés sous le titre de *Relation de quelques expériences sur le mercure, l'or et l'argent*. Ces procès-verbaux portent la signature des principaux témoins des expériences : outre les noms de Russel, Amlerson et Grose, on y remarque ceux de lord Onslow, lord King, lord Palmerston, les chevaliers Gartwaide, Robert Parker, Manning, Polle, le docteur Spence, le capitaine Hausten, les lieutenants Grose et Hollamby, les sieurs Philippe Clarke, Philippe Norton, Fulham, Robinson, Godschall, Gregory et Smith, noms aujourd'hui inconnus.

« Cependant James Price était membre de la *Société royale* des sciences de Londres. Comme les croyances alchimiques avaient depuis quelque temps perdu leur prestige, la Société voulut savoir le fond de l'affaire. Le chimiste fut donc sommé de répéter ses expériences devant une commission choisie parmi ses membres, et composée des deux chimistes Kirwan et Higgins. James Price refusa de répéter devant eux ses expériences de Guilford. Il donnait pour prétexte que sa provision de pierre philosophale était épuisée, et qu'il fallait beaucoup de temps pour en préparer d'autre. Il alléguait encore que, faisant partie de la Société des Rose-Croix, il ne pouvait divulguer un des secrets de sa confrérie. Mais toutes ces défaites étaient jugées à leur véritable valeur, et ses amis le pressaient de toutes manières d'obéir au vœu de la *Société royale*. Un des membres les plus illustres de cette Société, sir Joseph Banks, insista surtout pour lui faire comprendre jusqu'à quel point son honneur et celui de la compagnie scientifique dont il était membre étaient engagés dans cette affaire.

« Ainsi poussé à bout, James Price se décida à recommencer ses expériences afin de préparer une nouvelle quantité de sa poudre transmutatoire. Au mois de janvier 1783, il partit pour Guilford, afin de s'y livrer à ses recherches, annonçant son retour pour le mois suivant.

« Arrivé à Guilford, il s'enferma dans son laboratoire. Ensuite, avant de rien entreprendre, il commença par préparer une certaine quantité d'eau de laurier-cerise, poison très violent. Il écrivit ensuite son testament, qui commençait par ces mots : « Me croyant sur le point de partir pour un monde plus sûr, je consigne ici mes dispositions dernières.... » Ce n'est qu'après ces préliminaires sinistres qu'il se mit au travail.

« Six mois se passèrent sans que l'on entendît parler à Londres du chimiste Price. Au bout de ce temps, on apprit son retour, mais, comme on assurait qu'il revenait sans avoir réussi dans sa tentative, tous ses amis les plus chers l'abandonnèrent au juste mépris que méritait sa conduite. Ce ne fut donc pas sans surprise que la *Société royale* reçut de James Price la prière de se rendre en corps, à un jour désigné du mois d'août 1783, dans son laboratoire. Deux ou trois personnes seulement, parmi tous les membres de la Société, crurent devoir

répondre à l'invitation de leur collègue. James Price ne put résister à cette dernière marque de mépris. Il passa dans un petit cabinet attenant à son laboratoire et avala tout le contenu du flaçon d'eau de laurier-cerise qu'il avait rapporté de Guilford. Quand on reconnut, à l'altération de ses traits, les signes du poison, on s'empressa de lui chercher des secours ; mais il était trop tard, et les médecins qui accoururent le trouvèrent mort. Le docteur Price laissait, par son testament, une fortune de soixante-dix mille thalers, avec une rente de huit mille thalers qu'il distribuait à ses amis. »

Aujourd'hui l'alchimie est morte, ou à peu près. Cependant quelques rares alchimistes existent encore actuellement, il faut l'avouer. Et tout dernièrement on pouvait lire, placardée sur les murs de Paris, une affiche annonçant une conférence sur l'art de faire de l'or. Mais ils n'exercent plus aucune influence, même sur le vulgaire troupeau des ignorants.

Enfin était réservée au XVIIIe siècle la création de la chimie scientifique. Commencée par les travaux de Black, des deux Geoffroy, de Lémery, de Rouelle, de Macquer, de Schéele, de Bergman, de Priestley, etc., elle fut définitivement édifiée par Lavoisier « d'immortelle mémoire. »

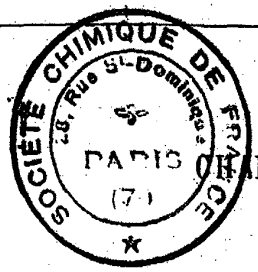
PREMIÈRE PARTIE

HISTOIRE

DES

GRANDES THÉORIES CHIMIQUES

HISTOIRE DE LA CHIMIE



CHAPITRE PREMIER

CONSTITUTION DE LA MATIÈRE.
ATOMISME. — HYPOTHÈSES ACTUELLES SUR LA CONSTITUTION DE LA MATIÈRE.
HYPOTHÈSES ACTUELLES SUR L'UNITÉ DE LA MATIÈRE.

CONSTITUTION DE LA MATIÈRE.

La théorie des éléments irréductibles fut difficile à instituer, car elle impliquait un nombre considérable d'essais d'analyse afin de discerner dans la multitude de corps que nous offre la nature, ceux qu'il est possible de décomposer et ceux qui résistent à toute tentative de décomposition. On ne rencontre, en effet, que fort peu d'éléments à l'état de pureté ; la plupart d'entre eux sont au contraire engagés dans des combinaisons, desquelles il est difficile de les isoler. Or pour reconnaître qu'un corps est véritablement simple ou pour dégager un élément d'une combinaison dans laquelle il est englobé, il faut avoir en mains un certain nombre de procédés analytiques, qui firent défaut aux chimistes jusqu'à la fin du XVIIIe siècle. En outre, en présence de la mutabilité générale des composés, reconnue par expérience, n'était-il pas logique de supposer que la matière était constituée par un nombre très petit de corps simples unis entre eux, et que tous les corps, même les éléments, ne différaient pas dans leur essence, mais seulement dans la proportion des quelques principes élémentaires qui entraient dans leur composition.

De cette idée sur la constitution des corps, découle tout naturellement les vaines tentatives de transmutation des éléments les uns dans les autres, qui préoccupèrent pendant si longtemps tous les chimistes.

Le nombre des éléments admis dans la science varia avec les époques.

Thalès, Xénophanes, Anaximène, Héraclite ne reconnaissaient qu'un seul élément.

Thalès (né environ 640 ans avant J.-C.) considérait l'eau comme le principe de toutes choses : l'eau étant la seule matière ou la semence de l'univers, c'est en

se raréfiant ou en se condensant qu'elle produit tous les corps. A son plus haut degré de dilatation, elle est le feu ; à son plus haut degré de condensation, la terre ; l'air tient le milieu entre ces deux extrêmes.

On ne sait pas exactement quel était l'élément reconnu par Xénophanes (620 ans environ av. J.-C.) ; les uns veulent qu'il ait fait tout dériver de la terre, les autres, de l'eau.

Anaximène (500 ans environ av. J.-C.) regardait l'air comme le principe de toutes choses. Suivant lui, l'air a pour attributs fondamentaux, l'immensité, l'infinité et le mouvement éternel ; grâce à ce mouvement éternel, l'air subit une série de dilatation et de condensation qui produisent d'un côté, le feu, de l'autre, la terre et l'eau, lesquelles à leur tour donnent naissance à tous les autres corps.

Pour Héraclite (vers 540 av. J.-C.) c'est le feu qui est l'élément générateur, et c'est de ses transformations, soit qu'il se raréfie, soit qu'il se condense, que naissent toutes choses. Le feu en se condensant devient vapeur ; cette vapeur en prenant de la consistance devient eau ; l'eau, par l'effet d'une nouvelle condensation, devient terre. Inversement, la terre en se raréfiant se change en eau, de laquelle vient à peu près tout le reste, par le moyen d'une évaporation qui se produit à sa surface.

Archélaüs (vers 470 av. J.-C.) admet une dualité d'éléments primordiaux. Mais quels étaient ces deux éléments ? Diogène Laerce les mentionne sous les dénominations de chaud et de froid, ce qui vraisemblablement signifie le feu et l'eau. Primitivement confondus, ces deux principes se séparèrent, et, en vertu de l'action du feu sur l'eau, prirent naissance la terre et l'air.

Anaximandre (610 environ av. J.-C.) ne reconnaissait aucun des éléments qui de son temps ou après lui étaient et furent considérés comme tels. Suivant lui, le principe des choses n'est ni la terre, ni l'air, ni le feu, ni l'eau, soit pris isolément, soit pris collectivement. Le principe de toutes choses pour Anaximandre, c'est *l'infini*. Mais qu'entendait-il par l'infini ? D'après Aristote, c'était une sorte de chaos primitif dans lequel se trouvaient confondus tous les éléments des choses. Son infini était immuable quant au fond, mais variable quant à ses parties. En vertu de cette dernière propriété, Anaximandre expliquait le passage du chaos à l'état actuel de l'univers. Une série de modifications eurent lieu, non dans la constitution intime des principes qui, pris chacun en soi, furent dans l'origine ce qu'ils devaient être toujours, mais dans leur juxtaposition, dans leurs combinaisons, dans leurs rapports. Un dégagement s'opéra, grâce au mouvement éternel, attribut essentiel du chaos primitif, et de ce dégagement résulta graduellement la séparation des contraires et l'agrégation des éléments similaires. C'est ainsi que toutes les choses furent créées.

Empédocle (vers 440 av. J.-C.), le premier, reconnut quatre éléments : le feu, l'air, l'eau et la terre. Selon lui, ces éléments sont composés d'une multitude de particules très petites, indivisibles et insécables, qui sont les véritables principes des corps de la nature. L'air est constitué par des particules qui sont homogènes entre elles ; de même l'eau, la terre, etc. Mais les éléments dont se compo-

sent les corps ne sont pas tous homogènes, c'est-à-dire de même espèce ; car les particules élémentaires de l'air se combinent avec celle de l'eau pour donner naissance à tel ou tel corps, et ainsi des autres. Le feu est le principe actif par excellence ; les autres éléments se comportent d'une manière plutôt passive, comme des masses inertes.

Il explique le mouvement des éléments par deux principes immatériels distincts, dont l'un approche les éléments et dont l'autre les éloigne. Il donna au premier le nom de *φιλία*, amour, et au second celui de *νεικος*, discorde.

Anaxagore (vers 500 av. J.-C.) admit un grand nombre d'éléments. Pour lui, la matière ne se réduit pas à un élément unique, à une substance homogène, eau, air ou feu, pouvant se transformer en d'autres substances. Il y a, au contraire, une infinité d'éléments primitifs, auxquels il donne le nom d'*homéoméries*, qui par leurs combinaisons engendrent tous les corps connus. Ces germes des choses existent en quantité innombrable et sont infiniment petits, incréés, indestructibles, éternellement invariables quant à leur essence. La somme de ces principes premiers est toujours la même ; il ne peut rien s'en perdre, rien s'y ajouter. Rien ne s'engendre *ex nihilo*, et rien ne se perd ; les choses se forment par l'agglomération des germes préexistants, et disparaissent par la désagrégation de ces germes qui, d'ailleurs, continuent d'exister.

Aristote ajouta un cinquième élément, l'éther, aux quatre élements d'Empédocle. L'éther, dont il formait le ciel, n'avait ni légèreté, ni pesanteur, il était incorruptible, éternel, et se mouvait perpétuellement dans une direction circulaire.

La théorie des quatre éléments subsista presque jusqu'à la fin du XVIIIe siècle. Macquer, dans la deuxième édition de son *Dictionnaire de chimie*, définit ainsi ce qu'on doit entendre par éléments :

« On donne en chimie le nom d'éléments aux corps qui sont d'une telle simplicité, que tous les efforts de l'art sont insuffisants pour les décomposer et même pour leur causer aucune espèce d'altération, et qui, d'autre part, entrent comme principe ou parties constituantes dans la combinaison des autres corps, qu'on nomme pour cette raison *corps composés*.

« Les corps auxquels on a reconnu cette simplicité sont ; le *feu*, l'*air*, l'*eau* et la *terre* la plus pure ; parce qu'en effet les analyses les plus complètes et les plus exactes qu'on ait pu faire jusqu'à présent, n'ont jamais produit autre chose, en dernier ressort, que les unes ou les autres de ces quatre substances, ou toutes les quatre, suivant la nature des corps qui ont été décomposés.

« Il est très possible que ces substances, quoique réputées simples, ne le soient pas, qu'elles soient même très composées, qu'elles résultent de l'union de plusieurs autres substances plus simples ou qu'elles soient transmuables de l'une en l'autre, comme le pense M. le comte de Buffon ; mais comme l'expérience n'apprend absolument rien sur cela, on peut sans inconvénient, on doit même regarder en chimie le feu, l'air, l'eau et la terre comme des corps simples, parce que, en effet, ils agissent comme tels dans toutes les opérations de cet art. »

Cependant, la théorie des quatre éléments ne fut pas admise par tous les chimistes.

Les alchimistes admirent pendant un certain temps que les métaux étaient

composés de deux éléments, le soufre et le mercure, auxquels Geber en ajouta un troisième, l'arsenic. Mais ce soufre, ce mercure, cet arsenic n'ont rien de commun avec les corps dont ils portent les noms et que l'on trouve dans la nature ; ce sont des substances toutes particulières. Les métaux sont donc constitués par l'union de deux ou trois éléments, et la proportion de ceux-ci varie pour chacun des métaux. Richard l'Anglais, qui vivait au XIVe siècle, explique pourquoi le mercure et le soufre sont considérés comme les éléments des métaux : « Les métaux tels que le plomb et l'étain, ont, quand ils sont à l'état de fusion, l'aspect du mercure ordinaire, et, en les combinant avec le soufre, on obtient toutes les colorations possibles. »

Au XVIe siècle, Paracelse admettait cinq principes : il nommait *esprit* ou *mercure* tout ce qui était volatil et odorant ; *soufre* ou *huile*, tout ce qui était inflammable ; *phlegme* ou *eau*, tout ce qui était liquide ou insipide ; *terre*, tout ce qui était sec, insipide, fixe et insoluble ; *sel*, tout ce qui était sapide et soluble.

Becher, au XVIIe siècle, simplifia les idées de Paracelse sur les principes chimiques ; il n'en admit que deux : la *terre* et l'*eau* ; le premier pour tout ce qui était sec, le second pour tout ce qui était humide. Mais il distingua trois principes terreux : 1° la *terre vitrifiable*, celle du sable, des cailloux et du cristal de roche ; c'était pour lui le principe de la sécheresse, de la fixité, de l'infusibilité et de la dureté ; 2° la *terre inflammable*, source de la combustibilité, c'est ce que Stahl nomma plus tard *phlogistique* ; 3° la *terre mercurielle*, principe de la volatilité et de la pesanteur qui, combinée avec les deux autres terres, était propre à former les métaux.

Vers la même époque, Boyle, dans son *Sceptical chymist*, attaqua la nature élémentaire de la terre, de l'air, de l'eau et du feu. Il pense qu'il ne faut pas s'astreindre au nombre de 2, de 3, de 4 ou de 5 éléments, et qu'il arrivera peut-être un jour où l'on en découvrira un nombre beaucoup plus considérable : « Il est, dit-il, très possible que tel corps composé renferme seulement deux éléments particuliers ; tel autre, trois ; tel autre, quatre, etc. ; de manière qu'il pourrait y avoir des substances qui se composeraient chacune d'un nombre différent d'éléments. Bien plus, tel composé pourrait avoir des éléments tout différents, d'après leur essence, de ceux d'un autre composé, comme il y a des mots qui ne renferment pas les mêmes lettres. » Il attaqua également la théorie alchimique sur la constitution des métaux : « Je voudrais bien savoir, dit-il, comment on parviendrait à décomposer l'or en soufre, en mercure et en sel ; je m'engagerais à payer tous les frais de cette opération. J'avoue que, pour mon compte, je n'ai jamais pu y réussir. »

Stahl, des trois terres de Becker, n'en admit que deux : la *terre vitrifiable* et la *terre inflammable*, et révoqua en doute l'existence de la troisième, comme ne lui paraissant pas suffisamment démontrée. Il reconnut comme éléments le feu, l'air, l'eau et la terre ; et, à l'exemple d'Empédocle, il pensa que les principes qui composaient chacun de ces éléments étaient d'une nature particulière.

Nicolas Le Fèvre ajouta un nouvel élément à ceux de Paracelse, et lui donna le non d'*esprit universel*.

« Cette substance spirituelle, dit-il, qui est la première et l'unique semence de

toutes choses, a trois substances distinctes et non pas différentes en soi-même ; car elle est homogène, comme nous avons dit ; mais parce qu'il se trouve en elle un chaud, un humide et un sec, et que tous trois sont distincts entre eux, et non pas différents, nous disons que les trois ne sont qu'une même essence et une même substance radicale : autrement, comme la nature est une, simple et homogène, il ne se trouverait cependant en la nature rien qui fut un, simple et homogène, parce que les principes séminaux de ces substances seraient hétérogènes, ce qui ne peut être à cause des grands inconvénients qui s'en suivraient; car si le chaud était différent de l'humide, il ne pourrait en être nourri, comme il le nourrit nécessairement, à cause que la nourriture ne se fait pas de choses différentes, mais de choses semblables. .....

« Concluons donc que cette substance radicale et fondamentale de toutes choses, est véritablement unique en essence, mais qu'elle est triple en nomination ; car, à raison de son feu naturel, elle est appelée soufre; à raison de son humide, qui est le propre aliment de ce feu, elle est nommée mercure; enfin, à raison de ce sec radical qui est le ciment et la liaison de cet humide et de ce feu, on l'appelle sel. »

Après la lecture de ce document, comprenne qui pourra ce que Le Fèvre entendait par l'*esprit universel*.

Les péripatéticiens trouvaient dans la flamme du bois qui brûle, dans la fumée qui s'en exhale, dans l'eau qui en suinte et dans la cendre qu'il laisse, les quatre éléments. Suivant Le Fèvre, cette opération ne met pas en évidence tous les principes de la matière ; pour les obtenir, il faut les rechercher dans les produits de la distillation.

« Ils disent qu'on découvre manifestement quatre substances diverses lorsque le bois est brûlé par le feu, et assurent que ce sont les quatre éléments qui composaient le mixte avant sa destruction. Examinons s'ils ont tout vu et s'ils nous ont ôté toute l'occasion d'en chercher davantage.

« Ils fondent leur raisonnement sur l'expérience qui suit : les quatre éléments, disent-ils, se manifestent à nos sens, lorsque le bois est examiné et consommé par le feu, la fumée représente l'air, l'humidité qui sort par les extrémités du bois représente l'eau, et la cendre représente la terre. D'où ils tirent cette conséquence, que puisque nous ne voyons que ces quatre substances, qu'il n'y avait aussi qu'elles qui composaient le mixte. Mais encore qu'il soit vrai que ce soit là tout ce qui se peut voir dans cette grossière opération, si est-ce que si on prend la peine de la faire plus artistement et plus exactement, on ne manquera jamais d'y trouver quelque chose davantage : car si vous prenez la peine d'enfermer des copeaux ou de la sciure de bois dans une retorte bien lutée, et que vous adaptiez un ample récipient au col de cette retorte, que vous donniez ensuite un feu bien gradué, vous trouverez deux substances, qui ne peuvent tomber sous nos sens sans cet artifice, et c'est sur cela que les péripatéticiens et les philosophes chimiques sont en grand débat ; c'est pourquoi je trouve nécessaire de les accorder avant que de passer outre ; pour cet effet, avouons aux uns et aux autres que les principes et les éléments se rencontrent dans les mixtes ; mais voyons de quelle façon. Lorsque les premiers disent que la fumée qui sort

du bois qui se brûle représente l'air, nous disons qu'ils ont raison, car ce n'est que par similitude et par ressemblance que cette fumée se peut appeler air; ce n'est pas de l'air, en effet; mais il l'est seulement par dénomination, parce que l'expérience fait voir que lorsque cette fumée est retenue dans un récipient, qu'elle a des qualités bien différentes de celles de l'air, ce qui fait juger qu'elle ne peut être ainsi appelée que par analogie, et voici la différence qui est entre les uns et les autres touchant cette substance, c'est que les péripatéticiens l'appellent air, et les chimistes la nomment mercure ; laissons les disputer des noms, puisque nous convenons ensemble de la chose.

« Venons à l'autre élément des péripatéticiens qui est le feu, et à l'autre principe des chimistes qui est le soufre, et voyons en quoi ils sont différents et en quoi ils s'accordent. Les premiers disent que dans l'action qui brûle le bois, que le feu se découvre manifestement à nos sens ; mais on leur répond à cette expérience si sensible, que ce qui détruit le mixte ne peut être principe de composition, mais que c'est plutôt un principe de destruction ; que s'ils disent que le feu n'est pas actuellement dans le mixte, mais qu'il y est seulement en puissance, c'est proprement en ce point que je veux les accorder avec les chimistes, qui nomment soufre ce feu potentiel des péripatéticiens. Je décide donc leur différend, en disant que le feu que nous voyons sortir du bois qui brûle n'est rien autre chose que le soufre du bois actué, parce que l'actuation du soufre consiste en son inflammation. Pour ce qui est de ce qu'ils veulent faire passer les cendres pour l'élément de la terre : le sel qui se tire de ces cendres par lixiviation doit persuader abondamment ces philosophes que les chimistes ont autant ou plus de raison qu'eux, dans l'établissement du nombre de leurs principes. »

Après Becher et depuis Stahl, surtout après les travaux de Boyle et de Hales sur l'air, on revint à la théorie des quatre éléments. Cependant, quelques chimistes, tout en conservant au feu, à l'air, à l'eau et à la terre le nom d'éléments, les considèrent comme formés de principes encore plus simples, qu'ils nommèrent les parties constituantes des éléments. C'était de leur part une pure hypothèse, car leurs moyens expérimentaux ne leur avaient pas permis jusque-là de décomposer ces éléments et d'en montrer les parties constituantes. Ils avaient en même temps donné le nom de principes aux matières, très compliquées cependant, qu'ils retiraient immédiatement des végétaux. Afin de mettre un certain ordre dans leur manière de distinguer les principes, ils reconnaissaient l'existence de principes primitifs et de principes secondaires, de principes prochains et de principes éloignés, de principes principiés et de principes principiants. Les principes primitifs étaient ceux qu'on ne pouvait pas décomposer et qui composaient primitivement les corps ; les principes secondaires étaient constitués par les principes primitifs. Les principes prochains étaient ceux qu'on obtenait d'une première ou d'une prochaine décomposition. Les principes éloignés qui, par leur union entre eux, formaient les principes prochains, étaient obtenus par la décomposition des principes prochains ; ceux-ci étaient encore nommés principes principiés, et ceux-là les principes principiants.

Vers la fin du XVIIIe siècle, les expériences de Lavoisier renversèrent définitivement la théorie des quatre éléments.

Lavoisier donna la vraie définition de ce qu'on doit entendre par le mot élément : « Si nous attachons, dit-il, au nom d'éléments ou de principes des corps l'idée du dernier terme auquel parvient l'analyse, toutes les substances que nous n'avons encore pu décomposer par aucun moyen, sont pour nous des éléments; non pas que nous puissions assurer que ces corps que nous regardons comme simples, ne soient pas eux-mêmes composés de deux ou même d'un plus grand nombre de principes, mais puisque ces principes ne se séparent jamais, ou plutôt puisque nous n'avons aucun moyen de les séparer, ils agissent à notre égard à la manière des corps simples, et nous ne devons les supposer composés qu'au moment où l'expérience et l'observation nous en auront fourni la preuve. »

Lavoisier n'accordait pas aux métaux et aux corps non métalliques indécomposables, connus de son temps, le caractère de substances élémentaires vraies. Soit parce qu'il répugnait à son esprit de considérer la matière comme formée par un grand nombre de corps simples, soit parce qu'il obéissait à certaines idées qu'il n'eut pas le temps peut-être de nous faire connaître, Lavoisier, tout en établissant l'existence de trente-deux corps indécomposables par les moyens connus de son temps, admit cependant l'existence d'une classe de corps encore plus simples, qu'il rangea dans une catégorie spéciale sous ce titre : *Substances simples qui appartiennent aux trois règnes et qu'on peut regarder comme les éléments des corps.* Dans cette classe il met : la lumière, le calorique, l'oxygène, l'azote et l'hydrogène.

Tableau des substances simples, suivant Lavoisier.

Substances simples qui appartiennent aux trois règnes et qu'on peut regarder comme les éléments des corps.	Lumière. Calorique. Oxygène. Azote. Hydrogène.
Substances simples non métalliques oxydables et acidifiables.	Soufre. Phosphore. Carbone. Radical muriatique. — fluorique. — boracique.
Substances simples métalliques oxydables et acidifiables.	Antimoine. Argent. Arsenic. Bismuth. Cobalt. Cuivre. Etain. Fer. Manganèse. Mercure. Molybdène.

Substances simples métalliques oxydables et acidifiables. (*Suite*)	Nickel.
	Or.
	Platine.
	Plomb.
	Tungstène.
	Zinc.
Substances simples salifiables terreuses.	Chaux.
	Magnésie.
	Baryte.
	Alumine.
	Silice.

Il faut remarquer que pour Lavoisier et son école, l'oxygène, l'hydrogène et l'azote ne sont des corps simples que dans les combinaisons où ils entrent. A l'état libre, ils sont unis au calorique qui les maintient sous la forme gazeuse. Ainsi Fourcroy, dans son *Système des connaissances chimiques*, distingue l'oxygène du gaz oxygène, l'azote du gaz azote, etc.

Lavoisier prévient qu'il n'a pas rangé, parmi les corps simples, la potasse et la soude, « parce que ces substances sont évidemment composées, quoiqu'on ignore cependant encore la nature des principes qui entrent dans leur combinaison. »

« Il est à présumer, ajoute-t-il, que les terres cesseront bientôt d'être comptées au nombre des substances simples ; elles sont les seules de toute cette classe qui n'aient point de tendance à s'unir à l'oxygène, et je suis bien porté à croire que cette indifférence pour l'oxygène, s'il m'est permis de me servir de cette expression, tient à ce qu'elles en sont déjà saturées. Les terres, dans cette manière de voir, seraient des substances simples, peut-être des oxydes métalliques oxygénés jusqu'à un certain point. »

Cependant, malgré les découvertes de Lavoisier, quelques chimistes niaient encore énergiquement la composition de l'air et de l'eau. Baumé écrivait en 1797 :

« Les éléments ou principes primitifs des corps, établis par Empédocle, Aristote et par beaucoup de philosophes de la Grèce aussi anciens, ont été reconnus et confirmés par les physiciens de tous les siècles et de toutes les nations. Il n'était pas trop présumable que les quatre éléments, regardés comme tels depuis plus de deux mille ans, seraient mis de nos jours au nombre des substances composées, et qu'on donnerait avec la plus grande confiance, comme certains, des procédés pour décomposer l'eau et l'air ; et des raisonnements absurdes pour ne rien dire de plus, pour nier l'existence du feu et de la terre. Les propriétés élémentaires reconnues aux quatre substances ci-dessus nommées tiennent à toutes les connaissances physiques et chimiques acquises jusqu'à présent ; les mêmes propriétés ont servi de base à une infinité de découvertes et de théories plus lumineuses les unes que les autres, auxquelles il faudrait ôter aujourd'hui toute croyance, si le feu, l'air, l'eau et la terre étaient reconnus pour n'être plus des éléments. »

Baumé mourut en 1804 toujours fidèle à la doctrine des quatre éléments.

On connaît aujourd'hui 67 corps simples ou éléments. Mais il faut remarquer que des corps, qui aujourd'hui sont considérés comme simples, peuvent ne pas l'être en réalité, et qu'un jour peut-être ils seront amenés à un état de composition plus élémentaire par des procédés que nous ignorons encore, mais que la science peut nous apprendre plus tard. Si le nombre des corps simples tend à diminuer à mesure que nos moyens de décomposition augmentent de puissance, il est possible, d'autre part, que de nouvelles recherches amènent la découverte de corps simples que nous ne connaissons pas encore. Le nombre des corps simples n'a donc rien d'absolu ; il peut diminuer ou augmenter avec le temps.

ATOMISME

L'expérience nous apprend que la matière est divisible. Prenons un morceau de craie ou de verre, et soumettons-le aux chocs d'un marteau. Nous le subdiviserons ainsi en un grand nombre de fragments ; continuons la même opération sur l'un de ces fragments, et nous obtiendrons des parcelles de plus en plus ténues, dont les dimensions, à un moment donné, ne seront plus appréciables à la vue. Mais on conçoit mathématiquement que ces petites particules qui échappent à nos sens imparfaits puissent, malgré leur extrême petitesse, être encore subdivisées, car elles offrent un certain volume, et il est possible à notre esprit de les supposer divisées en deux ou plusieurs parties. Théoriquement, la matière semble donc être divisible à l'infini.

Cependant la découverte de certaines lois régissant la matière, notamment celle des combinaisons chimiques des corps entre eux suivant des proportions définies, a fait reconnaître au contraire que sa divisibilité est limitée. On a été conduit ainsi à admettre que la matière se compose de particules dont les dimensions, quoique finies, sont si petites, qu'elles échappent à notre œil armé des instruments grossissants les plus puissants. On a donné à ces particules le nom d'*atomes* (ἄτομος, insécable), lorsque le corps est simple ; quand un de ces atomes se réunit avec un ou plusieurs atomes d'un autre corps simple, leur combinaison forme une molécule (*molecula*, petite masse). Ainsi la molécule est le dernier terme de division d'un corps composé, comme l'atome est celui des corps simples ; si on poussait la division d'une molécule plus loin, les atomes dont elle est formée se sépareraient, et la nature du corps composé serait changée.

Telle est actuellement le sens que les chimistes attachent au mot *atome*.

La théorie des atomes est née très probablement des spéculations de la philosophie grecque, quoique cependant on l'ait trouvée aussi dans l'Inde, où elle fait partie du système philosophique *Vaisechika*, dont l'auteur Kanada était peut-être contemporain de Thalès et de Pythagore.

Quoi qu'il en soit, on considère Leucippe (500 ans av. J.-C.) comme le créateur de l'atomisme. Contrairement à l'École éléatique, Leucippe admet l'existence du

vide, en s'en rapportant au témoignage des sens, et considère la matière comme une éponge, dont les grains isolés nagent dans le vide. Ces grains sont solides, pleins, impénétrables, infiniment petits. Avec l'élément matériel, l'espace ou le vide, et le mouvement, Leucippe construit le monde. Les éléments matériels diffèrent de figure, ce qui explique la dissemblance des diverses sortes de matière que nous observons ; du reste, en faisant varier seulement l'ordre et la disposition des éléments matériels, des corps tout différents peuvent prendre naissance.

Il assimile les éléments identiques en nombre et en nature, mais diversement groupés et produisant ainsi des matières différentes, à des lettres qui, suivant la disposition qu'on leur donne, peuvent également bien composer une comédie ou une tragédie.

Remarquons que Leucippe se borne à admettre les éléments matériels, le vide et le mouvement, sans se prononcer sur la divisibilité de la matière et sur sa durée.

Démocrite, élève et ami de Leucippe, perfectionna la théorie de l'atomisme. Il considère nettement la matière comme n'étant pas divisible à l'infini. Si la matière pouvait être divisée à l'infini, dit-il, on arriverait à des particules sans étendue ; des particules sans étendue ne sauraient produire des corps doués d'étendue ; la matière doit donc se diviser en parties limitées qui aient de l'étendue. Il donna à ces parties, ainsi définies, le nom d'*atomes*. Ces atomes sont identiques entre eux par leur essence, mais différents par la dimension et la forme ; ils ont toujours existé et ne seront jamais détruits, car rien ne peut venir du néant ni se perdre en lui. Ils sont doués d'un mouvement perpétuel qui les entraîne dans un tourbillon qui a pour effet de les agréger suivant leur grandeur et leur conformation, car étant identiques quant à leur essence, ils ne s'attirent ni se repoussent. Les corps qui résultent de la combinaison des atomes périssent sans changer de nature, lorsque leurs atomes composants se séparent ; ils s'altèrent quand les atomes changent de position. Leur variété infinie s'explique par la variété qui existe dans la figure des atomes, par la différence de leur rang et de leur position.

Mais en quoi les atomes diffèrent-ils les uns des autres ? en grandeur et en figure, et comme le nombre des figures est infini, il existe une infinité d'atomes qui se meuvent éternellement dans l'infini du vide. Démocrite passe ensuite au groupe ; il existe trois choses dans le groupe : le *rysme*, la *diathèse* et le *trope*. Le premier de ces termes exprime la figure spéciale apportée par l'atome ; la diathèse est l'ordre ou l'arrangement que peut affecter un assemblage d'atomes ; le trope est la position variée que tel ou tel atome peut occuper.

Ainsi, comme le dit Aristote dans sa métaphysique, Leucippe et son ami Démocrite prétendent que les principes de toutes choses sont le plein et le vide, dont l'un est quelque chose, et l'autre n'est rien ; et que les causes de la variété des êtres sont ces trois choses : la figure, la disposition et la situation. Démocrite forma de nombreux disciples qui propagèrent ses idées sur la matière, parmi lesquels les plus célèbres sont Métrodore le Sceptique, Nessus de Chios, Diogène de Smyrne et Nausiphade.

Environ deux siècles plus tard, Epicure adopta les idées atomiques de Démocrite, mais il doua l'atome d'une nouvelle propriété, la pesanteur. Suivant lui, l'atome a trois qualités : figure, grandeur et poids. Le poids est une impulsion interne de l'atome, qui le précipite de haut en bas dans le vide. Mais si les atomes n'avaient pas d'autre mouvement que celui de la pesanteur, tombant dans le vide avec la même rapidité, ils ne pourraient se choquer ni s'accrocher, et demeureraient éternellement indépendants les uns des autres ; mais leur chute n'est pas parfaitement perpendiculaire ; ils possèdent une *force de déclinaison* qui les fait légèrement dévier de la direction que leur imprime la pesanteur ; c'est cette force qui explique la formation de tous les composés. Les composés qui résultent de la rencontre et du groupement des atomes doivent toutes leurs qualités aux diverses dispositions de leurs éléments.

Dans son poème *De natura rerum*, Lucrèce développa en de magnifiques vers, les idées d'Epicure. Avec les atomes et le vide, le mouvement qui les anime et la force qui les fait légèrement dévier de la verticale, il explique la création du monde et tous ses détails. Suivant lui, les attributs essentiels des atomes sont la solidité, l'indivisibilité, l'éternité, le mouvement et la figure. Si les atomes n'avaient pas la faculté de s'écarter un peu de la verticale, ils tomberaient parallèlement dans le vide comme les gouttes de la pluie ; jamais ils ne se seraient rencontrés ni heurtés ; jamais la nature n'eut rien produit :

Quod nisi declinare solerent omnia deorsum
Imbris uti guttæ, caderent per inane profundum
Nec foret offensus natus, nec plaga creata
Principiis : ita nil unquam natura creasset.

Les atomes ont des figures différentes. La forme des atomes qui constituent les solides n'est pas la même que celle des atomes des liquides ; la forme des atomes de ceux-ci n'est pas la même que celle des atomes des vapeurs.

« Quand nous voyons un corps dur et serré, il faut bien que ses éléments se tiennent enchaînés entre eux dans toute sa masse par leurs pointes recourbées et forment comme un enchevêtrement de rameaux. Dans ce genre, nous devons compter en première ligne le diamant, qui brave tous les chocs, les roches indomptables, le fer inflexible, et l'airain qui soutient en grondant le poids de nos portes. »

Denique, quæ nobis durata ac spissa videntur,
Hæc magis hamatis inter sese esse necesse est,
Et quasi ramosis alte compacta teneri.
In quo jam genere in primis adamantina saxa
Prima acie constant, ictus contemnere sueta,
Et validi silices, ac duri robora ferri,
Æraque, quæ claustris restantia vociferantur.

« Quant aux corps fluides et liquides, ils doivent de préférence se composer d'atomes polis et arrondis (quels qu'ils soient, car une décoction de pavots n'est pas plus difficile à avaler qu'un verre d'eau) : il n'y a pas là en effet d'agglo-

mération stable entre les parties, et chacune d'elles roule sur une pente avec une égale facilité. »

Illa quidem debent e levibus atque rotundis
Esse magis, fluvido quæ corpore liquida constant.
Namque papaveris haustus item est facilis, quasi aquarum.
Nec retinentur enim inter se glomeramina quæque,
Et procursus item proclive volubilis exstat.

« Enfin, tous les corps que tu vois se dissiper en un moment, comme la fumée, les nuées, la flamme, sont formés nécessairement de parties, sinon exclusivement lisses et arrondies, du moins libres et non entrelacées entre elles : elles peuvent percer et s'introduire dans les corps, sans être inséparables ; tu peux donc t'assurer que les objets qui se produisent à nos sens sous une pareille forme sont composés d'éléments aigus, mais non entrelacés. »

Omnia postremo, quæ puncto tempore cernis
Diffugere, ut fumum, nebulas, flammasque, necesse est.
Si minus omnibu' sunt e levibus atque rotundis,
At non esse tamen perplexis indupedita,
Pungere uti possint corpus, penetrareque sese,
Nec tamen hærere inter se ; quodcunque videmus
Sensibu' (sic latum) facile ut cognoscere possis
Non e perplexis, sed acutis esse elementis:

La doctrine de Démocrite et d'Epicure, bien que travestie et entourée de formes mystiques, se retrouve dans Apollonius de Tyane, Nicomaque, Plutarque, et ensuite chez les néo-platoniciens de l'Ecole d'Alexandrie, Plotin, Porphyre, Jamblique et Proclus, qui la conduisirent jusqu'au VIe siècle de notre ère.

En terminant cet exposé de la doctrine des atomes dans l'antiquité, il est nécessaire de remarquer que les conceptions des philosophes grecs à ce sujet n'étaient que le résultat de spéculations nées de leur brillante imagination, mais en dehors de tout fait positif ; aussi n'avaient-elles pas pour eux le sens qu'elles ont maintenant pour nous. Peut-être pourrait-on en dire autant de l'atomisme du XVIIe et du XVIIIe siècle. La notion des atomes, telle que nous l'entendons aujourd'hui, a été instituée par Dalton au commencement du XIXe siècle ; jusqu'à cette époque, l'hypothèse des atomes est purement métaphysique, elle ne sert qu'à échafauder des théories philosophiques plus ou moins ingénieuses ; entre les mains de Dalton seulement, elle passa au rang d'hypothèse physique, et servit à expliquer des faits positifs constatés par les chimistes dans leurs laboratoires.

Les atomes étaient à peu près tombés dans l'oubli, lorsqu'au XVIIIe siècle s'éleva entre Descartes et Gassendi une discussion célèbre.

Descartes rejetait les atomes et le vide. « Il est très aisé, dit-il, de connaître qu'il ne peut y avoir d'atomes, c'est-à-dire des parties des corps ou de la matière, qui soient de leur nature indivisibles, ainsi que quelques philosophes l'ont imaginé.

« D'autant que, pour petites qu'on suppose ces parties, néanmoins, parce qu'il faut qu'elles soient étendues, nous concevons qu'il n'y en a pas une d'entre elles qui ne puisse encore être divisée en deux ou plus grand nombre d'autres plus petites, d'où il suit qu'elle est divisible. Car de ce que nous connaissons clairement et distinctement qu'une chose peut être divisée, nous devons juger qu'elle est divisible, parce que, si nous en jugions autrement, le jugement que nous ferions de cette chose serait contraire à la connaissance que nous en avons. »

Suivant Descartes, il n'y a pas de vide, mais il existe une matière subtile, l'éther, partout répandue dans les intervalles et à l'entour des corps.

La matière est homogène, et ses produits ne diffèrent que par l'ordre et la forme de leurs parties. Tous les corps sont faits d'une même matière ; ce qui différencie les uns des autres, c'est que les petites parties de cette matière qui composent les uns ont d'autres figures ou sont autrement arrangées que celles qui composent les autres.

Gassendi, qui avait fait une étude particulière de la doctrine d'Epicure, combattit le système de Descartes. Il suppose chaque corps composé de particules indivisibles, d'une petitesse presque infinie, c'est-à-dire d'atomes. Mais les atomes de Gassendi ne s'accrochent pas comme ceux d'Epicure et de Lucrèce ; ils ne se touchent même pas. Tenus à distance par des forces qui les dominent, ils laissent entre eux beaucoup de vides, et leur assemblage ne présente que peu de pleins. Dans le volume de chaque corps, il y a donc beaucoup plus d'espace vide que de plein.

« Ainsi Gassendi, dit Dumas, perfectionnant l'image qu'on se faisait des atomes et de leurs rapports mutuels, l'a rapprochée de celle que nous nous en faisons aujourd'hui, en admettant des forces qui tiennent les atomes en équilibre et des espaces qui les séparent, et qui sont beaucoup plus étendus que les atomes eux-mêmes. »

Mais Gassendi s'éloigna beaucoup des hypothèses raisonnables, et attribua à des atomes particuliers, théorie renouvelée de Lucrèce, le froid, le chaud, la lumière, l'odeur, la saveur, etc.

Les erreurs de Gassendi sur l'abus des atomes, reconnues et condamnées par les physiciens qui lui succédèrent, entraînèrent, une seconde fois, dans l'oubli, la théorie des atomes.

Cependant Boyle, qui avait parcouru le continent au moment de la dispute de Descartes et de Gassendi, introduisit les atomes dans la science. Les atomes de Boyle ressemblent beaucoup à ceux d'Épicure ; ils ont des formes différentes qui influent sur la stabilité ou sur l'instabilité des combinaisons. Un mouvement violent peut rompre la cohésion de certains atomes, mais il peut aussi en réunir d'autres, qui s'accrochent les uns aux autres par leurs faces raboteuses, par des saillies, des dentelures, etc. Ils se touchent comme on le voit ; Boyle n'avait donc pas admis entièrement la théorie de Gassendi. Lorsqu'il se produit un changement dans une combinaison chimique, binaire par exemple, les atomes d'un troisième corps s'insinuent dans les pores qui séparent les deux corps combinés, pores qui résultent de la figure des atomes, et peuvent se combiner avec l'un d'eux, grâce à la conformation de leurs faces, mieux que celui-ci n'était uni

auparavant avec le deuxième corps; ensuite le mouvement précipité des atomes emportera les atomes de ce dernier.

Lorsque la loi de Newton sur la gravitation fut acceptée, on revint à l'atomistique de Gassendi. L'attraction qu'exerçaient les plus petites particules de matière, rendit en effet superflue les surfaces raboteuses et les formes variées des atomes; un lien mystérieux les retenait tous sans qu'on eût besoin, pour expliquer leur adhésion, de les supposer en contact et pour ainsi dire agrafés les uns aux autres.

Leibnitz n'admet, comme Descartes, ni vide, ni atomes ; mais il crée les *monades*, ou atomes incorporels. Ces monades, ou éléments des choses, sont des substances simples, incorruptibles, nées avec la création, différentes de qualité, inaccessibles à toute influence du dehors, mais sujettes à des changements internes, ayant quelque chose de *vital* et une espèce de *perception*. Voilà les atomes métaphysiques avec lesquels il construit le monde, explique l'âme et ses facultés, etc. Nous ne les mentionnons que comme mémoire, car ces atomes n'ont rien à voir avec la chimie, et aussi parce qu'un peu plus tard, un célèbre philosophe allemand Wolf, voulut les remettre à la mode. Cette tentative fit, à l'époque, beaucoup de bruit. En effet, si l'on en croit Euler : « Il y eut un temps où la dispute des monades était si vive et si générale, qu'on en parlait avec beaucoup de chaleur dans toutes les compagnies, et même dans les corps de garde. A la cour, il n'y avait presque point de dames qui ne se fussent déclarées ou pour ou contre les monades. Enfin partout le discours tombait sur les monades, et on ne parlait que de cela. »

Les monades de Wolf, comme celles de Leibnitz, sont douées de propriétés bien extraordinaires. Les corps, dit Wolf, afin de se mettre à l'abri de l'argument tiré de la divisibilité à l'infini de l'étendue, ne sont pas étendus, ils n'ont qu'une étenduo apparente, une *quasi-étendue*. Les monades ne se meuvent pas, cependant elles ne sont pas immobibles, mais elles ont en elles la *raison suffisante du mouvement*.

« Avec lui, écrit Dumas, tout est monade. Dieu est monade. Nous sommes des monades, et nos idées aussi. Les monades se pressent-elles devant nous dans l'espace, elles deviennent obscures. Nous n'avons plus d'idées nettes. Mais s'écartent-elles, elles s'éclaircissent, la lumière se fait dans nos idées, et nos conceptions deviennent justes et précises. »

« L'Académe royale de Berlin, dit Euler, prit beaucoup de part à ces disputes (des monades) ; et comme elle a la coutume de proposer tous les ans une question, et de distribuer un prix d'une médaille d'or de cinquante ducats à celui qui aura le mieux discuté la question proposée au jugement de l'Académie, elle choisit pour l'année 1746 la question sur les monades. On avait donc reçu un grand nombre de pièces sur cette matière, et feu M. le président de Maupertuis nomma une commission pour les examiner, et en remit la direction à feu M. le comte de Dohna, grand maître de la cour de S. M. la reine, qui, étant un juge impartial, examina avec tous les soins imaginables les preuves qui furent alléguées tant pour que contre l'existence des monades. Enfin on trouva que celles qui en devaient établir l'existence étaient si faibles et si chimériques,

que tous les principes de nos connaissances en seraient renversés. On a donc décidé en faveur du sentiment opposé, et le prix fut adjugé à la pièce de M. de Justi, qui avait le mieux combattu les monades. »

En 1734, Swedenborg avait consigné dans son *Prodromus* ses idées sur la théorie des atomes. Il regarde les atomes comme ayant généralement une forme sphérique, et il les considère comme associés de manière à constituer de petites masses diversement figurées. « C'est donc de lui, dit Dumas, qu'est venue la première idée de créer ainsi les cubes, les tétraèdres, les pyramides et les différentes formes cristallines, par des assemblages de sphères. » Dans les solides, les atomes se touchent ; mais il y a nécessairement entre eux des intervalles, en raison de la courbure de leur surface. Plus écartés dans les liquides, les atomes se tiennent à distance et laissent entre eux des espaces plus grandes. Dans ces espaces vides, il introduit d'autres atomes dont la forme se prête à les remplir ; ceux-ci ne sont plus des sphères, mais bien des particules terminées par des surfaces courbes concaves et disposées de manière à imiter une sorte de coin.

Enfin Lesage de Genève, dans sa *Chimie mécanique*, suppose qu'autour de chaque atome se meuvent, à des distances énormes et avec une vitesse inouïe, un grand nombre de particules qui poussent les atomes en tous sens et se neutralisent par conséquent : si nous mettons deux corps en présence, les particules émises sur la ligne droite par les deux corps seront de sens contraire et se neutraliseront. Les molécules qui agissent en sens contraire, ne rencontrant plus d'antagonistes, pousseront donc les deux corps l'un vers l'autre ; il a montré que cette hypothèse rend très bien compte de ce fait, que l'attraction est inversement proportionnelle au carré des distances. Pour arriver à la seconde loi, celle du produit des masses, Lesage a dû supposer que l'atome présentait une ouverture à son centre : de là l'hypothèse des « atomes troués » (Hanriot, *Constitution de la matière*).

Dalton, vers 1804, reprenant les idées des philosophes grecs, admet que la matière est formée d'atomes possédant chacun une étendue réelle et un poids constant, que les corps simples ne renferment que des atomes de la même espèce, que les corps composés se forment par la juxtaposition d'atomes d'espèce différente. Il fut amené à donner ainsi un sens précis à la notion vague et ancienne des atomes, par des travaux de laboratoire fort importants, et non par des spéculations purement philosophiques.

Ayant déterminé la composition du gaz des marais et du gaz oléfiant, tous deux composés d'hydrogène et de carbone, il reconnut que pour la même quantité de carbone, le dernier gaz renferme exactement moitié moins d'hydrogène que le premier. Il vit de même que, pour un même poids de carbone, l'acide carbonique contient deux fois plus d'oxygène exactement que l'oxyde de carbone ; il fit, en outre, des remarques analogues concernant les composés oxygénés de l'azote. Il généralisa alors ce fait et établit la loi des proportions multiples, qu'on peut énoncer ainsi : Lorsque deux corps se combinent en plusieurs proportions, le poids de l'un d'eux étant considéré comme l'unité, le poids de l'autre croît en quantité multiple du premier. Ainsi, dans les composés oxygénés de

l'azote, par exemple, le poids de l'azote étant considéré comme constant, les poids de l'oxygène varient dans des rapports très simples qui sont 1, 2, 3, 4, 5 et 6. C'est pour expliquer la *loi des proportions définies* et la *loi des proportions multiples*, cette dernière venant d'être découverte par lui, qu'il fit revivre la théorie des atomes. Car, si on admet la notion d'atomes, telle que la définit Dalton, ces deux lois s'expliquent parfaitement bien. En effet, les proportions définies suivant lesquelles les corps se combinent représentent les rapports invariables entre les poids des atomes qui se juxtaposent. Les proportions multiples indiquent le nombre variable d'atomes de la même espèce qui peuvent s'unir à un ou plusieurs atomes d'une autre espèce, ce dernier cas étant celui où deux corps forment ensemble plusieurs combinaisons.

« De telles combinaisons multiples ne pouvant s'effectuer, en effet, que par l'addition de nouveaux atomes entiers, il en résulte évidemment que les rapports numériques entre ces atomes sont nécessairement rationnels et généralement simples. De plus, le rapport entre les atomes d'un élément et ceux de l'autre demeure invariable dans une quelconque des combinaisons, quel que soit le poids que l'on considère. Si donc on prend dans des composés formés par l'union, à divers degrés, de deux éléments, des quantités qui renferment un poids constant de l'un d'eux, il est clair que les poids variables du second doivent être multiples les uns des autres comme le sont, dans les dernières molécules, les atomes de l'un par rapport aux atomes de l'autre.

« Les proportions définies, les proportions multiples suivant lesquelles les corps se combinent, représentent les poids de leurs atomes, non les poids absolus, mais les poids relatifs. Ce sont des nombres exprimant des rapports pondéraux. Le terme de comparaison, c'est le poids de l'un des atomes pris pour unité. Dalton choisit pour unité l'hydrogène. Si l'atome d'hydrogène pèse 1, quel sera le poids de l'atome d'oxygène ? Il sera 7 d'après Dalton, qui admettait qu'il faut 7 parties d'oxygène pour former de l'eau avec 1 partie d'hydrogène. Nous savons aujourd'hui que le nombre 7 est inexact, et que l'eau est formée de 8 parties d'oxygène pour 1 partie d'hydrogène. Mais, ce qu'il importe d'établir, c'est que les nombres 1 et 7 que Dalton envisageait comme les poids atomiques de l'hydrogène et de l'oxygène, représentaient précisément les proportions suivant lesquelles ces corps se combinent pour former de l'eau. Ses contradicteurs ne pouvaient nier ce fait ; mais, repoussant l'interprétation théorique, ils ne voulaient point accepter le mot. Ces poids atomiques de Dalton, Wollaston les nomma équivalents, H. Davy, nombres proportionnels, et l'on voit que ces notions de poids atomiques et d'équivalents, qui ont été séparées plus tard, ont été confondues dans l'origine et ne représentaient autre chose que les proportions pondérales suivant lesquelles les corps se combinent. Remarquons, d'ailleurs, que les déterminations numériques publiées par Dalton étaient loin d'être exactes, circonstances qui a pu soulever des critiques, mais qui n'enlève rien à la grandeur de sa découverte et à la force de sa conception » (Wurtz, *Histoire des doctrines chimiques*).

Dalton exposa sa théorie dans son *Système de philosophie chimique* paru à Londres en 1808 ; mais il résulte du passage suivant, extrait de l'*Histoire de la chimie*

de Thomson que ses idées sur la théorie atomique étaient parfaitement arrêtées dès l'année 1804 :

« Le 26 août 1804, dit Thomson, j'ai passé un jour ou deux à Manchester avec Dalton. Il m'expliqua ses idées sur la composition des corps. Suivant lui, les dernières particules de tous les corps simples sont des atomes. Ces atomes sont tous des sphères, et chacun d'eux possède un poids particulier qui peut être indiqué par un nombre. Pour plus de clarté, il représentait les atomes des corps simples par des symboles. Les suivants sont les symboles de quatre corps simples, avec les nombres qu'il affectait à ceux-ci en 1804 :

		Poids relatifs.
○	Oxygène	6,5
⊙	Hydrogène	1
◎	Carbone	5
◑	Azote	5

Les symboles suivants représentent la composition de certains composés binaires :

○ ⊙	Eau	7,5
○ ◑	Bioxyde d'azote	11,5
◎ ⊙	Gaz oléfiant	6
◑ ⊙	Gaz ammoniac	6
○ ◎	Oxyde de carbone	11,5

Les symboles suivants représentent la composition de quelques composés ternaires :

○ ◎ ○	Acide carbonique	18
◑ ○ ◑	Acide hypoazotique . .	16,5
◎ ○ ◎	Éther	11
⊙ ◎ ⊙	Hydrogène carboné . . .	7
○ ◑ ○	Acide nitrique	18

Thomson, dans son *Système des connaissances chimiques*, fit connaître la théorie de Dalton ; cet ouvrage ayant été traduit en français, Berthollet y ajouta, en 1808, une introduction dans laquelle il attaqua vivement la théorie atomique, et même la loi des proportions définies.

Cependant, l'hypothèse des atomes, formulée d'une façon précise par Dalton, fortifiée ensuite par les découvertes remarquables de Gay-Lussac, de Mitscherlich, de Dulong et Petit, sert aujourd'hui de base aux idées modernes sur la constitution de la matière.

HYPOTHÈSES ACTUELLES SUR LA CONSTITUTION DE LA MATIÈRE

Tout dans l'univers est constitué par un principe unique, auquel on a donné le nom générique de *matière*.

La matière que l'on peut définir : Tout ce qui offre une résistance à nos organes (*materiæ vis insita est potentia resistendi*. Newton), la matière est douée de certaines propriétés essentielles qui sont l'étendue, l'impénétrabilité, la mobilité et l'indestructibilité.

On entend par étendue, la propriété que possède chaque corps d'occuper une portion limitée de l'espace ; l'impénétrabilité est la propriété en vertu de laquelle une portion de l'espace occupée par un corps ne peut l'être en même temps par un autre.

La matière est constamment en mouvement, et lorsque l'on dit qu'un de ses caractères est l'inertie, cela ne signifie pas qu'elle est inerte, mais que tout corps soumis à l'action d'une force unique, instantanée, se meut constamment en ligne droite et avec une vitesse invariable. La première loi posée par Newton dans ses *Principes* est la suivante : « Tout corps persévère dans l'état de repos ou de mouvement uniforme en ligne droite dans lequel il se trouve, à moins que quelque force n'agisse sur lui et ne le contraigne à changer d'état. » Mais le repos n'est qu'une apparence ; toute la matière est dans un mouvement continuel : les astres se meuvent dans le ciel, les molécules se meuvent dans les corps qui nous paraissent immobiles. On peut donc supprimer sans inconvénient la première partie de cette loi, et dire simplement : les corps ne possèdent aucun pouvoir de modifier leur propre mouvement.

Comme l'a remarqué avec raison Helmholtz, nous ne connaissons et nous ne pouvons connaître que la matière active ; les particules infiniment petites, dont elle est composée, changent sans cesse de place, et, suivant les différentes formes de mouvement dont elles sont animées, produisent la gravitation, l'affinité chimique, la chaleur, la lumière, l'électricité.

A l'exception des phénomènes de la gravitation, nous voyons dans l'histoire des sciences, qu'on a commencé, non par considérer ces manifestations comme le résultat des propriétés de la matière elle-même, mais à les attribuer à l'action de forces hypothétiques, imaginées pour expliquer chaque grande catégorie de phénomènes : ainsi ceux de la chaleur, de la lumière, de l'électricité, du magnétisme, ont donné lieu à la création imaginaire de fluides calorifique, lumineux, électrique, magnétique. La science aujourd'hui, se dégageant enfin de la métaphysique, ne reconnaît plus ces fluides impondérables, et considère les phénomènes physiques et chimiques comme les manifestations immédiates des corps vibrants, qui, par de simples transformations de mouvements, donnent naissance au son, à la chaleur, à la lumière et à l'électricité.

Dès 1845 Aug. De la Rive s'exprimait ainsi en rendant compte de la conception qui a fondé la physique moderne :

« Elle repose sur la notion de l'existence dans tout l'univers d'une matière éthérée, excessivement subtile, d'une élasticité parfaite, dans laquelle sont suspendus et flottent, pour ainsi dire, les atomes de la matière pondérable. Exercer les uns sur les autres une attraction mutuelle, déterminer dans cette substance éthérée, dont ils sont entourés, des ondulations plus ou moins intenses, plus ou moins rapides, tel serait le rôle des atomes pesants qui, se groupant eux-mêmes sous la forme tantôt de solides, tantôt de liquides, tantôt de gaz, constitueraient les corps. Tous les phénomènes de rayonnement, la lumière, la chaleur rayonnante, les radiations chimiques ne sont alors que les effets de ces ondulations se propageant dans l'éther. Tous les phénomènes de dilatation, de conductibilité, de chaleur latente et spécifique, tous ceux qui se rattachent à l'électricité, au magnétisme, aux actions chimiques ou moléculaires, sont le résultat de l'action mutuelle et combinée de l'attraction des particules pesantes et des mouvements ondulatoires de l'éther.

« Cette idée, dont la conception est moins facile et qui se prête avec plus de peine au calcul, a pourtant sur la précédente une supériorité incontestable, par sa simplicité réelle et par son plus grand degré de généralité. Un seul fluide répandu partout, au lieu de quatre ou six fluides impondérables distincts ; des mouvements produits par les corps pondérables dans ce fluide unique, et non des particules matérielles, tantôt d'une espèce, tantôt d'une autre, émises par eux ; voilà sans aucun doute des notions plus satisfaisantes pour l'esprit, parce qu'elles sont plus en rapport avec celles que nous fournissent les sensations dont, comme pour l'ouïe, nous avons pu nettement déterminer la cause ; parce qu'elles sont plus d'accord avec les faits observés ; parce qu'enfin elles convergent davantage vers cette unité que nous aimons à chercher dans l'ordre physique. Un atome pesant, un fluide éthéré remplissant l'univers, un mouvement dans ce fluide produit par l'atome ; c'est simple, c'est grand, c'est vrai peut-être. »

La matière est, en outre, indestructible ; cette vérité, qui semble aujourd'hui évidente par elle-même, a cependant été rejetée pendant très longtemps. On s'imaginait que les choses pouvaient s'évanouir en un rien absolu, ou naître de rien ; mais l'accumulation graduelle et encore plus la systématisation des faits ont renversé peu à peu cette conviction. La chimie quantitative, en poursuivant, la balance à la main, toutes les transformations de la matière, a démontré que sa destruction apparente n'était que des changements d'état. Il nous est facile de concevoir que la matière puisse diminuer de volume, par exemple par la compression ; mais nous ne pouvons pas nous imaginer que sa quantité soit amoindrie, car ce serait croire que certaines de ses parties constituantes pussent se réduire à rien. Or il est aussi impossible de penser que quelque chose devienne rien, qu'il est impossible de penser que rien devienne quelque chose : l'anéantissement de la matière est donc aussi inconcevable que sa création. Nous sommes ainsi amenés à reconnaître qu'elle est éternelle, qu'elle n'a pas eu de commencement et qu'elle n'aura pas de fin.

Mais qu'est-ce donc que la matière, ce *substratum* de tous les phénomènes

observables ? La question posée ainsi n'a pas plus de solution que toutes celles qui se rapportent à l'origine et à l'essence des choses ; si, au contraire, on nous demande de quoi est composée la matière, nous pourrons répondre qu'elle est formée d'un petit nombre de corps simples, qui peut-être peuvent se réduire à un seul, combinés ou mélangés les uns avec les autres. Ces combinaisons ou ces mélanges jouissent de propriétés différentes, suivant la nature et le nombre de leurs composants ; ils peuvent, en outre, se détruire et se reproduire indéfiniment, toutes les fois que leurs atomes, semblables ou différents, se trouvent en présence dans un milieu convenable et dans des conditions déterminées. Quand leurs atomes s'agrègent, des corps nouveaux prennent naissance ; quand ils se désagrègent, des corps, préalablement existants, se dissolvent. Les corps simples, ou du moins ceux qui jusqu'à présent sont irréduits, sont au nombre de 67.

Mais ces corps sont-ils réellement simples ? Ne résulteraient-ils pas d'un certain nombre encore plus petit de corps élémentaires ? Ou même ne seraient-ils pas de simples modifications d'une seule et même substance ?

Si on remarque qu'à mesure que nos moyens de décomposition augmentent de puissance, certains corps, réputés simples, ont été ensuite ramenés à un état de composition plus élémentaire, il est permis de supposer que le nombre des corps, aujourd'hui irréduits, diminuera avec le temps.

Mais faut-il en conclure que les corps simples ne sont qu'une suite de différenciations subies par une substance primordiale ? Les théories actuelles autorisent cette conjecture hardie et grandiose. « L'étude de la lumière et de la chaleur, dit le père Secchi, nous a conduit à regarder comme infiniment probable que l'éther n'est autre chose que la matière elle-même parvenue au plus haut point de ténuité, à cet état de rareté extrême qu'on appelle état atomique. Par suite, tous les corps ne seraient, en réalité, que des agrégats des atomes mêmes de ce fluide. » (*Unité des forces physiques*).

« Y a-t-il deux espèces de matière ? dit à son tour Saigey. Nous ne pouvons plus guère le concevoir maintenant que tout se réduit pour nous à des mouvements. En quoi pourraient différer ces deux espèces de matières ? C'est donc que l'une ne serait pas soumise aux lois du mouvement de la même manière que l'autre ! Il y aurait donc deux mécaniques ! Eh ! non ; de même qu'il n'y a qu'un code pour les mouvements, il ne peut y avoir qu'une seule essence pour la matière, et les molécules de matière ordinaire doivent nous apparaître comme des agrégats d'atomes éthérés. C'est sous cette forme que nous nous représentons les molécules élémentaires des corps simples, du fer, du plomb, de l'oxygène, du carbone. Les molécules de ces corps ne diffèrent pas dans leur substance, mais diffèrent seulement dans l'arrangement intérieur des atomes éthérés qui les composent. » (*La physique moderne*).

« On irait ainsi, par ce que Newton appelait une atténuation progressive de la matière, des composés les plus complexes à l'éther, seul irréductible et simple. D'après les idées de Graham, l'unité de substance dans l'univers serait en harmonie avec l'unité de la loi de la pesanteur. Une matière primordiale dérivée de l'éther, mais caractérisée par l'attribut de gravité, se résoudrait en particules intimes qui, égales en poids et en volume, s'agrégerait par poids et par

volumes inégaux, pour produire, par une sorte de polymérisation graduelle, nos diverses sortes d'éléments hétérogènes. Ces agrégats ne pourraient avoir de stabilité que dans certaines conditions de grandeur, de puissance et de coordination, d'où résulteraient leur dissemblance et leur fixeté. » (Bourdeau, *Théorie des sciences*).

On ne peut faire que des conjectures sur ces éléments primordiaux ; on a supposé que l'hydrogène, étant le plus léger de tous les corps connus, se rapprochait le plus de la substance pondérable primitive. Cette hypothèse semblait être justifiée par l'opinion de Prout, d'après laquelle les poids des atomes de la plupart des corps simples seraient des multiples du poids de l'hydrogène. Cette opinion soutenue par Thomson, et plus tard par Dumas, ne s'accorde pas cependant avec les déterminations stœchiométriques précises. Les recherches entreprises par Berzélius, Turner, Marignac et Stas, précisément dans le but de la vérifier, ont montré que les poids atomiques de beaucoup de corps simples, quoique s'en rapprochant beaucoup, n'étaient pas des multiples exacts du poids atomique de l'hydrogène, et qu'ils ne pouvaient par conséquent être représentés par des nombres entiers si l'on prenait pour unité le poids atomique de l'hydrogène. Il n'y a pas non plus de rapport simple entre ces divers poids atomiques.

« Marignac, dit Lothar Meyer, a montré, chose digne de remarque, que, parmi les poids atomiques les mieux déterminés, la grande majorité se rapproche beaucoup de multiples simples du poids atomique de l'hydrogène, ce qui peut être dû à un pur hasard. Ne pourrait-on pas supposer que les atomes de tous les corps simples, ou du moins de beaucoup d'entre eux, sont essentiellement formés de parties plus petites d'une matière primitive unique, peut être l'hydrogène ; et que, si leurs poids ne paraissent pas être des multiples simples les uns des autres, cela tient à ce que, en plus des particules de cette matière primitive, les atomes contiennent une quantité plus ou moins grande de l'élément qui remplit l'univers et qu'on appelle l'éther, élément qui n'est peut être pas tout à fait impondérable ? C'est là une hypothèse qui ne me paraît pas complètement inadmissible. » (*Théories modernes de la chimie*).

Nous examinerons du reste à part l'hypothèse de l'unité de la matière.

Quoi qu'il en soit, les changements de volume que les corps en général et les gaz surtout subissent sous l'influence de la chaleur et de la pression, prouvent qu'ils sont formés de particules qui ne se touchent pas. L'expérience apprend, en effet, qu'on peut diminuer le volume des corps par la compression ou le refroidissement, et l'augmenter par une élévation de température. Ce fait ne peut se concilier avec l'idée de la continuité de la matière, et on ne saurait l'expliquer entièrement qu'en admettant que les atomes des corps sont séparés par des intervalles très grands comparativement à leurs dimensions ; ces intervalles sont remplis par l'éther, au milieu duquel les atomes sont continuellement en vibration.

L'éther est un fluide formé par une matière très raréfiée, élastique et agité par des vibrations perpétuelles qui lui sont transmises par la matière atomique, et qu'il renvoie à la matière atomique. Ce fluide est impondérable, car, pénétrant tous les corps dont il remplit les vides intra-moléculaires, nous ne pou-

vons déterminer son poids ; mais cela ne veut pas dire qu'il soit immatériel. Non seulement il se trouve à l'intérieur de tous les corps, mais il est encore universellement répandu dans l'espace, et l'une des preuves de son existence est tirée de la propagation de la lumière qui, partant des confins des mondes, n'arrive jusqu'à nous, que parce que les astres parcourent leur trajectoire au sein d'un milieu capable de recevoir et de transmettre des mouvements vibratoires.

Un agrégat d'atomes de différente nature réunis les uns aux autres par l'affinité constitue la molécule ; ainsi deux atomes d'hydrogène et un atome d'oxygène forment une molécule d'eau.

La molécule a une masse déterminée, un centre de gravité et des mouvements propres, qui sont exécutés indépendamment de ceux de la molécule, absolument comme les différents mouvements à la surface de la terre sont exécutés indépendamment de la révolution de notre planète dans son orbite.

Les molécules, qui constituent un corps, conservent leurs positions respectives et sont enchaînées les unes à l'égard des autres, quoique chacune ait son orbite, par la cohésion, force qui est peut-être de même nature que l'affinité, mais qui, agissant à des distances différentes, produit des effets différents.

Jusqu'à présent on n'a jamais pu apercevoir les atomes, même à l'aide des microscopes les plus puissants, mais cela ne prouve rien contre leur existence, ainsi qu'on peut le démontrer à l'aide de l'expérience suivante rapportée par Tyndall :

« L'eau ne dissout pas la résine, mais l'alcool peut le faire ; et quand on verse dans de l'eau un peu d'alcool contenant de la résine en dissolution, cette dernière se sépare immédiatement en parcelles solides, qui donnent à l'eau une teinte laiteuse. Ce précipité est plus ou moins grossier; suivant la quantité de résine dissoute, on peut l'obtenir en caillot ou en parcelles extrêmement fines. Le professeur Brücke a indiqué les proportions qui donnent des parcelles tout à fait convenables au but que nous nous proposons. On fait dissoudre 1 gr. de résine pure dans 87 gr. d'alcool absolu ; puis on verse la dissolution limpide dans un flacon plein d'eau claire que l'on agite vivement. Il se forme ainsi un précipité d'une finesse extrême, qui révèle sa présence par son action sur la lumière. Si l'on place une surface noire derrière le flacon et qu'on y laisse arriver la lumière d'en haut ou par devant, le milieu paraît distinctement bleu.

« Ce flacon, préparé d'après la méthode de Brücke, a été soumis à M. Huxley, qui a examiné le liquide avec son microscope le plus puissant. M. Huxley n'a pu discerner aucune particule distincte. Et, cependant, si elles avaient eu, disait-il, un quatre-millième de millimètre en diamètre, elles n'auraient pu échapper à son observation. Mais il lui fut impossible d'en apercevoir une seule : sous le microscope, le liquide trouble ne pouvait se distinguer de l'eau distillée. »

Cette expérience prouve non-seulement l'extrême divisibilité de la matière, mais aussi que le microscope est un instrument dont la puissance a une limite, et que ce n'est pas une raison parce que, à l'aide de cet instrument, on ne peut apercevoir une chose, pour que celle-ci n'existe pas en réalité, car, dans la goutte du liquide de Brücke, examinée par Huxley, il y avait certainement en suspension des particules de résine.

Maxwell a dit avec raison : « Ce qui se voit est fait avec des choses qui ne se voient pas. »

On a tenté, dans ces derniers temps, de déterminer les dimensions, les distances et les rapports des molécules ; mais jusqu'à présent la science n'a pu fournir, à ce sujet, que des conjectures. Ces essais doivent cependant être considérés, non comme des fantaisies scientifiques, mais comme des tentatives sérieuses faites par des physiciens et des géomètres de premier ordre.

Gaudin, dans son *Architecture du monde des atomes*, a essayé de donner une idée de la dimension et du nombre des molécules d'un corps, en partant des dernières parties visibles au microscope. Froment, par des moyens mécaniques d'une extrême délicatesse, est arrivé à diviser un millimètre en *mille parties égales*, et avec une telle précision, qu'en le regardant avec un puissant microscope, la division paraît tout aussi régulière que pour un mètre divisé en millimètres. Il existe des infusoires si petits que leur corps est compris dans la largeur d'une de ces divisions. En portant le diamètre d'un de ces infusoires à un mètre, la supposition la plus modérée que nous puissions faire, dit Gaudin, est que les molécules organiques qui constituent son corps aient un millimètre de diamètre.

« Ces molécules seraient de la nature de l'albumine, c'est-à-dire de beaucoup les plus grosses, étant, en fait d'atomes, comme une corbeille pleine de grains de raisin est à une grappe de raisin, si on les comparait aux plus grosses molécules définies cristallisables ; ce qui nous amène à conclure que le diamètre de ces grosses molécules comprendrait au moins dix distances d'atomes, puisque déjà, dans les grosses molécules définies cristallisables, on rencontre quelquefois des diamètres égaux à sept ou huit distances d'atomes.

« Cela donne, en résumé, pour la distance maximum des atomes chimiques entre eux dans les molécules, le dixième du millième d'un millième de millimètre, soit *un dix millionième de millimètre*.

« C'est un nombre d'une petitesse pour ainsi dire infinitésimale ; car si nous en formons la base du calcul, pour déterminer le nombre des atomes chimiques contenus dans un fragment de matière de grosseur sensible, par exemple, d'un cube en métal de $0^m,002$ de côté, gros comme une tête d'épingle, nous trouvons que ce nombre serait représenté par le cube de 20 millions, soit par le chiffre 8 suivi de 21 zéros :

8 000 000 000 000 000 000 000.

« De sorte que si l'on voulait compter le nombre des atomes métalliques contenus dans une grosse tête d'épingle, en en détachant chaque seconde par la pensée un milliard, soit 1000 millions, il faudrait continuer cette opération plus de deux cent cinquante mille ans, exactement 253.678 ans.

« C'est un résultat si exorbitant que, chaque fois que j'en ait fait le calcul, j'ai craint d'y avoir commis une grosse erreur ; c'est pourquoi je me décide à transcrire ici les données numériques du problème, pour que chacun puisse les vérifier :

L'heure contient	3.600 secondes
Le jour	86.400 —
L'année	31.536.000 —

Calculant par logarithmes, on trouve :

Heure log. 3.600	=	3,5563025
Jour log. 24	=	1,3802112
Année log. 365	=	2,5022929
		7,4988066
Multiplié par un milliard	+	9,0000000
		16,4988066
Log. de 8 suivi de 21 zéros		21,9030900
		5,4042834 = 253.658 ans.

Voici encore un calcul dû à Crookes, qui montre aussi d'une façon saisissante le nombre immense des atomes ou des molécules contenu dans un volume relativement petit d'un gaz :

« D'après les meilleures autorités, un ballon de verre d'environ 13,5 centimètres de diamètre, comme ceux dont nous nous servons souvent, contient plus d'un septillion de molécules (1 000 000 000 000 000 000 000 000). Or, si nous y faisons le vide à un millionième d'atmosphère, le ballon contiendra encore un quintillion de molécules. . . .

« Pour donner une idée de ce nombre énorme, je prends le ballon dans lequel j'ai fait le vide, et je le perce avec l'étincelle de la bobine d'induction. Cette étincelle produit une ouverture tout à fait microscopique, mais qui est pourtant assez grande pour permettre aux molécules gazeuses de pénétrer dans le ballon et de détruire le vide. L'air qui se précipite au-dedans vient frapper sur les palettes de la petite roue (du radiomètre) et la fait tourner comme celle d'un moulin à vent. Supposons que la vitesse des molécules soit telle qu'il en entre dans le ballon cent millions par seconde. Combien de temps croit-on qu'il faille dans ces conditions pour que ce petit récipient se remplisse d'air? Sera-ce une heure, un jour, une année, un siècle? Il faudra presque une éternité, un temps si énorme que l'imagination elle-même est impuissante à le bien concevoir. Si l'on suppose qu'on ait fait le vide dans un ballon de verre de cette grosseur, rendu indestructible, et que ce ballon ait été percé lors de la création du système solaire; si l'on suppose que ce ballon existât à l'époque où la terre était informe et sans habitants; si l'on suppose qu'il ait été témoin de tous les changements merveilleux qui se sont produits pendant la durée de tous les cycles des temps géologiques, qu'il ait vu apparaître le premier être vivant et qu'il doive voir disparaître le dernier homme ; si l'on suppose qu'il doive durer assez pour voir s'accomplir la prédiction des mathématiciens d'après laquelle le soleil, source de toute énergie sur la terre, doit n'être plus qu'une cendre inerte, quatre millions de siècles après sa formation; si l'on suppose tout cela, — avec la vitesse d'entrée que nous avons admise pour l'air, vitesse égale à cent millions de molé-

cules par seconde — le petit ballon aura à peine reçu un septillion de molécules (1).

« Mais que dira-t-on si j'ajoute que ce septillion de molécules va entrer par ce trou microscopique avant que cette conférence ne soit terminée ? Les dimensions de l'ouverture restant les mêmes, ainsi que le nombre des molécules, ce paradoxe apparent ne peut s'expliquer que si l'on suppose les molécules réduites à des dimensions presque infiniment petites, de manière à entrer dans le ballon, non plus avec une vitesse de 100 millions par seconde, mais bien avec celle d'environ 300 quintillions par seconde. J'ai fait le calcul ; mais quand des nombres sont si considérables, ils cessent d'avoir un sens pour nous, et ces calculs sont aussi inutiles que s'il s'agissait de compter les gouttes d'eau contenues dans l'Océan. »

« Nous sommes entre deux infinis, dit le père Secchi, l'infiniment grand des espaces célestes et l'infiniment petit des distances atomiques. »

William Thomson a fait des recherches très intéressantes pour déterminer approximativement les dimensions des atomes, en se basant sur des calculs de Cauchy et sur des considérations de thermo-dynamique ; les nombres indiqués par l'illustre savant anglais, quoique obtenus par des voies différentes, sont sensiblement concordants.

Supposons la lune construite avec des briques et du mortier ; vue dans nos plus puissants télescopes, elle paraîtrait parfaitement homogène dans sa texture, et il nous serait impossible de distinguer son hétéréogénéité, d'apercevoir le passage des briques au mortier.

Demandons-nous maintenant en combien de morceaux on devrait briser cette lune pour que ces morceaux ne fussent plus, en moyenne, semblables entre eux. Une pièce massive de cette maçonnerie de 100 mètres cubes, par exemple, pourrait à peine être distinguée d'une autre pièce de maçonnerie de même dimension, si, dans chacune, les briques étaient disposées dans le même ordre et si le mortier avait la même épaisseur. Il pourrait bien y avoir quelque petite

(1) D'après M. Johnstone Stoney, un centimètre cube d'air contient environ un sextillion de molécules. Par conséquent, un ballon de 13,5 centimètres de diamètre contient un nombre de molécules égal à

$$13{,}5^3 \times 0{,}5236 \times 1.000\,000\,000\,000\,000\,000\,000.$$

c'est-à-dire

1.288 252 350 000 000 000 000 000

de molécules d'air sous la pression ordinaire. Par conséquent, lorsque l'air du ballon est amené à ne plus exercer que la pression d'un millionième d'atmosphère, il contient encore

1.288 252 350 000 000 000

de molécules, et si l'on perce le ballon à l'aide de l'étincelle d'induction,

1.288 251 061 747 650 000 000 000

de molécules devront rentrer par l'ouverture. S'il passe 100 millions de molécules par seconde, le temps nécessaire pour le passage de toutes ces molécules sera

12 882 510 617 476 500 secondes.
ou 214 708 510 291 275 minutes.
ou 3 578 475 171 521 heures.
ou 149 103 132 147 jours.
ou 408 501 731 ans.

différence entre ces deux blocs de maçonnerie, dans l'une une fraction de brique pourrait dépasser plus d'un côté que de l'autre, par exemple, mais, en somme, ces deux masses de maçonnerie pourraient être considérées comme homogènes. Mais si on brise l'une de ces masses en fragments formant environ le dixième en volume des briques primitives, on obtiendra des pièces distinctes les unes des autres; l'une pourra être entièrement formée de mortier, une autre entièrement de brique, et une troisième en partie de brique et en partie de mortier. Ces fragments seront donc parfaitement hétérogènes. C'est une telle dissemblance entre les parties contiguës très petites, qui, dans les corps transparents, résulte de la disposition des atomes et de leurs intervalles.

Cauchy avait dit « que les couleurs du prisme montrent que la sphère des actions moléculaires dans les corps transparents liquides ou solides est comparable à la longueur d'onde des rayons lumineux », c'est-à-dire que pour expliquer la décomposition de la lumière blanche par la réfraction, il est nécessaire de tenir compte de l'effet de la distance entre les particules de matière sur le mouvement du milieu luminifère. Si la matière était absolument homogène, il pourrait y avoir réfraction, mais il n'y aurait pas dispersion; par conséquent, puisque la lumière, en traversant un prisme, se décompose, c'est que la matière du prisme est hétérogène et que la grandeur des dernières parties hétérogènes ne dépasse pas la longueur d'onde de l'une des couleurs du prisme que cette hétérogénéité nous permet de séparer.

On peut donc, à l'aide de cette donnée de Cauchy, arriver à déterminer approximativement les dimensions des grains de la matière qui constitue le prisme. En effet, la longueur moyenne d'une onde de lumière visible est environ $0^{mm},0005$ ou $0^{mm},0006$. Mais les dimensions des grains de la matière sont probablement inférieurs à la longueur d'onde, autrement la dispersion, dans l'hypothèse de Cauchy, serait beaucoup plus considérable. « Cependant, dit Tait, nous ne pouvons pas supposer qu'elle soit de beaucoup inférieure à la dix-millième partie de la longueur d'onde de la lumière. Cela veut dire que sur le trajet qu'embrasse l'une de ces ondes lumineuses, dont la longueur est d'environ $0^{mm},0006$ ou $\frac{1}{1650}$ de millimètre, il ne peut y avoir plus de 10.000 alternations de brique à mortier, pour ainsi dire, et de nouveau de mortier à brique. Par suite, en prenant comme facteurs 10.000 et 1.650, nous pouvons dire que, dans un millimètre, cette hétérogénéité ou cette alternation — appelez-la comme vous voudrez — de molécules et d'intervalles, ne peut se produire plus souvent que 16 500 000 fois. 16 500 000 par millimètre serait donc la première approximation très grossière de la valeur de l'hétérogénéité ou de la structure grenue de la matière » (1).

On peut démontrer, à l'aide de l'électromètre de Thompson, que le contact de deux métaux, d'une plaque de zinc et d'une plaque de cuivre, développe de l'électricité. Si l'on sépare ensuite ces deux plaques, la plaque de cuivre sera chargée d'électricité négative, et la plaque de zinc d'électricité positive. Ces

(1) *Conférences sur quelques-uns des progrès récents de la physique.*

deux plaques étant chargées d'électricité de nom contraire s'attireront. Voyons maintenant comment Thompson est arrivé, au moyen de ces données, à déterminer approximativement le diamètre des atomes.

Si l'on pouvait mesurer la valeur de l'attraction électrique entre le plateau de zinc et le plateau de cuivre, on évaluerait ainsi le travail effectué par cette attraction en laissant le plateau de zinc s'élever jusqu'au plateau de cuivre. « Une certaine force, dit Tait, agit le long d'un certain trajet, et nous pouvons calculer le travail effectué par la force. Supposons que nous prenions un très grand nombre de plateaux de zinc et de plateaux de cuivre excessivement minces. Mettons d'abord en bas un plateau de zinc et approchons de lui un plateau de cuivre qui ne le toucherait que par un coin : il y a une attraction électrique entre les deux plateaux. Laissons le plateau de cuivre tomber sur celui de zinc : un certain travail sera effectué. La surface supérieure se trouve alors être de cuivre. Approchons de cette surface un nouveau plateau de zinc, répétons l'expérience, et ainsi de suite : finalement nous aurons une pile de plateaux de zinc et de cuivre superposés. On peut calculer le travail qui serait effectué dans ce cas, mais il est facile de voir que la quantité de travail ne dépend pas de l'épaisseur du plateau de zinc ou de cuivre. En sorte qu'on peut rendre les plateaux aussi minces que l'on veut, la quantité de travail effectué par la pile de plateaux de zinc et de cuivre, quand son épaisseur augmenterait d'un centimètre, serait d'autant plus grande qu'il y aurait plus de plateaux dans cette épaisseur. Il faut donc les rendre de plus en plus minces et plus nombreux dans la même proportion : alors on obtiendra, avec la même masse, un travail électrique de plus en plus grand, et, en poussant l'opération assez loin, on aurait une quantité de travail suffisante pour fondre toute la masse de zinc et de cuivre si le travail était obtenu sous forme de chaleur. Nous voici arrivés à notre explication.

« Il résulte du raisonnement que je viens de faire que, si du zinc et du cuivre, réduits en poudre fine, étaient mélangés ensemble, il serait possible, s'il n'y avait pas de limite à leur division, de rendre les poudres tellement fines que, mélangées ensemble, elles prendraient feu ou au moins fondraient. Or, nous connaissons par l'expérience la quantité de chaleur qui se dégage lorsqu'on mélange du cuivre et du zinc pour former le laiton, de sorte que nous pouvons calculer quelle doit être la petitesse de leurs particules physiques pour que, mélangées ainsi ensemble, elles dégagent une quantité de chaleur qui ne soit pas inférieure à celle qui est observée. Le calcul dépend de beaucoup d'éléments dont nous n'avons pas encore de mesures précises, de sorte que les nombres que nous pouvons donner ne sont qu'approchés ; mais nous pouvons supposer que l'erreur ne dépasse pas 30 ou 40 pour 100, ce qui suffit pour une première approximation dans une question aussi difficile. Il semble que si l'épaisseur des plateaux de zinc ou de cuivre était réduite seulement à $0^{mm},000\,000\,036$ il se dégagerait, si on les empilait alternativement, une quantité de chaleur qui serait plus qu'équivalente à celle qui est produite dans l'action chimique, pendant la fusion. Nous voyons donc, en traitant la question à ce point de vue, que $0^{mm},000\,000\,036$ est bien au-dessous de l'épaisseur à laquelle on peut réduire — en admettant que ce soit possible — un plateau de zinc ou un plateau de cuivre,

sans qu'ils cessent d'être du zinc ou du cuivre, tels que nous connaissons ces métaux. Cela veut dire que les dimensions des grains dans ces métaux dépassent considérablement $0^{mm},000\ 000\ 036$. »

La troisième méthode, employée par Thompson pour arriver à déterminer la grandeur des atomes, repose sur les forces mises en jeu lorsqu'on souffle une bulle de savon.

Par des calculs, que nous ne rapporterons pas ici, Thompson a prouvé que lorsque l'épaisseur de la bulle n'est plus que de $0^{mm},000\ 000\ 025$, cette épaisseur ne pouvait plus être constituée que par quelques molécules superposées.

Daniel Bernouilli a émis le premier l'idée que les gaz sont formés de petites particules libres dans l'espace et animées de mouvements rectilignes très rapides, de telle sorte que la tension des fluides élastiques résulte du choc de leurs particules contre les parois des vases, dans lesquels ils sont emprisonnés. Telle est l'origine de la théorie cinétique des gaz, qui fut reprise et développée ensuite par différents savants.

La loi de Mariotte apparaît comme une conséquence naturelle d'une telle constitution. Qu'un gaz occupant un certain volume et composé d'un nombre déterminé de molécules soit contenu dans un espace clos, par exemple dans le cylindre d'une machine pneumatique, la pression sur le piston sera déterminée par la somme des chocs des molécules répandues dans la couche avoisinante ; que le volume du gaz soit réduit, le nombre des molécules augmentera dans cette couche, ainsi que la somme des chocs, et la pression subira une augmentation proportionnelle. Les vitesses avec lesquelles se meuvent ces molécules sont immenses, ainsi que nous le verrons tout à l'heure. Ces molécules ne peuvent pas parcourir de grands espaces, car leur nombre est tellement grand qu'à chaque instant elles entrent en conflit, s'entrechoquent et rebondissent de telle sorte qu'il en résulte des changements de vitesse et de direction. Ainsi, dans une masse gazeuse, les molécules se meuvent dans tous les sens avec des vitesses variables, et entre deux chocs, dans des directions sensiblement rectilignes.

« La théorie des gaz, fondée, il y a cent ans, par Daniel Bernouilli, est arrivée, dans ce dernier quart de siècle, à un tel degré de perfectionnement par les travaux de Herapath, Joule, Clausius et Maxwell, qu'on y trouve aujourd'hui l'explication de toutes les propriétés non chimiques des gaz.

« Bien qu'on ne sache pas ce que c'est qu'un atome, on peut admettre comme une vérité scientifique établie, qu'un gaz est formé par des molécules en mouvement que des chocs ou influences réciproques empêchent de suivre des lignes droites avec des vitesses constantes, et qui sont distribuées de telle manière, que la longueur moyenne des parties presque rectilignes de la trajectoire de chaque molécule est égale à plusieurs fois la distance moyenne du centre de la molécule au centre de la molécule la plus voisine. Si ces molécules étaient des globes élastiques durs et agissant les uns sur les autres par leur contact, leurs trajectoires seraient des zigzags, composés de parties rectilignes subissant des changements brusques de direction. C'est en partant de cette hypothèse que Clausius a prouvé, par une simple application du calcul des probabilités, que la longueur

de la trajectoire libre parcourue par chaque molécule entre deux chocs consécutifs, est au diamètre de ce globe, dans le rapport de tout l'espace dans lequel les globes se meuvent, à huit fois la somme de leur volume. Mais nous ne pouvons admettre que les molécules d'aucun gaz soient des globes élastiques durs. Deux quelconques d'entre elles doivent, dans tous les cas, agir l'une sur l'autre, de telle manière que lorsqu'elles arrivent très près l'une de l'autre, elles subissent un changement de direction et de vitesse. Ces actions réciproques (que nous appelons forces), étant différentes à différentes distances, doivent varier avec ces distances suivant une certaine loi. Or, si les molécules étaient des globes élastiques durs agissant seulement par leur contact, la loi de la force serait *zéro* lorsque la distance entre deux centres serait plus grande que la somme des rayons, et *répulsion infinie* lorsque cette distance serait moindre que la somme des rayons. L'intervalle entre ces deux limites doit évidemment être un peu rétréci ; et nous admettons, quant à nous, comme beaucoup plus probable, que les molécules qui constituent les gaz sont élastiques molles. Car, d'après les expériences de Maxwell sur les variations de la fluidité des gaz, le temps qui s'écoule entre deux chocs consécutifs des molécules gazeuses est indépendant de la vitesse avec laquelle ces molécules se meuvent, ce qui ne saurait avoir lieu que pour les molécules élastiques molles ; pour des molécules dures, le temps qui s'écoule entre deux chocs consécutifs serait inversement proportionnel aux vitesses du mouvement des molécules.

« Nous savons par les travaux de Joule, Maxwell et Clausius, que la vitesse moyenne des molécules de l'oxygène, de l'azote et de l'air atmosphérique est, à la température et à la pression ordinaires, d'environ 500 mètres par seconde, et que le temps moyen entre deux chocs consécutifs est de un cinq-mille-millionième de seconde. Il en résulte que la longueur moyenne de la trajectoire de chaque molécule entre deux chocs consécutifs est d'environ $0^{mm},0001$. Maintenant comme nous avons abandonné l'hypothèse des molécules élastiques dures, où dimensions des molécules et chocs avaient une signification parfaitement nette, il nous faut définir ces termes. Pour cela, remarquons que, lorsque deux molécules se heurtent, la distance de leurs centres est minimum, et que, lorsqu'elles se quittent, en vertu de la répulsion qui suit le choc, cette distance augmente. Si les molécules étaient dures, le minimum de la distance des centres serait égal à la somme des rayons ; mais en réalité il est très différent dans différents chocs ; et nous pourrons, en considérant seulement le cas de molécules égales, définir le rayon d'une molécule la moitié de la moyenne de la plus courte distance des centres dans un grand nombre de chocs.

« Le diamètre d'une molécule sera, d'après cela, le double du rayon ainsi défini, et son volume une sphère de ce rayon ou de ce diamètre. La définition du rayon que nous venons d'adopter n'est pas tout à fait exacte, mais nous l'admettons ici pour nous rendre plus facile la combinaison que nous nous proposons de faire des résultats obtenus par Clausius et Maxwell.

« D'après les expériences de Cagniard, de Latour, Faraday, Regnault et Andrews sur la condensation des gaz, il faut admettre qu'aucun gaz ne peut être rendu 40.000 fois plus dense qu'à la pression et à la température ordinaires,

sans que son volume soit devenu plus petit que la somme des volumes de ses molécules. Donc, d'après le grand théorème de Clausius cité plus haut, la longueur moyenne de la trajectoire entre deux chocs consécutifs ne peut pas être plus grande que 5000 fois le diamètre de la molécule, et le nombre des molécules dans l'unité de volume ne peut pas dépasser 20 000 000 divisé par le volume d'une sphère ayant cette longueur moyenne pour rayon.

« La longueur de la trajectoire étant égale, comme nous venons de le montrer tout-à-l'heure, à un dix-millième de millimètre, le diamètre des molécules gazeuses ne doit pas être moindre que cinq dix-millionièmes de millimètre, et le nombre des molécules dans 1 cent. cube de gaz, à la densité ordinaire, ne peut être plus grand que 6×10^{21}, ou

6 000 000 000 000 000 000 000

« Quant aux solides et aux liquides, leur densité étant de 5 à 16000 fois plus grande que celle des gaz, le nombre de leurs molécules, dans 1 cent. cube, est de 3×10^{22} à 10^{25}. La distance des centres de deux molécules sera, d'après cela, de 14 à 46 dix-millionièmes de millimètre.....

« Pour nous faire une idée de la manière dont, d'après ce qui précède, ces corps sont constitués, figurons-nous une goutte de pluie ou un globe de verre de la grosseur d'un pois, et supposons-les grossis jusqu'à égaler le volume de la terre, leurs atomes étant grossis dans la même proportion. La sphère ainsi obtenue sera composée de petites sphères plus grosses que des grains de plomb, et plus petites que des balles de *cricket* ou des oranges. » (*Nature*, traduction de la *Revue Scientifique*).

Le tableau suivant résume, d'après Maxwell, quelques-unes des données moléculaires, relatives à l'hydrogène, à l'oxygène, à l'oxyde de carbone et à l'acide carbonique :

	Hydrogène	Oxygène	Oxyde de carbone	Acide carbonique
Masse de la molécule (hydrog. = 1).	1	16	14	32
Vitesse moyenne en mètres par secondes	1859	465	497	396
Trajet moyen en dix-millionièmes de millimètre	965	560	482	379
Nombre de millions de collisions par seconde.	17750	7646	9489	9720
Diamètre en dix-millionièmes de millimètre.	5,8	7,6	8,3	9,3
Poids (unité = 1 milligramme divisé par 10^{21}).	46	736	644	1012

On voit, d'après ce tableau, que les atomes d'hydrogène se meuvent avec une vitesse de 1859 mètres par seconde, les atomes d'oxygène avec une vitesse de 465 mètres, etc. Mais ces atomes qui se meuvent avec une telle vitesse, ne peuvent pas parcourir d'aussi grandes distances comme nous l'avons déjà fait

remarquer, car leur nombre est tellement immense, qu'à chaque instant ils arrivent en conflit, s'entre-choquent et rebondissent, de telle sorte que, dans une masse gazeuse formée par des molécules de même espèce, celles-ci se meuvent dans tous les sens, avec des vitesses variables, et entre deux chocs, dans des directions sensiblement rectilignes.

Les molécules, quoique se trouvant en quantité si prodigieuse dans un corps, ne sont jamais en contact les unes avec les autres ; elles sont séparées par des intervalles immenses comparativement à leurs dimensions. Il n'existe pas en effet de corps absolument incompressibles, et sous des pressions énergiques, le volume des plus résistants se laisse réduire sans terme connu. En outre, les corps se contractent par le froid, et ce retrait, dont la limite est indéterminée, implique forcément un rapprochement de leurs molécules. M. Thompson estime que, dans les liquides et les corps transparents, les centre des molécules sont séparés par des distances de $\frac{14 \text{ à } 46}{10\,000\,000}$ de millimètre. Leurs distances respectives sont donc de même ordre, toute proportion gardée, que celles où la gravitation fait agir les mondes. En effet, les molécules aériennes sont séparées par un intervalle d'environ cent fois leur diamètrre, alors que la terre se trouve éloignée du Soleil de cent et quelques diamètres solaires, et de la Lune de 30 diamètres terrestres seulement.

« S'il nous était permis, dit Cauchy, d'apercevoir les molécules des différents corps, elles représenteraient à nos regards des espèces de constellations, et en passant de l'infiniment grand à l'infiniment petits, nous trouverions dans les dernières particules de la matière comme dans l'immensité des cieux, des centres d'action placés en présence les uns des autres. »

« Dans ces derniers temps, dit Wurtz, une théorie a surgi qui semble donner une démonstration mathématique et même une représentation expérimentale de l'indivisibilité, bien plus de l'individualité propre et éternel des atomes : ce sont les atomes-tourbillons de sir William Thompson.

« De ce mouvement tourbillonnant nous donnerons une idée en rappelant aux chimistes les couronnes qui s'élèvent dans l'air calme lorsqu'une bulle d'hydrogène phosphoré a crevé à la surface de l'eau, et, à tout le monde, ces cercles que certains fumeurs savent lancer dans l'air. On a construit un appareil qui permet de les produire à volonté. C'est une caisse en bois dont une paroi est percée d'une ouverture circulaire, et dont la paroi opposée est formée par un drap fortement tendu. Dans l'intérieur de la caisse, on produit des fumées de chlorhydrate d'ammoniaque, et on les chasse en appliquant un coup sec contre la paroi élastique. On voit alors un anneau de fumée se dégager par l'ouverture et se propager librement dans la pièce. Tout est mouvement dans cet anneau, et, indépendamment du mouvement de translation, les particules de fumée roulent sur elles-mêmes et exécutent des mouvements de rotation dans chaque section de l'anneau. Ces mouvements ont lieu de l'intérieur de l'anneau vers l'extérieur, dans le sens du mouvement de translation, de telle sorte que la masse entière de l'air ou de la fumée qui forme l'anneau tourne sans cesse autour d'un axe circulaire qui en forme en quelque sorte le noyau. Ces mouvements de rotation

ont cela de remarquable que toutes les particules qui sont situées sur une des lignes courbes qu'on peut tirer dans chaque section de l'anneau sont indissolublement liées dans leur voie circulaire et ne peuvent jamais se quitter ; de cette façon, toute la masse de l'anneau-tourbillon sera toujours formée des mêmes particules. Ceci est un théorème qui a été démontré par M. Helmholtz en 1858. Ce grand savant a analysé les mouvements tourbillonnants qui existeraient dans un liquide parfait, affranchi de tout frottement. Il a prouvé que dans un tel milieu les anneaux-tourbillons, limités par un système de lignes-tourbillons, sont formés par une quantité invariable des mêmes molécules liquides, de telle sorte que les anneaux pourront se propager et même changer de forme sans que jamais la connexion de leurs parties constituantes puisse y être rompue. Ils continueront à tourbillonner, et rien ne pourra les séparer ou les couper, rien ne pourra les détruire. Ceux qui existent dans le liquide y existeront éternellement, et de nouveaux tourbillons ne pourraient y être excités que par un acte de création.

« Les tourbillons de fumée dont nous avons parlé plus haut donneraient de ces tourbillons liquides une image exacte s'ils se formaient et se propageaient dans un fluide parfait. Il n'en est pas ainsi. Mais, tels qu'on peut les faire naître, ils peuvent servir à la démonstration de quelques propriétés de la matière tourbillonnante. Ils sont doués d'élasticité et peuvent changer de forme. Le cercle est leur position d'équilibre, et, lorsqu'ils sont déformés, ils oscillent autour de cette position, qu'ils finissent par reprendre. Mais, qu'on essaye de les couper, ils fuiront devant la lame, ou vont s'infléchir autour d'elle sans se laisser entamer. Ils offrent donc la représentation matérielle de quelque chose qui serait indivisible et insécable. Et lorsque deux anneaux se rencontrent, ils se comportent comme deux corps solides élastiques : après le choc, ils vibrent énergiquement. Un cas singulier est celui où deux anneaux se meuvent dans la même direction, de telle sorte que leurs centres soient situés sur la même ligne et que leurs plans soient perpendiculaires à cette ligne ; alors l'anneau qui est en arrière se contracte continuellement, tandis que sa vitesse augmente. Celui qui avait pris l'avance se dilate au contraire, sa vitesse diminuant jusqu'à ce que l'autre l'ait dépassé, et alors le même jeu recommence, de telle sorte que les anneaux se pénètrent alternativement. Mais, à travers tous ces changements de forme et de vitesse, chacun conserve son individualité propre, et ces deux masses circulaires de fumée se meuvent dans l'air comme quelque chose de parfaitement distinct et indépendant. Ces curieuses expériences ont été faites en Angleterre.

« Donc, M. Helmholtz a découvert les propriétés fondamentales de la matière tourbillonnante, et sir William Thompson a dit : Ce milieu parfait et ces tourbillons qui le parcourent représentent l'univers. Un fluide remplit tout l'espace, et ce que nous nommons matière sont les portions de ce fluide qui sont animées de mouvements tourbillonnants. Ce sont des légions innombrables de très petites fractions ou portions, mais chacune de ces portions est parfaitement limitée, distincte de la masse entière et distincte de toutes les autres, non par sa substance propre, mais par sa masse et par ses modes de mouvements, qualités qu'elle conservera éternellement. Ces portions-là sont les atomes. Dans le milieu

parfait qui les renferme tous, aucun d'eux ne peut changer ou disparaître, aucun d'eux ne peut naître spontanément. Partout les atomes de la même espèce sont constitués de la même façon et sont doués des mêmes propriétés. Ne savons-nous pas, en effet, que les atomes d'hydrogène vibrent exactement selon les mêmes périodes, soit qu'on les chauffe dans un tube de Geissler, soit qu'on les observe dans le soleil ou dans la nébuleuse la plus éloignée.

« Telle est, en peu de mots, la conception des atomes-tourbillons. Elle rend compte d'une manière satisfaisante de quelques propriétés de la matière et de toutes les hypothèses sur la nature des atomes, c'est celle qui paraît offrir le plus de vraisemblance. On voit aussi qu'elle permet de faire revivre, et sous une forme plus acceptable que ne l'avait tenté Prout, l'antique hypothèse sur l'unité de la matière. Est-ce une idée absolument nouvelle ? Non ; elle est renouvelée de Descartes : tant il est vrai que, lorsqu'il s'agit de l'éternel et peut-être insoluble problème de la constitution de la matière, l'esprit humain semble tourner dans un cercle, les mêmes idées se perpétuant à travers les âges et se présentant, sous des formes rajeunies, aux intelligences d'élite qui ont cherché à sonder ce problème. Mais n'y a-t-il pas quelque différence dans la manière d'opérer de ces grands esprits ? Sans aucun doute ; les uns, plus puissants peut-être, mais plus aventureux, ont procédé par intuition ; les autres, mieux armés et plus sévères, par induction raisonnée. Là est le progrès, là est la supériorité des méthodes modernes, et il serait injuste de prétendre que les efforts considérables dont nous avons été les témoins émus n'ont pas poussé l'esprit humain plus avant dans le problème ardu dont il s'agit que ne pouvaient le faire un Lucrèce et même un Descartes. » (*La théorie atomique*).

Ainsi, toutes les molécules sont animées d'un double mouvement de rotation et de translation, absolument comme les mondes au milieu de l'immensité. Dans les solides, où la cohésion maintient ces mouvements dans d'étroites limites, nous ne pouvons pas les apercevoir ; mais dans les liquides et surtout dans les gaz, les mouvements moléculaires se trahissent par le phénomène de la diffusion.

« La seule action, dit Graham, qui puisse déterminer le phénomène de la diffusion des gaz à travers les diaphragmes poreux, c'est ce mouvement intestin des molécules, que l'on a aujourd'hui généralement reconnu pour une des propriétés essentielles de l'état gazeux des corps.... En définitive, il n'y a plus le moindre doute que la pénétration d'un gaz dans le vide, et son expansion dans une atmosphère gazeuse à travers une lame de graphite, ne soit due à une même cause : le mouvement (de translation) des molécules de ce gaz. »

Il résulte donc de ce qui précède qu'un corps solide, liquide ou gazeux serait une sorte de petit monde microscopique, dans lequel s'équilibrent ou se meuvent, sous l'action de forces attractives ou répulsives, les éléments matériels situés à des distances relativement considérables les unes des autres.

« Voici un cristal ; sous le microscope sa masse apparaît compacte et homogène. Entre les faces et les plans de clivage, nulle solution de continuité. Et pourtant la matière n'y est pas continue, et s'il s'agit d'un corps composé, elle n'y est pas homogène. Les plus petits rudiments des cristaux sont formés par des agrégations sans nombre de molécules semblables et semblablement disposées.

Chacune de ces molécules est formée d'atomes, en nombre plus ou moins considérable. Ils sont placés à des distances sensibles par rapport à leurs dimensions, et vibrent d'une façon coordonnée, formant des systèmes en équilibre, dont chacun est animé de mouvements déterminés et se trouve en rapport avec des systèmes du même genre. Pour le corps solide dont il s'agit, les systèmes atomiques, c'est-à-dire les molécules qui le forment, conservent leurs positions respectives, et sont comme orientés et enchaînés les uns à l'égard des autres, quoique chacun ait son orbite et une certaine liberté d'allures. C'est la cohésion, disons-nous, qui maintient les molécules dans leurs sphères ; c'est l'affinité qui maintient les atomes dans les limites plus étroites de la molécule.

« Mais qui sait, au fond, ces forces sont peut-être de même nature, seulement elles agissent à des distances différentes, et sous l'influence des mêmes causes, elles vont se manifester diversement, donnant lieu, l'une à des phénomènes physiques, et l'autre à des phénomènes chimiques, ces derniers n'étant, en quelque sorte, que la continuation des autres. » (Wurtz : *De l'atomicité*).

Les atomes de même espèce chimique restent éternellement identiques à eux-mêmes et absolument invariables, quelles que soient les évolutions des corps organiques ou inorganiques où ils se trouvent, dans quelque combinaison que la suite des temps puisse les appeler à entrer.

« Les molécules (atomes) sont conformées, dit Clerk Maxwell, d'après un type constant avec une précision que l'on ne peut trouver dans les propriétés sensibles des corps qu'elles constituent. En premier lieu, la masse de chaque molécule individuelle et toutes ses autres propriétés sont absolument inaltérables. En second lieu, les propriétés de toutes les molécules de même espèce sont absolument identiques.

« Considérons les propriétés de deux sortes de molécules, celles de l'oxygène et de l'hydrogène. Nous pouvons nous procurer des spécimens d'oxygène de sources très différentes, de l'air, de l'eau, de roches de chaque époque géologique. L'histoire de ces spécimens a été très différente, et si pendant des milliers d'années la diversité des circonstances pouvait produire une différence de propriétés, les échantillons d'oxygène l'auraient montré.

« Nous pouvons également produire de l'hydrogène, de l'eau, de la houille, ou, comme Graham l'a fait, du fer météorique.

« Prenez 2 litres de n'importe quel spécimen d'hydrogène, il se combinera exactement avec un litre de n'importe quel échantillon d'oxygène, et il se formera exactement deux litres de vapeur d'eau. Si, pendant toute l'histoire antérieure de l'un et de l'autre de ces spécimens, emprisonnés dans les roches, coulant dans la mer, ou parcourant des régions inconnus avec les météorites, si une modification quelconque avait eu lieu, les relations ne seraient plus conservées.

« Mais nous avons une autre méthode complètement différente pour comparer les propriétés des molécules. La molécule, quoique indestrutible, n'est pas un coup dur, rigide ; elle est susceptible de mouvements internes, et quand on l'excite elle émet des rayons dont la longeur d'onde est une mesure du temps de vibration de la molécule.

« Au moyen du spectroscope, les longueurs d'onde des différentes sortes de

lumière peuvent être comparées à un dix-millième près. Dans cette voie, on a reconnu que non seulement les molécules empruntées à divers échantillons d'hydrogène de nos laboratoires subissent les mêmes périodes de vibration, mais que de la lumière vibrant de la même manière est émise par le soleil et les étoiles fixes.

« Nous sommes ainsi assurés que des molécules de même nature que celles de notre hydrogène existent dans les régions éloignées, ou au moins qu'elles existaient quand fut émise la lumière qui nous les fait voir.

« En comparant les dimensions des édifices des Egyptiens et des Grecs, il apparaît qu'ils avaient une commune mesure. Si aucun ancien auteur n'avait conservé ce fait, que les deux nations employèrent la même coudé comme étalon de longueur, nous pourrions donc le conclure des édifices eux-mêmes. Nous aurions aussi le droit d'affirmer qu'à une époque ou à une autre, un étalon matériel de longueur a du être transporté d'une contrée vers l'autre, ou que les deux pays ont obtenu leurs mesures-types d'une commune source.

« Mais dans les cieux nous découvrons par leur lumière, et par leur lumière seule, des étoiles si éloignées l'une de l'autre qu'aucune chose matérielle ne peut jamais avoir passé de l'une à l'autre; cependant cette lumière, qui est pour nous la seule preuve de l'existence de ces mondes éloignés, nous dit aussi que chacun d'eux est construit avec des molécules de même espèce que celles que nous trouvons sur la terre. Par exemple, une molécule d'hydrogène de Sirius ou d'Arcturus, exécute ses vibrations présisément dans le même temps.

« Chaque molécule porte donc, marqué sur elle, à travers l'univers, l'empreinte d'un système métrique aussi distinctement que le mètre des Archives de Paris, ou la double coudée royale du temple de Karnac.

« On ne peut faire aucune théorie d'évolution pour rendre compte de la similitude des molécules, car l'évolution implique un changement continuel, et la molécule est incapable d'accroissement ou de détérioration, de génération ou de destruction.

« Aucun des phénomènes de la nature n'a jamais produit la plus légère différence dans les propriétés d'une molécule.

« Nous ne pouvons donc attribuer ni l'existence ni l'identité des propriétés des molécules à aucune des causes naturelles que nous connaissons.

« Nous avons été ainsi conduits, en suivant une route strictement scientifique, très près du point où la science doit s'arrêter....

« La science n'est pas compétente pour raisonner sur la création de la matière, et nous atteignons en ce point la suprême limite de notre faculté de penser. Ce n'est que quand nous contemplons, non la matière en elle-même, mais la forme sous laquelle elle existe actuellement, que notre esprit trouve quelque chose qu'il puisse saisir. » (*Revue scientifique*, 1873).

Ainsi, en résumé, un corps simple est constitué par des éléments infiniment petits, ou atomes, continuellement en vibration au milieu de l'éther, lequel remplit les intervalles qui les séparent les uns des autres.

Lorsqu'un de ces atomes se réunit avec un ou plusieurs atomes d'un autre corps simple, leur combinaison forme une molécule.

Des agrégats de molécules, séparées les unes des autres par des intervalles remplis d'éther au milieu duquel elles gravitent, et retenues par la cohésion, comme les atomes sont retenus dans la molécule par l'affinité, constituent les corps composés.

La molécule (*molecula*, petite masse) est le dernier terme de division d'un corps composé, comme l'atome (ἄτομος, insécable) est celui des corps simples ; si on voulait pousser la division plus loin, les atomes dont elle est formée se séparaient, et la nature du corps composé serait changée.

La matière n'est donc pas divisible à l'infini : ses dernières particules, au contraire, ont des dimensions et des formes déterminées ; deux grandes lois positives, celle des *proportions définies*, ainsi que celle des *proportions multiples*, confirment heureusement cette théorie.

Comme nous l'avons vu, la combinaison de un ou de plusieurs corps simples ou composés donne naissance à des corps nouveaux, jouissant de propriétés différentes de celles de leurs composants.

Tous les corps que nous connaissons ont été divisés en deux grands groupes : les *corps inorganiques* et les *corps organiques*.

Les uns et les autres peuvent être formés de deux, de trois, ou d'un plus grand nombre de principes constituants simples ou composés ; mais les premiers peuvent ne pas contenir de carbone, tandis que les seconds en renferment toujours ; en outre, ceux-ci sont généralement beaucoup plus instables que ceux-là.

A l'aide des quatre éléments : carbone, hydrogène, oxygène et azote, auxquels s'ajoutent quelquefois, en petites quantités, le fer, le soufre, le phosphore, et plus rarement quelques autres substances, la nature a produit des corps de moins en moins simples, en associant leurs atomes d'une façon différente, mais qui malheureusement nous est complètement inconnue.

Telle est, en abrégé, l'état actuel de nos connaissances sur la constitution de la matière. Les théories que nous venons d'exposer expliquent généralement bien les phénomènes physiques et chimiques qui se passent sous nos yeux ; mais il ne faut pas oublier que la plupart d'entre elles ne reposent que sur des hypothèses probables. Elles n'ont pas encore acquis un degré suffisant de certitude, pour que la science puisse les admettre définitivement, et, dans l'avenir, peut-être seront-elles jugées insuffisantes ou erronées.

HYPOTHÈSES SUR L'UNITÉ DE LA MATIÈRE

Un chimiste anglais, nommé Prout, a émis au commencement de ce siècle l'hypothèse suivante : « Les poids atomiques de tous les corps simples sont des multiples exacts du poids atomique de l'hydrogène. » Il admit, comme conséquence de son hypothèse, l'unité de la matière, et considéra les divers éléments comme formés par la condensation successive de l'hydrogène, contrairement à l'opinion de Berzélius, qui regardait les corps simples comme autant d'êtres distincts.

On reconnut ensuite que certains équivalents, ceux des corps les plus analogues par leurs propriétés, sont quelquefois égaux, ou qu'ils paraissent du moins être liés entre eux par des rapports très simples, tels que celui de 1 : 2.

On reconnut de plus que, si l'on considère trois corps très rapprochés les uns des autres par leurs allures chimiques, l'équivalent du corps intermédiaire paraît être assez souvent représenté par la moyenne exacte du poids des équivalents des deux éléments extrêmes.

Mais à mesure que le perfectionnement des méthodes analytiques permit de déterminer plus rigoureusement les équivalents des corps, ceux-ci ne furent plus représentés, comme au temps de Prout, par des nombres entiers, mais bien par des nombres décimaux, qui, par conséquent, ne sont plus des multiples de l'équivalent de l'hydrogène, puisque celui-ci est est égal à 1.

L'hypothèse de Prout renversée, c'est-à-dire la possibilité de la formation de tous les corps simples par la condensation de l'un d'eux, l'hydrogène, une fois écartée, l'hypothèse de l'unité de la matière n'en subsiste pas moins. Il suffit, en effet, de supposer que la substance primordiale inconnue possède un poids qui est un sous-multiple de celui de l'hydrogène.

Dumas, en 1859, examina de nouveau cette question intéressante dans un mémoires inséré dans les *Annales de chimie.*

Il décomposa le problème général en questions spéciales assez circonscrites pour en devenir susceptibles d'être traduites en expériences et d'être soumises à l'épreuve décisive de l'observation directe, au jugement impartial de la balance.

Première question. — *Les équivalents de tous les corps simples sont-ils des multiples de celui de l'hydrogène par des nombres entiers ?*

Dumas, pour répondre à cette question, commença par déterminer le plus rigoureusement possible les équivalents du chlore, du cuivre et du baryum, qui sont le plus en désaccord avec la loi de Prout ; il trouva les nombres suivants :

Chlore.	35,5
Cuivre.	32,75
Baryum. . . .	68,5

Par conséquent la loi de Prout n'est pas confirmée dans son expression absolue ; les équivalents de tous les corps simples ne sont pas tous des multiples de l'hydrogène par un nombre entier.

C'est vrai ; mais ils pourraient être des multiples d'une unité différente qui, pour certains corps simples serait représenté par un corps inconnu, dont l'équivalent aurait un poids égal à la moitié de celui de l'hydrogène.

A cette première question, Dumas répond que les équivalents des corps simples sont souvent des multiples par des nombres entiers de l'équivalent de l'hydrogène pris pour unité ; que néanmoins lorsqu'il s'agit du chlore, du baryum, du manganèse, du nickel, du cobalt et du plomb, aussi bien que du double équivalent de l'aluminium, du zinc et du strontium, l'unité à laquelle il convient de les comparer est égale à 0,5 seulement de l'équivalent de l'hydrogène.

Deuxième question. — *Existe-t-il des corps simples dont les équivalents soient entre eux en poids comme* 1 : 1 *ou comme* 1 : 2 ?

Dumas détermina les équivalents d'un certain nombre de corps, en employant les méthodes les plus rigoureuses possible, et trouva :

	Equivalents
Tungstène.	92
Molybdène	48
Soufre.	16
Cobalt.	29,5
Nickel	29,5
Manganèse	27,5
Aluminium	13,75
Etain	59
Fer	28
Cadmium.	56

Ainsi l'équivalent de l'étain est exactement le double de ceux du cobalt et du nickel, l'équivalent du fer est le double de celui de l'azote, l'équivalent du cadmium est double de celui du fer, et quadruple de celui de l'azote ; cependant l'étain n'a aucune analogie avec l'azote, le cadmium n'a aucune analogie avec l'azote, ni avec le fer.

En résumé :

L'équivalent de l'oxygène est à celui du soufre	::	1 : 2
L'équivalent du cobalt est à celui du nickel	::	1 : 1
L'équivalent du molybdène est à celui du tungstène.	::	48 : 92
Les équivalents du nickel et du cobalt sont à celui de l'étain .	::	1 : 2
L'équivalent de l'azote est à celui du fer.	::	1 : 2
L'équivalent du fer est à celui du cadmium.	::	1 : 2

Dans les deux premiers cas, il s'agit de corps de la même famille naturelle, et le rapport est simple ;

Mais dans le troisième, il s'agit encore de corps de la même famille naturelle, et le rapport est très loin d'être simple ;

Et dans les trois derniers, où le rapport est simple, les corps qui le présentent appartiennent certainement à des familles naturelles très différentes.

Dumas répond alors à la 2e question :

Des corps analogues par leurs propriétés peuvent donc avoir des équivalents exactement liés entre eux par des rapports très simples, tels que 1 : 1, 1 : 2. Il peut arriver, toutefois, que de tels rapports n'existent pas, même pour les corps les plus analogues, quoique les nombres qui représentent les vrais équivalents semblent aussi près que possible de les réaliser. Il peut arriver enfin que de tels rapports existent entre des corps qui ne sont liés entre eux par aucune analogie naturelle.

TROISIÈME QUESTION. — *Etant donnés trois corps simples appartenant à la même famille naturelle, l'équivalent du corps intermédiaire est-il toujours égale à la demi-somme des équivalents des deux corps extrêmes ?*

Ainsi 16 + 64, équivalents du soufre et du tellure, donnent 80, dont la moitié 40 représente à très peu près l'équivalent du sélénium.

20 + 68, équivalents du calcium et du baryum, donnent 88, dont la moitié 44 représente à très peu près l'équivalent du strontium.

7 + 39, équivalents du lithium et du potassium, donnent 46, dont la moitié 23 est à très peu près l'équivalent du sodium.

Mais il existe trois corps, le chlore, le brome et l'iode, qui offrent entre eux les plus grandes analogies. Leurs équivalents sont représentés par 35,5,80 et 127. L'équivalent du brome n'est pas égal, comme on le voit, à la demi-somme des équivalents du chlore et de l'iode.

Par conséquent, pour trois corps de la même famille, le poids de l'équivalent du corps intermédiaire peut être égal à la demi-somme du poids des équivalents des deux corps extrêmes ; mais le contraire peut aussi se réaliser à l'égard des corps les mieux unis par des affinités naturelles.

QUATRIÈME QUESTION. — *Les nombres qui représentent les équivalents des corps simples proprement dits appartenant à la même famille naturelle offrent-ils dans leur génération quelques lois analogues à celles qu'on découvre dans la génération des nombres représentant les équivalents des radicaux organiques de la même série naturelle ?*

Considérons la série organique suivante :

Hydrogène	Méthylène	Ethylène	Propylène	Butylène	Amylène, etc.
$H = 1$	$C^2H^2 = 14$	$C^4H^4 = 28$	$C^6H^6 = 42$	$C^8H^8 = 56$	$C^{10}H^{10} = 70$

Les équivalents de ces composés forment, à partir de l'hydrogène = 1, une progression arithmétique dont la raison est 14 ; en effet :

Hydrogène = 1
Méthylène = 14
Ethylène = 28 = 14 × 2
Propylène = 42 = 14 × 3
Butylène = 56 = 14 × 4
Amylène = 70 = 14 × 5
etc...

On peut représenter cette progression par la formule $a + nd$.

De même les ammoniums composés peuvent se représenter par la formule générale :

$$a + n \begin{cases} d \\ d' \\ d'' \\ d \\ \text{etc.} \end{cases}$$

dans laquelle $a = A_2H^4$, n un nombre entier égal à 4 ou au-dessous, et d, d', d'', d''', etc., les équivalents respectifs de chacuns des carbures de la série C^nH^n.

Les métalloïdes qui forment la famille du chlore ont pour équivalents les nombres suivants :

Chlore. . . 35,5
Brome. . . 80
Iode. . . . 127
Fluor . . . 19

Ces quatre nombres, que rien ne semble rattacher les uns aux autres, sont pourtant liés par des formules tout-à-fait semblables à celles des séries organiques précédentes. En représentant le fluor par a, la différence du fluor au chlore par d, et par d' une différence complémentaire qui est nécessaire pour passer du brome au chlore, on trouve pour le fluor, le chlore, le brome et l'iode :

$$a,$$
$$a + d$$
$$a + 2d + d'$$
$$a + 2d + 2d' + d''$$

Ou en nombres :

Fluor.	19
Chlore	$19 + 16{,}5 = 35{,}5$
Brome	$19 + 33 + 28 = 80$
Iode	$19 + 33 + 56 + 19 = 127$

L'azote, le phosphore, l'arsenic, l'antimoine et le bismuth, dont les équivalents respectifs sont 14, 31, 75, 120, 208, rentrent dans la formule :

$$a$$
$$a + d$$
$$a + d + d'$$
$$a + d + 2d'$$
$$a + d + 4d'$$

Soit en nombres :

Azote.	14
Phosphore. . .	$14 + 17 = 31$
Arsenic.	$14 + 17 + 44 = 75$
Antimoine . . .	$14 + 17 + 88 = 119$
Bismuth	$14 + 17 + 176 + 207.$

Si on compare terme à terme les équivalents des deux familles précédentes, on est frappé de la régularité des rapports qui existent entre eux :

Série du fluor.	19	35.5	80	127	»
Série de l'azote.	14	31.0	75	122	210
	5	4.5	5	5	

En ajoutant un même nombre aux équivalents du fluor et de l'azote, on obtient les équivalents d'un corps correspondant de chacune de ces deux familles. Ainsi ;

Fluor. . . .	$19 + 108 = 127$	Iode.
Azote. . . .	$14 + 108 = 122$	Antimoine.
Fluor. . .	$19 + 61 = 80$	Brome.
Azote. . . .	$14 + 61 = 75$	Arsenic.

On peut représenter la génération des équivalents des corps qui appartiennent à ces deux familles par la même formule :

$$a$$
$$a + d$$
$$a + 2d + d'$$
$$a + 2d + 2d' + d''$$

Ce qui donne en nombres :

14	Azote.	14
14 + 16,3... + 0.5 . . .	Phosphore. .	31
14 + 33 + 28.	Arsenic. . . .	75
14 + 31 + 56 + 19 . . .	Antimoine . .	122
14 + 33 + 56 + 19 + 88. .	Bismuth . . .	210
19	Fluor	19
19 + 16,5.	Chlore	35,5
19 + 33 + 28.	Brome	80
19 + 33 + 56 + 19 . . .	Iode	127

Le carbone, le bore, le silicium et le zirconium ont pour équivalents respectifs 6, 11, 21, 66 : la génération des équivalents de cette famille peut s'exprimer par la relation :

$$\begin{array}{l} a \\ a + d \\ a + 3d \\ a + 12d \end{array}$$

Ce qui donne en nombres, en faisant $d = 5$:

6.	Carbone.
6 + 5 = 11 . .	Bore.
6 + 15 = 21 . .	Silicium.
6 + 60 = 66 . .	Zirconium.

L'oxygène, le soufre, le sélénium et le tellure ont pour équivalents respectifs, 8, 16, 40, 64.

La génération des équivalents de cette famille peut s'exprimer par :

$$\begin{array}{l} a \\ a + d \\ a + 4d \\ a + 7d \end{array}$$

Ce qui donne en nombres, en faisant $d = 8$:

8.	Oxygène.
8 + 8 = 16 . .	Soufre.
8 + 32 = 40 . .	Sélénium.
8 + 56 = 64 . .	Tellure.

On peut aussi, puisque $a = d$, représenter la génération des équivalents de cette famille par :

$$\begin{array}{l} a \\ 2a \\ 5a \\ 8a \end{array}$$

c'est-à-dire qu'on pourrait regarder tous les nombres de cette famille comme

des modifications allotropiques d'un même corps. Mais les déterminations nouvelles des équivalents du sélénium et du tellure, faites par Dumas, sont en désaccord avec cette relation.

Le magnésium, le calcium, le strontium, le baryum et le plomb sont reliés entre eux par une différence égale à 8 ou à ses multiples :

12.	Magnésium.
12 + 8 = 20 .	Calcium.
12 + 32 = 44 .	Strontium.
12 + 56 = 68 .	Baryum.
24 + 80 = 104 .	Plomb.

Dumas trouva ensuite pour équivalent du baryum 68,5, et pour celui du plomb 103,5, ce qui ne modifie que très légèrement les relations précédentes.

En comparant terme à terme les équivalents des familles de l'oxygène et du calcium, on trouve :

	12	20	43,75	68,5	103,5	
	8	16	39,75	64,5	99,5	(Osmium)
Différence commune	4	4	4	4	4	

En représentant par *a* l'oxygène ou le magnésium, on obtient la progression suivante, applicables aux corps des deux séries :

a Oxygène ou Magnésium.
a + 8 Soufre ou Calcium.
a + 8 + 23,75 Sélénium ou Strontium.
a + 8 + 23,75 + 24,75 Tellure ou Baryum.
a + 8 + 23,75 + 24,75 + 35 Osmium ou Plomb.

A la suite de ces considérations, Dumas proposa de ranger les corps simples dans trois séries distinctes, où les équivalents paraissent être respectivement des multiples de 1, de 0,5 ou de 0,25 par un nombre entier.

Voici les conclusions de Dumas :

« Les composés que les trois règnes offrent à notre étude se réduisent par l'analyse à un certain nombre de radicaux susceptibles d'être classés par familles naturelles ;

« Les caractères de ces familles, soit qu'il s'agisse des radicaux de la chimie minérale, soit qu'il s'agisse des radicaux de la chimie organique, montrent d'incontestables analogies ;

« Mais les radicaux de la chimie minérale diffèrent des radicaux de la chimie organique, en ce sens que s'ils sont composés, ils jouissent du moins d'une stabilité telle, que les forces connues sont incapables d'en opérer la décomposition ;

« Toutefois, cette analogie qui se révèle entre les radicaux de la chimie minérale et les radicaux de la chimie organique, autorise certainement à se demander si les premiers comme les seconds ne sont pas des corps composés.

« Cependant il est nécessaire d'ajouter qu'elle ne donne aucune lumière sur les moyens d'opérer leur décomposition, et que si celle-ci se réalise jamais, ce

sera par l'emploi de forces ou de réactions que nous ne soupçonnons même pas.

« Les équivalents des corps simples ou radicaux de la chimie minérale semblent être tous des multiples d'une certaine unité qui serait égale à 0,5 ou à 0,25 du poids de l'équivalent de l'hydrogène.

« Lorsqu'on range dans une même série les équivalents des radicaux d'une même famille soit de la chimie minérale, soit de la chimie organique, le premier terme détermine le caractère chimique de tous les corps qui en font partie.

« L'ammonium est reproduit dans toutes ses qualités essentielles par les ammoniums composés. Le méthylium prête sa forme et ses allures à tous les radicaux des alcools et des éthers.

« Le type du fluor reparaît dans le chlore, le brome et l'iode ; celui de l'oxygène dans le soufre, le sélénium et le tellure ; celui de l'azote dans le phosphore, l'arsenic et l'antimoine ; celui du titane dans l'étain ; celui du molybdène dans le tungstène, etc.

« Comme si en appelant a le premier terme de la progression, et d sa raison, on pouvait dire que dans tout équivalent $a + nd$, c'est a qui donne le caractère chimique fondamental et qui fixe le genre, tandis que nd détermine seulement le rang dans la progression et précise l'espèce.

« Enfin, les équivalents des corps de deux familles naturelles peuvent se ranger dans des séries parallèles lorsqu'on opère sur les radicaux de la chimie minérale, tout comme lorsqu'on opère sur les radicaux de la chimie organique.

Ainsi donc si on admet que la substance primordiale, dont tous les corps simples seraient des multiples, a un poids atomique quatre fois plus petit que l'hydrogène, l'hypothèse de Prout, ainsi modifiée, reprend toute sa généralité.

La classification de Mendéléeff, basée sur la corrélation qui existe entre les propriétés chimiques et le poids atomique des éléments, est venue encore dernièrement confirmer l'hypothèse de l'unité de la matière (Voir *Classification des métaux*).

L'analyse spectrale semble encore donner raison aux partisans de l'unité de la matière.

Lorsqu'on veut obtenir le spectre d'une substance, il faut volatiliser celle-ci dans une flamme gazeuse et faire tomber les rayons lumineux sur la fente du spectroscope. Dans ces conditions, il se produit généralement un spectre dont les lignes perpendiculaires occupent le champ entier de la bande.

Un savant anglais, M. Normann Lockyer, en interposant une lentille entre la flamme et la fente du spectroscope, a étudié les diverses régions de la vapeur incandescente, et constaté que toutes les lignes du spectre de la substance volatilisée n'occupent pas toute la longueur du champ de la bande. Examinant ensuite les spectres produits par des alliages constitués par différentes proportions de deux métaux, il vit que lorsqu'un des métaux constituants n'entrait dans l'alliage qu'en très petite quantité, son spectre était réduit à sa forme la plus simple, et que les lignes qui sont les plus longues dans le spectre de la substance pure apparaissaient seules. Si l'on vient à augmenter la proportion de ce métal, les autres lignes se montrent graduellement dans l'ordre de la longueur relative qu'elles présentent dans le spectre de la substance à l'état de pureté. Passant alors aux corps composés, il constata que les lignes produites

par une substance déterminée varient non seulement en longueur et en nombre, mais encore en éclat et en épaisseur suivant la proportion relative de cette substance.

M. Lockyer prit un grand nombre de photographies de spectres, et observa lui-même directement plus de cent mille de ces spectres. Il est fort difficile d'obtenir des substances chimiquement pures, aussi les photographies furent-elles soigneusement comparées afin d'éliminer de chacune les lignes produites par les impuretés contenues dans la substance observée. Il considéra comme absent un élément particulier à l'état d'impureté, lorsque ses lignes les plus longues et les plus fortes n'existaient pas sur la photographie.

Ce travail préliminaire étant fait, M. Lockyer vit que les spectres des métaux différents offraient des lignes identiques, qu'il était impossible de mettre sur le compte d'impuretés ; car par l'observation des spectres de métaux absolument purs, il constata la présence de lignes qui n'auraient pas dû exister si le métal était véritablement un corps simple.

Le père Secchi a subdivisé les étoiles en trois groupes, d'après la nature de leur spectre : 1° les étoiles blanches ; 2° les étoiles jaunes ; 3° les étoiles rougeâtres.

Le spectre de Sirius, la plus brillante de toutes les étoiles blanches, est continu et sillonné seulement de quelques minces raies noires ; il est remarquable par la grande extension de la région bleue et violette, indice de la haute température de sa photosphère. Les raies noires, dues à de minces couches de vapeur de fer, de magnésium, etc., sont tellement faibles qu'on a peine à les distinguer; au contraire, les quatre raies de l'hydrogène sont très marquées.

Le spectre des étoiles jaunes (Soleil, Aldébaran, α du Bouvier, etc.) est caractérisé par un grand nombre de raies noires très distinctes, appartenant aux vapeurs de nos divers métaux ; la partie la plus réfrangible, le bleu et le violet, est moins intense que dans la lumière des étoiles blanches. Les raies de l'hydrogène subsistent encore, mais moins marquées.

Les étoiles rougeâtres donnent un spectre dont la région bleue et violette est très faible, et dans lequel les raies de l'hydrogène manquent le plus souvent. Ce spectre présente, à côté des raies ordinaires, des bandes d'absorption qui lui donnent un aspect cannelé (α d'Hercule, α d'Orion, T du bélier, etc.).

Ces trois types d'étoiles répondent à des phases de plus en plus avancées de refroidissement, et on peut dire que plus une étoile est refroidie, plus l'hydrogène libre y disparaît.

M. Lockyer dirigea ensuite ses études spectroscopiques sur le soleil et sur les autres astres, et vit, ainsi que l'avait indiqué le père Secchi, que plus un astre est chaud plus son spectre est simple. Il expliqua ce fait en admettant une dissociation céleste, plus complète que celle que nous pouvons produire dans nos fourneaux, qui divise les corps en éléments dont le poids atomique est de plus en plus faible, à mesure que la température s'élève.

Les expériences de M. Lockyer donnent donc un certain fondement à l'hypothèse de l'unité de la matière, d'après laquelle les corps simples seraient formés par la condensation d'une matière primordiale unique.

Mais aux conséquencces qu'on peut déduire des expériences remarquables de M. Lockyer, M. Berthelot a fait une grave objection tirée de la loi des chaleurs spécifiques.

« Je pense, dit-il, qu'il faut énoncer avec réserve l'hypothèse d'une décomposition progressive de tous les corps sous l'influence d'une température croissante, laquelle ramènerait d'abord les substances composées aux éléments simples actuellement reconnus des chimistes, puis ceux-ci à des éléments plus simples encore, soit identiques avec certains éléments actuels, soit même complètement nouveaux. En effet, les corps simples, tels que nous les connaissons, possèdent certains caractères positifs qui n'appartiennent pas aux corps composés ; telles sont les relations qui existent entre la chaleur spécifique d'un corps, sa densité gazeuse et son poids atomique, relations indépendantes de sa température. »

La chaleur spécifique de tous les gaz simples est la même, d'après la loi de Dulong et Petit ; elle est constante et indépendante de la température et de la pression, pourvu que la température ne soit pas trop basse ou la pression trop considérable.

Ainsi, tous les gaz simples, pris sous le même volume, absorbent la même quantité de chaleur pour s'élever de 1 degré.

Les gaz composés formés sans condensation possèdent la même chaleur spécifique moléculaire que les gaz simples ; elle est également constante et indépendante de la température et de la pression. D'où l'on conclut que la chaleur spécifique des gaz combinés est la même que s'ils étaient simplement mélangés.

Les gaz composés formés avec condensation possèdent, au contraire, une chaleur spécifique, tant à pression qu'à volume constants, dont la valeur numérique est toujours supérieure à la valeur correspondante des gaz simples.

Les chaleurs spécifiques moléculaires des gaz composés formés sans condensation sont les mêmes que les chaleurs spécifiques de leurs éléments ; mais elles répondent pour les gaz simples au double de leur équivalent, et pour les gaz composés de cet ordre, à l'équivalent même. En effet, le poids moléculaire de ces gaz composés est égal à leur équivalent, lequel est la somme des équivalents de leurs composants ; tandis que les poids moléculaires des gaz simples est double (ou quadruple) de l'équivalent. Ainsi :

La quantité de chaleur nécessaire pour élever de 1 degré le poids équivalent d'un gaz composé formé sans condensation est double (ou quadruple) de la quantité de chaleur nécessaire pour le poids équivalent d'un gaz simple.

Par exemple, 1 équivalent d'hydrogène H = 1 absorbe, à pression constante, 3,4 calories pour s'élever de 1 degré, tandis que l'équivalent d'acide chlorhydrique HCl = 36,5 absorbe 6,8 calories.

« Ces faits étant admis, dit M. Berthelot, comme la conséquence des observations des physiciens relatives aux chaleurs spécifiques, il est facile d'assigner quels caractères devrait offrir un des corps actuellement réputés simples, s'il était formé en réalité par la réunion de plusieurs autres de nos éléments actuels

combinés entre eux, ou bien encore par la condensation de plusieurs équivalents d'un même élément.....

« S'il s'agissait d'un de nos corps gazeux, qui fut réputé à tort élémentaire, pour qu'un tel composé satisfît à la loi de Dulong et Petit, il devrait être formé sans condensation par l'union de deux éléments hypothétiques.

« En effet, les gaz composés formés sans condensation sont les seuls qui présentent à toute température une chaleur spécifique constante et égale à celle des gaz simples sous le même volume. Tous les autres gaz composés possèdent, soit à froid, soit à une température élevée, une chaleur spécifique beaucoup plus forte.

« Mais, d'autre part, le volume moléculaire de ce prétendu corps simple répondrait à un seul équivalent de la substance ; tandis que le même volume moléculaire représente 2 ou 4 équivalents pour tous les composés connus. L'hypothèse que nous venons de faire ne s'applique donc à aucun de ceux-ci (sauf peut-être au chlore et au brome qui offrent une anomalie).

« D'où il suit qu'il ne peut exister aucun de nos éléments actuels, tel que sa molécule chimique soit constituée par la réunion d'un certain nombre de molécules des autres éléments connus, identiques ou dissemblables ; je dis à la façon de nos corps composés actuellement connus et suivant les lois physiques manifestées par l'étude de ces éléments. En particulier, il n'existe pas d'éléments polymères jouant le même rôle chimique que l'élément dont il dérive, c'est-à-dire constitué au sens des composés polymères de la chimie organique, composés dont l'équivalent, le poids moléculaire et la chaleur spécifique, tant moléculaire qu'équivalente, soient la somme des équivalents, des poids moléculaires et des chaleurs spécifiques, tant moléculaires qu'équivalentes, de leurs composants. »

Ainsi, si l'on compare une série d'éléments dont les poids moléculaires sont à peu près multiples les uns des autres :

L'hydrogène dont le poids moléculaire = 1×2
L'oxygène — — = 16×2
L'azote — — = 14×2

si une molécule d'oxygène résultait, par exemple, de l'association de 16 molécules d'hydrogène, il faudrait qu'elle occupât un volume 16 fois plus grand, autrement la chaleur spécifique de l'oxygène ne satisferait pas aux lois des chaleurs spécifiques des corps composés. De même la molécule d'azote devrait occuper un volume 14 fois plus grand.

Si, des corps gazeux, nous passons à l'examen des corps solides, nous voyons que, suivant la loi de Dulong et Petit, les éléments appartenant à une même famille ont la même chaleur spécifique sous des poids équivalents, tandis que la chaleur spécifique d'un corps composé solide, rapporté à son équivalent, est à peu près la somme de celle des éléments qui le constituent.

Soit, par exemple, les corps suivants qui appartiennent à la même famille :

	Équivalents	Chaleurs spécifiques.
Soufre.	$8 \times 2 = 16$	2,84
Sélénium	$8 \times 5 = 40$	3,02
Tellure	$8 \times 8 = 64$	3,03

Les chaleurs spécifiques moléculaires ont des valeurs doubles. Par conséquent, la chaleur spécifique moléculaire est sensiblement constante pour les éléments analogues dont les équivalents sont multiples les uns des autres.

Au contraire, pour les carbures polymères suivants :

Ethylène, équivalent et poids moléculaire.			$14 \times 2 = 28$
Amylène	—	—	$14 \times 5 = 70$
Caprylène	—	—	$14 \times 8 = 112$
Décylène	—	—	$14 \times 10 = 140$
Ethalène	—	—	$14 \times 16 = 224$

on constate que les chaleurs moléculaires sont multiples les unes des autres, et croissent proportionnellement aux équivalents.

Par conséquent, la chaleur spécifique moléculaire d'un polymère est sensiblement multiple de celle du corps non condensé, pris sous le même état.

Il y a donc, sous le rapport de la chaleur spécifique, un contraste complet entre les corps simples à équivalents multiples et les composés polymères.

Par conséquent, nous retrouvons ici les mêmes difficultés que nous avons rencontrées pour les corps gazeux et qui s'opposent à l'hypothèse d'un corps simple solide qui proviendrait de la condensation d'un élément dont l'équivalent serait un sous-multiple du sien.

En résumé, les corps simples se distinguent des corps composés par des caractères positifs, et aucun corps simple ne peut résulter de la condensation d'un élément connu.

« Cependant, ajoute M. Berthelot, il ne faudrait pas tirer d'une telle opposition entre les caractères physiques et mécaniques de nos corps simples et ceux de nos corps composés des conclusions exagérées. Si nos corps simples n'ont pas été décomposés jusqu'ici et s'ils ne paraissent pas devoir l'être par les forces qui sont aujourd'hui à la disposition des chimistes et dont ils ont tant de fois épuisé l'action sur les éléments actuels ; pourtant rien n'oblige à affirmer que ces mêmes corps simples soient indécomposables, suivant une autre manière que nos corps composés, par exemple, par les forces agissant dans les espaces célestes, comme le veut M. Lockyer. Rien n'empêche non plus de supposer qu'une découverte, semblable à celle du courant voltaïque, permette aux chimistes de l'avenir de franchir les barrières qui les ont arrêtés.

« Dans tous les cas, la relation que je viens d'établir définit mieux les conditions du problème, et elle conduit à penser que la décomposition de nos corps simples, si elle pouvait avoir réellement lieu, devrait être accompagnée par des phénomènes d'un tout autre ordre que ceux qui ont déterminé jusqu'ici la destruction de nos corps composés.

« L'identité fondamentale de la matière constitutive de nos éléments actuels et la possibilité de transmuter les uns dans les autres les corps réputés simples peuvent, d'ailleurs, être admises, à titre d'hypothèse plus ou moins vraisemblable, sans qu'il en résulte la nécessité d'une substance unique, réellement existante, et telle que nos corps simples actuels en représentent les états inégaux de condensation. C'est ici un point de vue nouveau, d'une haute importance, et sur lequel je prends la liberté d'appeler l'attention. En effet, rien ne

force à concevoir une décomposition finale qui tende nécessairement à ramener nos éléments actuels soit à des éléments plus simples, ajoutés les uns aux autres pour former les éléments actuels, soit aux multiples d'une même unité pondérale élémentaire, telle que l'hydrogène. Les divers états d'équilibre sous lesquels se manifeste la matière fondamentale pourraient offrir entre eux certaines relations générales, analogues à celles qui existent entre les valeurs multiples d'une même fonction. Dans cette hypothèse, un corps simple pourrait être détruit, sans être décomposé au sens ordinaire du mot. Au moment de sa destruction, il se transformerait subitement en un ou plusieurs autres corps simples, identiques ou analogues à nos éléments ; mais les équivalents des nouveaux éléments pourraient n'offrir aucune relation simple avec l'équivalent de l'élément qui les aurait produits par sa métamorphose : le poids absolu demeurerait seul invariable dans la suite des transformations.

« Cette hypothèse d'une matière, formée sans doute par les condensations diverses de la substance éthérée, et dès lors identique au fond, quoique multiforme en ses apparences, caractérisée dans chacune d'elles par un mode de mouvement particulier, telle, enfin, qu'aucune de ces manifestations ne puisse être définie d'une façon absolue comme le point de départ nécessaire de toutes les autres, est peut-être la plus vraisemblable de toutes ; mais il ne convient pas ne s'y arrêter plus longtemps » (1).

En 1863, dans ses *Leçons sur l'Isomérie*, M. Berthelot avait développé cette hypothèse comme il suit :

« En admettant l'unité de la matière comme démontrée, on conçoit que cette matière soit susceptible d'un certain nombre d'états d'équilibre stable en dehors desquels elle ne peut se manifester. L'ensemble de ces états stables renfermerait les corps simples actuellement connus et les corps simples que l'on pourra découvrir un jour ou même former synthétiquement, si l'on arrive jamais à découvrir leur loi génératrice. Mais on a toujours raisonné en assimilant ces états d'équilibre à nos corps composés actuels, formés par l'addition d'éléments plus simples.

« Or, on peut concevoir les choses tout autrement. Il est possible que les divers états d'équilibre, sous lesquels se manifeste la matière fondamentale, ne soient ni des systèmes composés par l'addition d'éléments divers et plus simples, ni des systèmes composés par l'addition d'éléments identiques, diversement condensés. Il ne paraît pas nécessaire, en un mot, que tous ces systèmes représentent des multiples d'une même unité pondérable élémentaire. Imaginons *à priori* que de tels systèmes offrent, les uns par rapport aux autres, les mêmes relations qui existent, par exemple, entre les valeurs multiples d'une même fonction définie : la matière fondamentale représentera la fonction et les corps simples des valeurs déterminées.

« Dans cette hypothèse, plus générale que celle que l'on formule d'ordinaire sur la constitution de la matière, un corps réputé simple pourrait être détruit, mais non décomposé, suivant le sens actuel du mot. Au moment de sa destruc-

(1) Berthelot, *Essai de mécanique chimique*.

tion, le corps simple se transformerait subitement en un ou plusieurs autres corps simples, identiques ou analogues à nos éléments actuels. Mais les équivalents des nouveaux éléments pourraient n'offrir aucune relation simple avec l'équivalent du corps primitif, qui les aurait produits par sa métamorphose. Le poids absolu demeurerait seul invariable dans la suite des transmutations.

« Il y a plus : en opérant dans des conditions diverses, on pourrait voir apparaître tantôt un système, tantôt un autre système de corps simples, produits par la transformation du même élément.

« Dans cette manière de voir, les corps qui résulteraient de la métamorphose de l'un de nos éléments actuels ne devraient pas être envisagés comme des corps simples, à un titre supérieur à l'élément qui les aurait engendrés. Car eux aussi pourraient être détruits et transformés en un ou plusieurs autres corps de l'ordre de nos éléments présents. Au nombre de ces éléments de nouvelle formation, on pourrait même voir reparaître le corps primitif qui aurait donné lieu à la première métamorphose,

« Cette notion d'une matière, au fond identique, quoique multiforme dans ses apparences, et telle qu'aucune de ses manifestations ne puisse être regardée comme le point de départ nécessaire de toutes les autres, offre cet avantage d'établir une ligne de démarcation tranchée entre la constitution de nos éléments présents et celle de leurs combinaisons actuellements connues. Elle se concilie, d'ailleurs, parfaitement avec les hypothèses dynamiques que l'on peut faire aujourd'hui sur la constitution de la matière.

« Les divers corps simples, en effet, pourraient être constitués par une même matière, distinguée seulement par la nature des mouvements qui l'animent. La transmutation d'un élément ne serait autre chose que la transformation des mouvements qui répondent à l'existence de cet élément et qui lui communiquent ses propriétés, dans les mouvements correspondants à l'existence d'un autre élément. Or, d'après cette manière de voir, nous n'apercevons plus aucune relation nécessaire de multiplicité équivalente entre les nombres qui caractérisent le mouvement primitif et ceux qui caractériseraient le mouvement transformé. »

Comme conclusion, disons avec M. Grimaux que : « Le philosophe peut discuter l'unité de la matière, mais le chimiste ne possède actuellement aucun moyen de la démontrer ; il doit s'arrêter à ces éléments contre lesquels ses moyens d'analyse sont restés impuissants, jusqu'à ce qu'il ait entre les mains des méthodes nouvelles d'investigation. »

CHAPITRE II

LE PHLOGISTIQUE

La théorie célèbre du phlogistique est due à Stahl, professeur de médecine à l'Université de Halle, qui en puisa, ainsi qu'il l'avoue lui-même, les premiers principes dans les écrits de Becher, et qui l'exposa dans un ouvrage intitulé : *Experimenta, Observationes, Animadversiones chymicæ et physicæ*, paru en 1697, et principalement dans son *Traité du soufre* (1717) (1). Réduite à sa plus grande simplicité, elle consiste à considérer tous les corps combustibles comme renfermant en eux un feu fixé ou combiné ; c'est à ce principe combustible que Stahl donna le nom de *phlogiston*, mot dérivé du φλοξ, flamme. Ce principe ne devient appréciable à nos sens que lorsqu'il reprend ses propriétés ordinaires, c'est-à-dire quand il abandonne le corps avec lequel il était combiné ; il constitue alors le feu proprement dit accompagné de lumière ou de chaleur. Tous les corps combustibles sont donc formés d'un principe inflammable ou phlogistique combiné à un autre élément, variable avec la nature du corps considéré. Il en résulte que plus un corps est riche en phlogistique, plus il est facilement combustible ou inflammable, et plus il est apte à transmettre ce principe inflammable à ceux qui en sont dépourvus. La combustion n'est donc que la mise en liberté du feu combiné ou phlogistique.

Suivant Stahl, un métal quelconque est un corps composé ; il est formé par la combinaison d'une matière terreuse, variable suivant la nature du métal, avec le phlogistique, qui est le même dans tous les cas. Vient-on à chauffer le métal, le phlogistique se dégage des liens de la combinaison, s'échappe, et la *chaux*, avec laquelle il était unie, reste seule dans le vase où l'on opère. Ainsi un oxyde métallique ou *chaux* n'est qu'un métal dépouillé de son phlogistique ; en lui restituant son phlogistique, cette *chaux* repassera à l'état métallique. Pour lui rendre le phlogistique qu'elle a perdu, il suffit de la chauffer en présence d'un corps riche en phlogistique, tel que le charbon, les graisses, etc.

C'est là, comme le montrera plus tard Lavoisier, l'erreur capitale de la théorie de Stahl : un poids donné de métal se convertit en *chaux*, en perdant un de ses principes, et cependant la *chaux* obtenue pèse plus que le métal employé.

(1) Voir la note à la fin du chapitre.

Stahl savait très bien que les métaux augmentent de poids pendant la calcination : « La litharge, le minium, les cendres de plomb, dit-il, pèsent plus que le plomb qui les fournit ; et non seulement, par la réduction, on voit disparaître ce poids surnuméraire, mais encore même celui d'une portion du plomb. » Ainsi, dans la théorie du phlogistique, le plomb qui s'oxyde, c'est-à-dire qui se déphlogistique, augmente de poids. D'autre part, l'oxyde de plomb réduit par le charbon gagne du phlogistique ; et, cependant, il diminue de poids.

Ce fait, qu'un corps en perdant un de ses principes constituants augmente de poids, tandis qu'en acquérant ce même principe, un corps diminue de poids, ce fait ne paraît pas avoir frappé l'esprit de Stahl.

L'erreur de Stahl est donc évidente pour nous aujourd'hui; mais à cette époque, l'emploi de la balance était encore à peu près ignoré dans les laboratoires, et les chimistes prenaient beaucoup plus en considération les changements de forme et d'aspect des corps, que leur changement de poids.

Cette théorie erronée, cet être de raison inventé par les chimistes comme l'appelait Buffon, mais que Kant regardait comme aussi importante que la loi de Galilée sur la chute des corps, eut cependant un mérite ; c'est elle, la première, qui, embrassant la science entière, relia tous les faits alors connus de la chimie en un vaste système. Elle charma par sa simplicité, et fut universellement adoptée ; elle règna en souveraine, remise de temps en temps à la mode du jour, jusqu'au moment où Lavoisier entreprit contre elle une lutte sans merci, et la terrassa pour toujours. Il eut, dans ce combat, un allié incorruptible, la balance, qui, interrogée constamment par l'illustre savant français, lui suggéra des réponses devant lesquelles toutes les idées métaphysiques sur la calcination et la combustion devaient baisser pavillon. Quand on a dit à la gloire de Stahl, que la théorie du phlogistique a suffi pendant plus d'un siècle aux besoins de la science, il est indispensable d'ajouter, comme l'a remarqué Dumas, qu'elle a suffi tant que les chimistes n'ont tenu compte que des phénomènes sur lesquels Stahl l'avait établie. Elle s'est évanouie, dès que l'observation a fait un pas de plus.

Le plus grand service que la théorie du phlogistique ait rendu à la science, c'est d'avoir divisé en deux camps ennemis les chimistes du milieu et de la fin du XVIIIe siècle ; des expériences et des discussions entreprises pour et contre le phlogistique, finit par jaillir la lumière.

Ce fut, en 1723, que Sénac fit connaître, en France, dans ses *Nouveaux principes de chimie*, la théorie de Stahl.

Avant de clore ces préliminaires, nous ne résistons pas au plaisir de transcrire ici ce que Chevreul disait en 1851, de la théorie du phlogistique, dans le *Journal des savants* :

« Qu'est-ce que le phlogistique pour Stahl ? C'est la vraie matière du feu.

« Se trouve-t-elle à l'état de combinaison ? Elle est *latente*, ou, en d'autres « termes, insensible à nos organes ou au thermomètre.

« Se sépare-t-elle sous l'influence de l'air, du *mixte* dont elle faisait partie ? « Elle nous devient sensible en produisant le double phénomène de chaleur et « de lumière qui constitue le feu.

« Si, lors de son dégagement sous l'influence de l'air, il se sépare de l'eau, « celle-ci, prenant l'état de vapeur, projette en quelque sorte le feu dans l'es- « pace, de manière à produire une flamme.

« Stahl connaissait donc parfaitement la nécessité de l'intervention de l'air « dans la combustion, mais quel rôle jouait-il ? Un rôle purement mécanique « selon lui ; il communiquait par le choc un mouvement si rapide au phlogis- « tique, que celui-ci, devenant libre de toute entrave, se dégageait à l'état de « feu ; et ce feu durait tant que les particules du phlogistique restaient animées « d'un mouvement suffisamment rapide de rotation.

« On voit, d'après cela, que le phlogistique n'est pas le feu, lors même « qu'étant isolé, ses particules sont en repos, ou si, étant en mouvement, ce « mouvement n'atteint pas à un certain degré de vitesse ; sous ce rapport, le « phlogistique peut être comparé à l'air qui est en repos, ou dont le mouvement « vibratoire est trop faible pour déterminer en nous la sensation du son.

« Le phlogistique une fois mis en liberté, après avoir perdu le mouvement « qui le rendait lumineux, est réduit en particules d'une extrême ténuité, invi- « sibles et insensibles à nos organes, si elles ne produisent pas de la *chaleur*, en « raison d'un léger mouvement qu'elles paraissent conserver ; Stahl dit que la « chaleur est *un feu invisible et très divisé*. Si le phlogistique est très divisible, il « n'a pas d'élasticité ; il diffère donc beaucoup de l'air sous ce rapport ; c'est en « 1731 que Stahl reconnaît, de la manière la plus explicite, l'erreur qu'il avait « commise en attribuant l'élasticité au phlogistique.

« La combustion, dans l'hypothèse que nous examinons, n'est donc que la « séparation du phlogistique d'avec des principes qui constituent le plus souvent « un *mixte* ; l'union des éléments du mixte se trouve donc rompue par une « action mécanique de l'air, action qui devait correspondre, dans les idées de « Stahl, à ce qu'on appelle aujourd'hui en chimie *action de présence*.

« Stahl a parfaitement distingué un corps qui brûle en perdant son phlogis- « tique, des corps qui, comme le verre, l'argile, la pierre, deviennent incandes- « cents, lorsqu'on les expose à une flamme, à un brasier, au foyer d'une lentille « et d'un miroir ; alors il n'y avait pas de séparation de phlogistique. Mais « simplement mouvement de rotation des molécules du corps incandescent, « imprimé par le phlogistique de la flamme du brasier, ou de la lumière con- « densée qui, selon lui, n'est qu'un corps très divisé animé d'un mouvement « rapide : l'air même, ajoute-t-il, peut devenir incandescent.

« Enfin le frottement rapide du bois sur lui-même en détermine l'ignition, et « une barre de fer rougit par une percussion continue, comme Borelli l'a observé. « Stahl explique ces phénomènes par le mouvement de rotation des molécules « du bois et du fer.

« Le phlogistique est le principe de la couleur et de l'odeur des corps ; mais « Stahl ne cherche pas à démontrer la présence de ce principe dans un corps « coloré ou odorant, il la conclura de ce que le corps est coloré ou odorant.

A mesure que des faits nouveaux ou mieux observés venaient enrichir la science, surtout après la découverte des gaz, les chimistes se virent dans l'obligation de retoucher de temps en temps la théorie du phlogistique, sous peine de

voir la théorie en complet désaccord avec la pratique ; chacun d'eux apportaient, du reste, les modifications que lui suggéraient ses travaux personnels.

« Les chimistes, a pu dire Lavoisier, ont fait du phlogistique un principe « vague, qui n'est point rigoureusement défini, et qui, en conséquence, s'adapte « à toutes les explications dans lesquelles on veut le faire entrer : tantôt ce « principe est pesant et tantôt il ne l'est pas ; tantôt il est le feu libre et tantôt « il est le feu combiné avec l'élément terreux ; tantôt il perce à travers les pores « des vaisseaux, et tantôt ils sont impénétrables pour lui : il explique à la fois « la causticité et la non-causticité, la diaphanéité et l'opacité, les couleurs et « l'absence des couleurs : C'est un véritable Protée qui change de forme à cha- « que instant. »

Macquer a écrit un article célèbre sur le phlogistique, dans la seconde édition de son *Dictionnaire de chimie*, parue en 1778. Voyons donc ce qu'est le phlogistique, revue et corrigée par Macquer :

Certains corps exposés à l'action du feu, en présence de l'air, prennent feu et produisent de la flamme ; d'autres, dans les mêmes circonstances, deviennent chauds, rouges et lumineux, mais sont incapables de produire de flamme par eux-mêmes ; ces derniers ne brûlent point, et cessent d'être chauds et lumineux, quand on cesse de leur appliquer un feu extérieur. On donne le nom de *corps combustibles* aux premiers, et celui de *corps incombustibles* aux seconds.

Les corps combustibles ne doivent leur inflammabilité qu'à un principe qui n'existe pas dans les corps incombustibles Mais comme ce principe inflammable ne peut être obtenu seul et pur, c'est, de tous les principes des corps, celui qu'on connaît encore le moins exactement.

Les anciens chimistes ont confond uce principe inflammable avec des corps plus composés, qui en contiennent à la vérité une grande quantité, mais dont il n'est lui-même qu'une partie constituante. Ainsi l'huile et le soufre ne sont pas le phlogistique, mais seulement des substances dans la composition desquelles ce principe entre en grande proportion.

Il n'y a dans la nature qu'un seul principe inflammable, toujours le même, toujours exactement semblable à lui-même, dans quelque corps combustible que ce soit.

Le phlogistique doit être regardé comme le feu élémentaire combiné, et devenu un des principes des corps combustibles.

La combustion de ceux-ci occasionne toujours leur décomposition, et elle subsiste d'une manière plus ou moins sensible, jusqu'à ce que le feu, principe qui entrait dans leur composition, soit entièrement dégagé, épuisé ou dissipé. Ce qui reste ensuite du corps qui a brûlé, rentre dans la classe des corps incombustibles. Il n'est donc pas permis de douter que le feu élémentaire n'entre, comme principe constituant, dans la composition de ces corps.

Le phlogistique peut donc très bien n'être, et vraisemblablement n'est en effet autre chose, que le feu même le plus pur et le plus simple, considéré dans l'état de combinaison, et non dans celui d'agrégation.

Jusqu'à présent les chimistes n'ont jamais isolé le principe inflammable des corps. Ils ne sont arrivés qu'à le séparer de ceux-ci au moyen de la combustion,

mais alors il se remet dans l'état du feu pur et en action ; ou bien, à l'enlever à un corps par le moyen d'un autre corps, auquel il s'unit à mesure qu'il quitte le premier. Dans ce second cas, on le sépare bien d'un corps sans combustion et sans qu'il se réduise en feu actuel, mais cependant il n'est pas isolé, puisqu'il ne quitte une combinaison que pour rentrer en même temps dans une autre.

Cette difficulté d'obtenir pur le principe inflammable des corps dans un autre état que celui de feu libre et en action, est une des plus fortes raisons de croire que le phlogistique n'est autre chose que le feu pur, mais privé de son activité par l'union qu'il a contractée avec une substance quelconque.

Les chimistes, en enlevant le principe inflammable d'un composé et en le faisant passer dans une nouvelle combinaison, sans combustion et sans qu'il se dissipe, ont pu étudier les propriétés qu'il communique aux différentes substances avec lesquelles il s'unit. Ainsi :

Lorsque le phlogistique se combine à une substance non inflammable, il en résulte un nouveau composé capable de s'enflammer et, par conséquent, de produire de la chaleur et de la lumière ;

Le phlogistique, en s'unissant avec les corps naturellement solides, ne les rend pas fluides, mais il en diminue la dureté, et augmente toujours leur fusibilité.

Il en est de même de la fixité ; le composé qui résulte de l'union du phlogistique avec une substance fixe, a moins de fixité que n'en avait cette substance avant son union avec ce principe.

Il augmente la pesanteur absolue, souvent même aussi la pesanteur spécifique des corps auxquels il s'unit ; et, dans certains cas, il leur communique beaucoup d'opacité.

Les substances qui, dans leur naturel, n'ont ni odeur, ni couleur acquièrent presque toujours l'une ou l'autre de ces qualités, souvent même toutes les deux ensemble, par leur combinaison avec le phlogistique. On regarde donc le phlogistique comme le principe des odeurs et des couleurs.

Le phlogistique n'a pas la même affinité pour les différentes substances ; il ne se combine que très difficilement avec les matières fluides, légères et volatiles, telles que l'air et l'eau ; il se combine, au contraire, facilement avec les substances solides, fixes et pesantes, telles que les terres.

Le phlogistique sert souvent d'intermédiaire pour unir des corps qui ne se combineraient pas, ou qui ne se combineraient que très difficilement sans lui.

Telles sont les principales propriétés que Macquer attribue au phlogistique. Voyons maintenant comment, à l'aide de ces propriétés, il explique les principaux phénomènes chimiques.

L'acide vitriolique concentré (acide sulfurique), c'est-à-dire ne contenant que son eau principe, peut s'unir au phlogistique ; il résulte de cette union un composé inflammable, qui est le soufre. Le soufre est inflammable à cause du phlogistique qu'il contient, mais sa flamme est peu lumineuse et peu ardente, parce qu'il entre dans sa composition plus d'acide vitriolique qui est un corps incombustible, que de phlogistique.

Le soufre est décomposé par la combustion de son phlogistique, qui redevient

feu libre et qui se dissipe. L'acide vitriolique redevient aussi, par là, libre, pur, et capable de se recombiner de nouveau avec le phlogistique d'un autre corps, pour reformer du soufre.

Lorsqu'on décompose le soufre par la combustion, son acide s'empare avidement de l'humidité de l'air et peut être de l'air lui-même, à mesure qu'il devient libre ; mais comme il arrive souvent que son phlogistique ne se brûle point entièrement, surtout lorsque la combustion est lente, il en reste encore une petite portion unie à l'acide aqueux. Cette petite quantité de phlogistique ne tient que très faiblement alors à l'acide sulfureux, et s'en sépare facilement sans le secours du feu, et par la seule exposition à l'air. Mais tant qu'elle est unie à l'acide, elle suffit pour lui donner des propriétés bien différentes de celles qu'il a lorsqu'il est pur ; elle le rend infiniment plus volatil, elle lui communique une odeur si vive et si pénétrante qu'on ne peut la supporter ; enfin, elle rend cet acide, qu'on nomme acide sulfureux volatil, plus faible, c'est-à-dire qu'elle diminue considérablement l'adhérence qu'il peut contracter avec les corps quelconques.

Les charbons, provenant des matières végétales et animales, consistent dans des combinaisons singulières de la partie terreuse, et peut-être des sels fixes de ces corps organisés, avec le principe inflammable de leur huile, de leurs graisses. Toutes les propriétés du charbon indiquent que, malgré que le phlogistique y soit de très facile combustibilité, il y est cependant adhérent d'une manière très fixe, puisque les charbons peuvent soutenir le feu le plus violent, dans des vaisseaux clos, sans souffrir la moindre altération et sans perdre la moindre partie de leur principe inflammable.

Cependant ce principe n'est pas tellement adhérent à la terre des charbons, qu'il ne puisse la quitter pour se combiner avec d'autres substances, pour lesquelles il a plus d'affinité ; par exemple, avec les terres métalliques.

Ainsi lorsque l'on traite, dans des vaisseaux clos, un mélange de charbon et d'une terre métallique, sous l'influence de la chaleur, le charbon se décompose; son phlogistique s'en sépare pour se combiner avec la terre métallique.

De l'union du phlogistique avec la terre métallique, résulte un nouveau composé, qui est un métal. Par cette raison, le charbon est une des substances inflammables la plus propre à transmettre le phlogistique à d'autres substances ; aussi est-il très employé, à cet usage, dans les opérations chimiques.

On peut enlever aux métaux leur principe inflammable par le moyen général qui sert à l'enlever à tous les corps combustibles, c'est-à-dire par la combustion avec le concours de l'air ; car, sans cette condition, le phlogistique des métaux, même les plus combustibles, ne brûle pas plus que celui des charbons en vases clos.

Tous les acides minéraux, et même l'action combinée de l'air et de l'eau, sont capables d'enlever aux métaux leur principe inflammable. Cela se fait alors sans combustion proprement dite, mais par un mécanisme qui en approche beaucoup, par une espèce de combustion, ou lente, ou sans inflammation sensible.

Les métaux calcinés, réduits en *chaux* ou *terres* par l'un ou l'autre de ces moyens, sont susceptibles de se recombiner avec le phogistique, et de reprendre

toutes les propriétés métalliques aussi par plusieurs moyens, c'est-à-dire par la fusion avec des matières charbonneuses ou avec d'autres matières inflammables qui se convertissent en charbon pendant l'opération.

Les huiles contiennent également du phlogistique ; lorsqu'on les enflamme tout le phlogistique ne se dissipe pas ; il y a une partie qui se fixe et adhère d'une manière beaucoup plus intime avec la terre de l'huile, formant avec elle une matière noire très fixe, et infiniment moins combustible que l'huile, qu'on nomme *noir de fumée*. C'est une matière charbonneuse que Stahl considère comme le phlogistique presque pur.

On peut, suivant Macquer, regarder comme un phlogistique encore plus pur les vapeurs très volatiles et non enflammées qui se dégagent, en certaines occasions, de plusieurs corps combustibles, telles sont les vapeurs de charbon, les vapeurs subtiles qui s'exhalent des matières en fermentation, les mofettes que les mineurs nomment *feu grisou*, etc.

On peut aussi rapporter à cet état de phlogistique (c'est-à-dire le phlogistique presque pur) les vapeurs qui se dégagent des dissolutions métalliques par les acides vitriolique (acide sulfurique) et marin (acide chlorhydrique), ainsi que les substances aériennes que Hales a obtenues de la distillation des substances végétales et animales, enfin, peut-être aussi, la matière électrique.

Il y a, en effet, d'après Macquer, beaucoup d'analogies entre toutes ces vapeurs ; elles proviennent de corps riches en phlogistique ; elles sont inflammables elles-mêmes ; enfin, quand elles se portent sur quelque corps propre à se combiner facilement avec le phlogistique, tels sont les chaux métalliques peu déphlogistiquées, elles y adhèrent très promptement et très facilement. Il semble donc qu'on peut présumer, d'après tous ces faits, que ces sortes d'émanations ne sont que le principe inflammable presque pur, et qui n'est lié que très faiblement avec une petite quantité de quelque autre principe.

La chaleur n'est qu'un mouvement de vibration ou d'oscillation dont les parties constitutives des corps sont susceptibles quand elles sont ébranlées par le choc soit de la lumière, soit de toute autre matière en mouvement. Il s'ensuit nécessairement que la chaleur n'étant pas une matière propre, mais seulement une modification, une manière d'être dont toute espèce de matière est susceptible, la chaleur ne peut pas plus que le mouvement entrer dans aucune combinaison, ni se fixer dans aucun composé en qualité de principe ou de partie constitutive. Ainsi, le phlogistique n'est point de la chaleur ni rien qui y ait aucun rapport. Mais comme les corps combustibles produisent, dans leur combustion, tous les phénomènes du feu, le principe igné, auquel ils doivent cette propriété, ne peut donc être autre chose que la matière même de la lumière, laquelle, à mesure qu'elle se dégage des liens de la combinaison, produit non seulement les phénomènes qui lui sont propres, mais encore la chaleur et le mouvement de vibration des particules des corps, en quoi la chaleur consiste essentiellement.

Le phlogistique n'est donc autre chose que la propre substance de la lumière fixée immédiatement ou médiatement dans un grand nombre de composés, dont elle est un des principes, et privée, tant qu'elle est dans cet état de fixation, de sa mobilité et des autres propriétés qui la caractérisent quand elle est libre.

Or, pour Macquer, la lumière est une substance matérielle susceptible d'être décomposée et recomposée, dont on connaît le mouvement, la refrangibilité, la reflexibilité, etc.; il n'y a donc pas de difficulté à concevoir qu'elle se combine avec toute autre espèce de matière. Lorsqu'elle est combinée, lorsqu'elle fait partie constitutive d'un corps, on la désigne par le mot *phlogistique*, pour la distinguer de la lumière, qui, libre de toute entrave, jouit de toute la mobilité qui la caractérise dans son état de liberté.

Aujourd'hui on sait, c'est toujours Macquer qui parle, que la chaux de mercure nommé précipité *per se*, et même toutes les vraies chaux de mercure, peuvent se revivifier en mercure coulant, sans aucune addition d'un autre corps, lorsqu'on leur applique un degré de chaleur convenable. Comme cette réduction, de même que celles de toutes les autres chaux métalliques, ne peut se faire qu'autant que ces terres reprennent la même quantité de phlogistique qu'elles avaient perdue en passant à l'état de chaux, il s'ensuit que les chaux de mercure ne se réduisent à l'état métallique dans les expériences dont il s'agit, que parce que la matière de la lumière, qui peut passer à travers les vaisseaux, surtout lorsqu'ils sont rouges, se recombine en quantité suffisante et assez intimement avec la chaux de mercure, pour redevenir son phlogistique et la rétablir ainsi dans son état métallique.

On sait que les plantes, même dans les meilleurs terrains, au grand air et jouissant de la chaleur la plus favorable à leur accroissement, languissent cependant et s'étiolent, lorsqu'elles n'ont pas le contact immédiat de la lumière du soleil ou, du moins, du grand jour. Ainsi, le cœur de certaines plantes, telles que les choux, les laitues, dont les feuilles du milieu sont garanties de la lumière et du jour par les feuilles extérieures, reste blanc et aqueux, tandis que l'extérieur de ces mêmes plantes est très coloré, très vert et beaucoup moins aqueux. N'est-ce pas là une preuve évidente de la fixation par les plantes de la propre substance de la lumière?

En outre, non seulement la lumière est le principe matériel de toutes couleurs, mais encore, par sa fixation, c'est-à-dire en devenant le phlogistique des corps, elle produit chaque espèce de couleur, suivant la manière dont elle s'est combinée.

Telle est en résumé l'idée que les chimistes se faisaient, à quelques variantes près, du phlogistique, en l'année 1778.

Ecoutons maintenant comment Watson, professeur de chimie à Cambridge, prouvait, dans le premier volume de ses *Essais sur la chimie*, publiés en 1781, l'existence du phlogistique :

« Malgré tout ce qui a pu être dit sur ce sujet, je suis certain que le lecteur se demandera encore : Qu'est-ce que le phlogistique? Vous ne devez certes pas vous attendre à ce que la chimie moderne puisse vous présenter la moindre parcelle de phlogistique séparée d'un corps inflammable; vous pourriez tout aussi bien demander à voir extraire du magnétisme, de la pesanteur, de l'électricité des corps magnétiques, pesants ou électrisés. Ce sont des agents naturels qui ne tombent sous nos sens que par les effets qu'ils produisent; il en est de même du phlogistique. Toutefois, les expériences suivantes peuvent contribuer à rendre ce sujet un peu plus clair.

« Si vous jetez dans le feu un morceau de soufre, il brûlera sans laisser aucun résidu d'aucune espèce. Pendant la combustion du soufre, il se dégage une vapeur abondante, affectant d'une manière très vive les organes de la vue et de l'odorat. On a pu recueillir cette vapeur, qui est un acide très énergique. Cet acide, ainsi obtenu par la combustion du soufre, est incapable de brûler par lui-même ou d'enflammer un autre corps, bien que cette double faculté appartienne au soufre dont il provient. Il y a donc une remarquable différence entre cet acide produit par le soufre et le soufre lui-même, et cet acide ne peut, par cela même, être le seul principe constituant du soufre ; il est évident que *quelque autre chose* entre dans la composition de ce dernier corps et le rend capable de brûler. Ce quelque chose, qui donne aux corps cette remarquable propriété de pouvoir brûler, peut être appelé le principe du feu, le principe inflammable, le *phlogistique*. Ce principe inflammable, ce phlogistique, n'est pas différent chez les animaux, différent chez les végétaux, différent chez les minéraux ; il est absolument le même dans tous les corps. Cette identité du phlogistique peut être prouvée par un grand nombre d'expériences décisives. J'en choisirai quelques-unes qui confirment en même temps ce qui a été dit touchant les parties constituantes du soufre.

« L'analyse ou la décomposition du soufre effectuée par sa combustion nous montre que le soufre est constitué par un *acide* qu'on peut recueillir et un *principe inflammable* qui est dispersé par la combustion. Si le lecteur a acquis une certaine habitude des vérités chimiques, il désirera voir cette analyse confirmée par une synthèse, autrement dit il désirera voir reproduire le soufre par la combinaison de son acide avec un principe inflammable. Il arrive rarement que les chimistes puissent reproduire les corps primitifs, bien qu'ils mettent en présence tous les éléments dans lesquels ils les ont décomposés; dans le cas actuel, cependant, cette reconstitution peut se faire complètement devant nous.

« Comme le principe inflammable ne peut être obtenu séparé sous une forme palpable de tout autre corps, la seule méthode que nous puissions employer consiste à mettre l'acide du soufre en présence d'un corps contenant du phlogistique. Parmi ces corps se trouve le charbon ; or, en distillant l'acide du soufre mélangé avec du charbon en poudre, on peut reproduire du soufre jaune qu'il est impossible de distinguer du soufre ordinaire. Ce soufre est formé par l'union de l'acide avec le phlogistique du charbon, et le charbon, par ce moyen, peut être entièrement privé de son phlogistique et transformé en cendres, absolument comme s'il avait été brûlé.

« Pour rendre encore plus clair le terme *phlogistique*, j'ajouterai ici quelques mots au sujet de la nécessité de l'union de ce principe avec les terres métalliques pour constituer un métal. On sait que le plomb, fondu dans un foyer énergique, disparaît en brûlant comme du bois pourri. Toutes les propriétés de ce métal disparaissent ; il est réduit en cendres. Si vous exposez les cendres de plomb à une chaleur intense, elles fondent ; mais la substance fondue n'est plus un métal, c'est un verre jaune ou orangé. Si vous pilez ce verre et que vous le soumettiez, lui ou les cendres de plomb, en présence d'une certaine quantité de poussière de charbon, à une chaleur capable de les fondre, vous obtenez, non

plus un *verre*, mais un *métal* identique avec le plomb par sa pesanteur, sa couleur, sa consistance et toutes ses autres propriétés. Ainsi, les cendres de plomb fondues *avec* du charbon donnent un métal. Le charbon communique donc aux cendres de plomb *quelque chose* qui les transforme de verre en métal. Le charbon est composé de cendres et de phlogistique ; les cendres du charbon unies à celles du plomb ne peuvent produire un métal : il faut donc admettre que c'est l'autre élément du charbon, le phlogistique, qui est cédé aux cendres de plomb et leur restitue, en s'unissant à elles, la forme métallique. Les cendres du plomb ne peuvent être ramenées à la forme métallique sans avoir été mélangées à *quelque* matière contenant du phlogistique, et elles peuvent être ramenées à cet état en s'unissant à *toute* matière contenant du phlogistique, que ces matières appartiennent au règne animal, au règne végétal ou au règne minéral. Nous pouvons conclure de là que le phlogistique est une partie nécessaire du métal, mais qu'il possède une identité propre, de quelque substance qu'il provienne. Et cette assertion devient encore plus générale si l'on se souvient que les cendres des métaux peuvent être à la fois ramenées à l'état métallique et par les rayons solaires et par l'étincelle électrique. »

Nous avons reproduit ce passage intéressant du Dr Watson, parce qu'il est presque une traduction de ce que dit Stahl dans son *Zymotechnica fundamentalis, simulque experimentum novum sulphur verum arte producendi.*

L'augmentation de poids des métaux par la calcination était connue des chimistes depuis longtemps déjà, mais cette augmentation était expliquée de différentes manières.

En 1645, Jean Rey, médecin périgourdin, publia ses *Essays sur la recherche de la cause pour laquelle l'estain et le plomb augmentent de poids quand on les calcine*, dans lesquels il essaye de donner une explication rationnelle de ce fait :

L'air est pesant, dit-il, quoique les physiciens pensent le contraire : « Balançans l'air dans l'air mesme, et ne lui trouvant point de pesanteur, ils ont creu qu'il n'en avait point. Mais qu'ils balancent l'eau (qu'ils croyent pesante) dans l'eau mesme, ils ne luy en trouveront non plus : estant très-véritable que nul élément pèse en soi-même. Tout ce qui pese dans l'air, tout ce qui pese dans l'eau, doibt soubs esgal volume contenir plus de poids (pour le plus de matière) que ou l'air ou l'eau, dans lesquels le balancement se pratique.

« Remplissez d'air à grande force un ballon avec un soufflet, vous trouverez plus de poids à ce ballon plein qu'à lui-mesme étant vide. »

Voici encore une preuve de la pesanteur de l'air donnée par J. Rey :

« Or, puisqu'on demeure d'accord que tout ce qui s'avale en bas sans aucune constrainte a de la pesanteur, d'où un tel mouvement procède ; qui sera celuy qui pourra desnier cette qualité à l'air, voyant qu'on n'aura pas plus tôt arraché un pal de la terre, qu'il n'aye couru au trou, pour servir de remplage ? Et qu'on ne sçaurait creuser un puits si profond, qu'il ne s'y porte incontinent, sans effort extérieur et violence aucune ? »

L'air étant pesant, il peut céder à l'étain ou au plomb des molécules pesantes, qui, par leur addition, augmentent le poids primitif de ces métaux.

« Responce formelle à la demande, pourquoy l'étain et le plomb augmentent de poids quand on les calcine.

« A cette demande doncques, appuyé sur les fondements ja posez, je responds et soustiens glorieusement que ce surcroit de poids vient de l'air, qui dans le vase a esté espessi, appesanti, et rendu aucunement adhésif par la véhémente et longuement continue chaleur du fourneau ; lequel air se mesle avec la chaux et s'attache à ses plus menues parties. »

J. Rey sait très bien que, passé un certain terme, le métal calciné conserve un poids constant. « L'air espaissi s'attache à la chaux métallique et va adhérant peu à peu jusqu'aux plus minces de ses parties ; ainsi son poids augmente du commencement jusqu'à la fin. Mais quand tout en est affublé, elle n'en sçaurait prendre davantage. Ne continuez plus vostre calcination soubs cet espoir ; vous perdriez votre peine. »

On ne pouvait, à cette époque, faire une meilleure réponse que celle de Jean Rey ; son explication est bien supérieure à celles de la plupart de ses successeurs.

Lémery croyait que cette augmentation de poids était due aux corpuscules ignés qui s'unissaient au métal pendant la calcination. Un autre chimiste, contemporain de Lémery, pensait qu'elle provenait des acides du bois, du charbon et des autres combustibles qui se combinaient avec le métal pendant la calcination.

Hales revint à des idées plus saines ; sans rejeter absolument les particules ignées, il avança que l'air contribuait à cette augmentation de poids, et que c'était en partie à lui qu'on devait attribuer celle qu'éprouvaient les chaux métalliques.

D'après un chimiste allemand, Meyer, le feu contient une substance particulière très proche de la matière du feu et de la lumière, à laquelle il donna le nom d'*acidum pingue* ; si un métal augmente lorsqu'on le calcine, c'est qu'il s'unit à l'*acidum pingue*.

Venel et Guyton-Morveau, voulant concilier l'augmentation du poids des métaux par la calcination avec la théorie de Stahl, attribuèrent au phlogistique un *poids négatif*. « Le phlogistique ne pèse pas vers le centre de la terre, disait Venel dans son cours de chimie à Montpellier, il tend à s'élever ; de là l'augmentation de poids dans les chaux métalliques ; de là la diminution de ce même poids dans leurs réductions. » Morveau prétend que la présence ou l'absence du phlogistique est la véritable cause de la diminution ou de l'augmentation de pesanteur des corps susceptibles de se combiner avec lui, car le phlogistique est plus léger que l'air.

Pour que le raisonnement de Morveau fût juste, il aurait fallu que le phlogistique, en entrant en combinaison avec une chaux métallique, ne diminuât pas de volume ; par conséquent le métal, résultant de la combinaison du phlogistique avec cette chaux, eut dû occuper un volume beaucoup plus considérable que celui de la chaux. Or, c'est le contraire qui est vrai ; l'oxyde de plomb, par exemple, perd à la fois en poids et en volume quand il se réduit.

Cette explication aurait été soutenable, comme le dit Lavoisier, si l'augmen-

tation de poids acquise par les oxydes métalliques n'eût été qu'une quantité égale à celle de l'air déplacé, ou, ce qui revient au même, si elle eût disparu lorsqu'on les pesait dans le vide.

Quant à l'opinion de Venel, ainsi que le remarque Lavoisier, elle est en opposition avec tous les faits avoués et reconnus par les disciples de Stahl.

La question en était là, lorsque Bayen fit connaître dans le *Journal de Physique*, en 1774 et 1775, ses *Essais d'expériences chimiques, faites sur différents précipités de mercure dans la vue de découvrir leur nature.*

Il montra que les *chaux* de mercure peuvent être réduites sans addition de charbon, ce qui attaquait directement la théorie de Stahl. Il recueillit l'air dégagé de ces chaux pendant leur réduction, et les pesa; il fit voir qu'en se calcinant les métaux enlevaient de l'*air* à l'atmosphère ou aux acides, et que, par conséquent, ce n'était pas par la perte d'un principe, comme le croyait Sthal, mais bien par l'acquisition d'un véritable principe aérien qu'avait lieu la calcination. Il entrevit, en outre, que le même principe de l'air qui calcinait les métaux, était contenu dans les acides, et surtout dans ceux du nitre et du soufre.

« Pour rendre raison, dit Bayen dans ses conclusions, du changement que la calcination a fait subir au vif-argent, dirons-nous avec quelques disciples de Stahl, que le feu a fait perdre au métal un de ses principes constituants, le phlogistique, et qu'il doit à cette perte son état de chaux ? Non, sans doute, ce serait dire une chose que l'expérience désavoue ; n'est-il pas, en effet, démontré que, loin d'avoir perdu un de ses principes, le mercure en a acquis un nouveau; qu'il s'est combiné avec un autre corps, et que de cette combinaison seule résulte la métamorphose sous laquelle nous le voyons après la calcination dont je parle; et d'ailleurs, comment concilier l'augmentation de pesanteur avec la perte d'un des principes constituants ? Difficulté que depuis longtemps les disciples de de Stahl se sont faite à eux-mêmes, sans avoir jamais pu la résoudre ?

« Croire avec les chimistes du siècle dernier et du commencement du nôtre, qu'on doit rapporter la cause du phénomène que nous examinons, aux corpuscules ignés qu'ils regardaient comme doués de la propriété de passer à travers les pores du verre, et de se fixer dans les métaux ; c'est à la vérité adopter une opinion spécieuse, qui a été celle du célèbre Boyle, et que de nos jours l'auteur du meilleur traité qui ait été fait sur la chaux, a renouvelé sous une autre dénonomination, mais aussi, sous un point de vue qui donne le plus grand jour à la question dont il s'agit ; cependant, si d'un côté on considère qu'il est impossible de calciner les métaux dans des vaisseaux exactement fermés, ou du moins qu'on éprouve les plus grandes difficultés pour obtenir quelques grains de chaux, en exposant vingt-quatre heures, à l'action du feu, un demi-gros d'étain dans ces mêmes vaisseaux ; si, d'un autre côté, on met en opposition la faculté avec laquelle on réduit entièrement les substances métalliques en chaux parfaite, lorsqu'on les traite dans les vaisseaux ouverts ; et si d'ailleurs on fait attention à une expérience journalière qui nous apprend que certains métaux exposés à l'air s'y calcinent, sans éprouver d'autre degré de chaleur que celui qu'a naturellement l'atmosphère, on sera forcé de convenir qu'on ne peut attribuer la calcination métallique ni au *fluide igné* de Boyle, ni à l'*acidum pingue* de Meyer,

dans ce sens que les fluides émanés du feu des charbons ont traversé les vaisseaux et se sont fixés dans le métal ; on sera même porté à croire que le feu de nos fourneaux pourrait bien n'être qu'une cause instrumentale, dont l'effet est de disposer le métal et le fluide élastique à la combinaison, ainsi qu'on le remarque dans une infinité d'autres opérations de ce genre. Dans les fourneaux d'affinage on voit de gros soufflets, dont le vent dirigé sur la surface des métaux fondus, opère avec une vitesse incroyable la calcination du plomb.

« Le feu de nos fourneaux ne pouvant convertir les métaux en chaux sans le concours de l'air, et celui-ci au contraire pouvant le faire sans le concours de ce feu, il paraît qu'il n'y a plus à douter que c'est dans l'atmosphère que nous devons chercher avec le médecin Jean Rey, la cause de l'augmentation du poids qu'a éprouvé le mercure, et qu'éprouvent les autres métaux en se calcinant. »

Mais est-ce l'air en entier qui se combine aux métaux pendant leur calcination, comme le croyait Jean Rey, ou bien une partie seulement de cet air ?

« Des expériences sans nombre, répond Bayen, démontrent que le corps qui s'unit aux métaux pendant la calcination, est un fluide élastique, et quelques-unes prouvent déjà que ce fluide est fourni par l'atmosphère ; celles surtout que Lavoisier vient de publier, sont bien propres à dissiper les doutes qu'il est naturel d'avoir sur un fait aussi intéressant, qui n'avait pas, à la vérité, échappé aux spéculations chimiques de Jean Rey, mais qui s'était dérobé jusqu'à ces derniers temps aux recherches de la chimie expérimentale. »

« De toutes les substances ou connues ou soupçonnées dans l'atmosphère, quelle est celle qui calcine les métaux ? Est-ce le fluide élastique pur et simple, ou serait-ce le même fluide déjà combiné de manière à former un mixte du genre des acides ? Ou bien serait-ce enfin un de ces autres fluides entrevus dans l'air qui nous environne ?

« Pour répondre à cette question, il nous manque encore bien des faits, il nous reste encore bien des expériences à tenter. »

Lavoisier avait déjà publié, en 1774, dans les mémoires de l'Académie des sciences, un mémoire sur la calcination de l'étain dans les vaisseaux fermés. C'est aux expériences décrites dans ce mémoire que fait allusion Bayen, dans ses conclusions rapportées ci-dessus. Dans ce mémoire, Lavoisier montra, au moyen d'expériences bien faites, que si ce métal augmente de poids pendant sa calcination, c'est qu'une *portion* de l'air est susceptible de se combiner avec lui pour former une chaux, tandis qu'une autre portion se refuse constamment à cette combinaison. Il en conclut que l'air ne doit pas être un élément, qu'il doit être composé de substances différentes.

Bayen et Lavoisier eurent donc l'honneur de diriger, à peu près à la même époque, les premières attaques contre la théorie du phlogistique.

On peut voir dans l'*Analyse du mémoire* de Lavoisier (Histoire de l'Académie des Sciences, 1774) quel respect on avait encore à cette époque pour la théorie de Stahl, et quelle circonspection on portait alors à accepter des conclusions contraires à cette théorie.

« M. Lavoisier, y lit-on, a donc voulu mettre cette vérité hors de doute (augmentation du poids des métaux pendant la calcination en vase clos et diminution

correspondante du poids de l'air enfermé dans le vase) ; il a calciné de l'étain dans des cornues fermées hermétiquement, après avoir pesé avec exactitude l'étain et la cornue ; il a vu qu'au bout d'un certain temps la calcination s'arrêtait, et qu'en continuant le feu il ne pouvait plus parvenir à calciner aucune partie d'étain ; alors il a cessé son opération, et, pesant ensuite la cornue avant de la rouvrir, il a trouvé que le poids total n'avait pas changé ; ouvrant enfin sa cornue, il a pesé l'étain, qu'il a trouvé augmenté de quelques grains, la cornue, pesée à part, avait le même poids qu'avant l'opération : l'augmentation réelle du poids de l'étain s'était donc faite absolument aux dépens de l'air renfermé dans la cornue, puisque le poids total, ainsi que le poids de la cornue, n'avait pas changé. La calcination des métaux n'est donc pas seulement la séparation de leur phlogistique d'avec leur terre ; cette calcination est accompagnée d'une nouvelle combinaison de leur terre avec l'air ; l'air, regardé longtemps dans cette opération comme un agent nécessaire, mais purement mécanique, y devient nécessaire comme agent chimique ; il est l'intermède qui, en se combinant avec la terre métallique, en dégage le phlogistique : telle est, du moins, l'explication de ce phénomène, si on veut suivre la théorie de Stahl, car cette théorie, longtemps regardée comme certaine, est attaquée maintenant ; mais Stahl l'avait fondée sur un si grand nombre de faits, et de faits si bien analysés, qu'il faut craindre de trop se presser de l'abandonner. »

Et Lavoisier lui-même, du moins à cette époque, n'osait s'attaquer à cette fameuse théorie qu'avec la plus grande circonspection ; il s'excusait presque de se voir dans l'obligation d'avoir une opinion contraire à celle de Stahl ; et il dira encore, en 1777, dans son mémoire *sur la combustion en général* : « Je hasarde de proposer aujourd'hui à l'Académie une théorie nouvelle de la combustion ; ou plutôt pour parler avec la réserve dont je me suis imposé la loi, une hypothèse, à l'aide de laquelle on explique d'une manière très satisfaisante tous les phénomènes de la combustion, de la calcination, et même, en partie, ceux qui accompagnent la respiration des animaux. J'ai déjà jeté les premiers fondements de cette hypothèse dans le tome Ier de mes opuscules physiques et chimiques ; mais, j'avoue que peu confiant dans mes propres lumières, je n'osai pas alors mettre en avant une opinion qui pouvait paraître singulière, et qui était directement contraire à la théorie de Stahl, et à celles de plusieurs hommes célèbres qui l'ont suivi. »

« Quoiqu'une partie des raisons qui m'ont arrêté subsistent peut-être encore aujourd'hui, cependant les faits qui se sont multipliés depuis cette époque, et qui me paraissent favorables à mes idées, m'ont affermi dans mon opinion ; sans être peut-être plus fort, je suis devenu plus confiant, et je crois avoir assez de preuves, ou au moins de probabilités, pour que ceux mêmes qui ne seraient pas de mon avis ne puissent me blâmer d'avoir écrit. »

Mais laissons à Lavoisier le temps d'accumuler des faits, des preuves certaines contre le phlogistique ; il l'attaquera ensuite avec vigueur et le renversera d'un seul coup.

Berthollet publia, en 1776, une brochure intitulée *Observations sur l'air*, dans laquelle il chercha à concilier les connaissances nouvellement acquises avec la

théorie de Stahl. Il dit, dans la deuxième partie de cette dissertation, que l'air nitreux (bioxyde d'azote) n'est que de l'acide nitreux (acide azotique) privé d'air et avide de le reprendre ; que l'air de l'acide nitreux s'unit aux métaux pendant leur dissolution dans cet acide, qui, chargé de phlogistique des métaux, s'échappe en vapeurs nitreuse. Il croit que l'*air déphlogistiqué* (oxygène) fait partie de l'acide nitreux et de la plupart des chaux métalliques; il en induit que celles-ci sont privées de phlogistique; il ne croit pas qu'on puisse réduire les chaux métalliques sans leur ajouter du phlogistique, qui, d'après lui, doit être regardé comme la source de la combustion, de la chaleur et de la lumière. Il convient, cependant, qu'on a abusé de ce principe, et qu'il faut distinguer les chaux et les précipités de mercure, qui n'en perdent que peu et s'unissent facilement soit avec l'*air fixe*, soit avec l'air atmosphérique. Il combat ensuite Buffon qui avait défini le phlogistique « un être de raison inventé par les chimistes. »

Guyton-Morveau, alors professeur de chimie à Dijon, fit insérer dans le *Journal de Physique*, en cette même année 1776, un mémoire dont le titre : *Conciliation des principes de Stahl avec les expériences modernes de l'air fixe*, indique assez les tendances. « L'existence d'un fluide élastique, dit-il, dégagé de certains corps, ses propriétés reconnues et déterminées par les expériences de Black, Priestley, Lavoisier, etc., ont paru démentir les principes de Stalh sur quelques points essentiels ; et les contradictions apparentes ont laissé une sorte d'incertitude et de défiance, qui ne peut que nuire aux progrès de la science; j'ai pensé, en conséquence, que ce serait rendre service à la chimie, de faire voir que la découverte de l'air fixe, découverte qui nous en promet tant d'autres, n'est qu'un pas de plus dans cette carrière ; que ces nouveaux phénomènes se concilient parfaitement soit avec la doctrine de Stahl sur la composition des métaux, soit avec la théorie des affinités conséquentes à la loi de l'attraction, et qu'ainsi nous acquérons sans rien perdre de nos anciennes possessions. »

Lorsqu'on verse de l'acide marin (acide chlorhydrique) dans une dissolution nitrique d'argent, ce métal se précipite sous forme de *lune cornée* (chlorure d'argent), parce que ce sel est moins soluble que le sel formé par l'union de l'argent avec l'acide nitrique.

« Voilà exactement ce qui se passe dans toute calcination des métaux.

« Il est facile présentement de distinguer deux fluides essentiellement différents qui ont, en conséquence, un ordre d'affinité propre : l'un est le phlogistique ou la matière du feu ; l'autre est le fluide élastique, que nous nommons *air fixe ;* il n'est plus permis de les confondre aujourd'hui, comme l'ont fait les anciens chimistes qui, considérant plus l'analogie du procédé que les propriétés des résultats, assimilaient la calcination de la pierre calcaire et la calcination des métaux ; dans la première opération, c'est l'air fixe que l'on enlève à la pierre, et le feu le dégage même en vase clos, même dans la poussière de charbon ; dans la seconde, c'est l'air fixe qui s'empare de la terre métallique, qui se l'approprie, en la séparant du phlogistique ; aussi point de calcination en vaisseaux clos qu'en proportion de leur capacité ; point de calcination complète, que des surfaces en contact avec l'air libre ; et, par contre-épreuve, le métal se calcine en vaisseaux clos, s'il y a une matière capable de fournir l'air fixe. »

Guyton-Morveau admet que les acides contiennent de l'air fixe, lesquels le cèdent aux métaux pour les calciner. Guyton confond, comme on vient de le voir, le fluide élastique (acide carbonique) qui se dégage par la calcination de la pierre calcaire, avec celui (oxygène) qui se combine aux métaux pour les convertir en *chaux*, soit par la calcination à l'air, soit par dissolution dans les acides.

« En tenant compte de l'air fixe dans les dissolutions, les réductions, les cémentations, les précipitations alcalines, terreuses et métalliques, il faudra simplement admettre des affinités réciproques et simultanées, c'est-à-dire décomposition et composition; les acides ne toucheront pas aux chaux métalliques, parce qu'ils seront comme des corps neutralisés par le même principe ; les matières grasses, les flux, les charbons ne lâcheront leur phlogistique aux terres métalliques, qu'autant qu'ils leur céderont leur air fixe; l'alcali et la craie abandonneront ce principe à la terre du métal, en même temps qu'ils s'empareront de l'acide, et si l'on précipite une dissolution métallique par un métal, ce ne sera plus de l'air fixe qui sera donné en échange, ce sera du phlogistique, parce que c'est du phlogistique que porte le métal ; c'est ce qui arrive par la précipitation du cuivre par le fer, du mercure par le cuivre, etc. Je ne doute pas que lorsqu'on sera parvenu à distinguer deux terres métalliques, dont l'une ait plus d'affinité avec l'air fixe, l'autre plus avec le phlogistique, on ne puisse également les déterminer à cet échange par la voie sèche. »

Ainsi, suivant Guyton-Morveau, le phlogistique et l'air fixe se précipitent réciproquement ; ces deux fluides échangent mutuellement les terres métalliques avec lesquelles ils étaient combinés.

Le mémoire de Berthollet, celui de Guyton-Morveau, et la deuxième édition du *Dictionnaire de Chimie* de Macquer, qui parut en 1778, retardèrent de quelques années la chute du phlogistique, malgré le mémoire de Lavoisier *sur la combustion en général* inséré dans le Recueil de l'Académie pour l'année 1777. Dans son mémoire, l'illustre chimiste témoigne encore d'un certain respect pour la théorie de Stahl, mais cependant il l'attaque et propose une autre hypothèse qui lui paraît appuyée d'autant de probabilités, et qui lui semble se prêter avec une égale facilité à l'explication de tous les faits :

Dans toute combustion, dit Lavoisier, on observe quatre phénomènes constants :

1° Dans toute combustion, il y a dégagement de matière du feu ou de la lumière ;

2° Les corps ne peuvent brûler que dans un très petit nombre d'espèces d'airs, ou plutôt même, il ne peut y avoir de combustion que dans une seule espèce d'air, l'*air pur* ;

3° Dans toute combustion, il y a destruction ou décomposition de l'air pur : le corps brûlé augmente de poids exactement dans la proportion de la quantité d'air détruit ou décomposé ;

4° Dans toute combustion, le corps brûlé se change en un acide par l'addition de la substance qui a augmenté son poids ; ainsi, si l'on brûle du soufre, on a de l'acide vitriolique ; si l'on brûle du phosphore, on a de l'acide phosphorique ; si l'on brûle du charbon, on a de l'air fixe ou acide crayeux, etc.

La calcination des métaux est soumise exactement à ces mêmes lois ; ainsi : 1° dans toute calcination métallique il y a dégagement de matière du feu ; 2° il ne peut y avoir de véritable calcination que dans l'air pur ; 3° il y a combinaison de l'air avec le corps calciné, mais avec cette différence, qu'au lieu de former un acide avec lui il en résulte une combinaison particulière, connue sous le nom de *chaux métallique*.

« Ces différents phénomènes de la calcination des métaux et de la combustion, écrit Lavoisier, s'expliquent d'une manière très heureuse dans l'hypothèse de Stahl ; mais il faut supposer avec lui qu'il existe de la matière du feu, du phlogistique fixé dans les métaux, dans le soufre et dans tous les corps qu'il regarde comme combustibles : or, si l'on demande aux partisans de la théorie de Stahl de prouver l'existence de la matière du feu dans les corps combustibles, ils tombent nécessairement dans un cercle vicieux, et sont obligés de répondre que les corps combustibles contiennent de la matière du feu parce qu'ils brûlent, et qu'ils brûlent parce qu'ils contiennent de la matière du feu ; or il est aisé de voir qu'en dernière analyse c'est expliquer la combustion par la combustion.

« L'existence de la matière du feu, du phlogistique, dans les métaux, dans le soufre, etc., n'est donc réellement qu'une hypothèse, une supposition, qui, une fois admise, explique, il est vrai, quelques-uns des phénomènes de la calcination et de la combustion ; mais si je fais voir que ces phénomènes peuvent s'expliquer d'une manière toute aussi naturelle dans l'hypothèse opposée, c'est-à-dire sans supposer qu'il existe de matière du feu ni de phlogistique dans les matières appelées *combustibles*, le système de Stahl se trouvera ébranlé jusque dans ses fondements. »

Lavoisier, à cette époque, considérait la matière du feu ou de la lumière comme un fluide très subtil, très élastique, pouvant dissoudre un grand nombre de corps, et se combiner avec ceux-ci comme les acides avec les métaux. Tout fluide aériforme, toute espèce d'air, paraît à Lavoisier résulter de la combinaison d'un corps quelconque, solide ou fluide, avec la matière du feu ou de la lumière. Ainsi l'*air pur* est une combinaison ignée dans laquelle la matière du feu ou de la lumière entre comme dissolvant, et dans laquelle une autre substance entre comme base ; si donc, dans une dissolution quelconque, on présente à la base une substance avec laquelle elle ait plus d'affinité, elle s'y unit à l'instant, et le dissolvant qu'elle a quitté devient libre.

C'est ce qui arrive pendant la combustion : le corps qui brûle ravit sa base à l'air, et la matière du feu, qui lui servait de dissolvant, s'échappe avec flamme, chaleur et lumière. Par exemple, lorsqu'on calcine un métal dans l'*air pur*, la base de l'air, qui a moins d'affinité pour son propre dissolvant que pour le métal, s'unit à ce dernier dès qu'il est fondu, et le convertit en chaux métallique. Cette combinaison de la base de l'air avec le métal est démontrée : 1° par l'augmentation de poids qu'éprouve ce dernier pendant la calcination ; 2° par la destruction presque totale de l'air contenu sous la cloche. A mesure que la base de l'air, qui était tenue en dissolution par la matière du feu, redevient libre, elle produit, en se dégageant, de la flamme et de la lumière.

L'air pur est donc, dans la théorie de Lavoisier, le véritable corps combus-

tible ; on n'a donc plus besoin, pour expliquer les phénomènes de la combustion, de supposer qu'il existe une quantité immense de feu fixé dans tous les corps qu'on appelle *combustibles*.

« J'ai fait voir, dans le mémoire que j'ai lu à la séance publique de Pâques dernier, que l'air pur, après être entré dans les poumons, en ressortait en partie dans l'état d'air fixe ou d'acide crayeux. L'air pur, en passant par le poumon, éprouve donc une décomposition analogue à celle qui a lieu dans la combustion du charbon ; or, dans la combustion du charbon, il y a dégagement de matière du feu ; donc il doit y avoir également dégagement de matière du feu dans le poumon dans l'intervalle de l'inspiration à l'expiration, et c'est cette matière du feu sans doute qui, se distribuant avec le sang dans toute l'économie animale, y entretient une chaleur constante de 32 degrés 1/2 environ, au thermomètre de M. de Réaumur. Cette idée paraîtra peut-être hasardée au premier coup d'œil, mais, avant de la rejeter ou de la condamner, je prie de considérer qu'elle est appuyée sur deux faits constants et incontestables, savoir : sur la décomposition de l'air dans le poumon et sur le dégagement de matière du feu qui accompagne toute décomposition d'air pur, c'est-à-dire tout passage de l'air pur à l'état d'air fixe. »

« Au reste, je le répète, dit Lavoisier à la fin de son mémoire, en attaquant ici la doctrine de Stahl, je n'ai pas pour objet d'y substituer une théorie rigoureusement démontrée, mais seulement une hypothèse qui me semble plus probable, plus conforme aux lois de la nature, qui me paraît renfermer des explications moins forcées et moins de contradictions. »

Macquer écrivait à Morveau, le 15 janvier 1778 : « M. Lavoisier m'effrayait depuis longtemps par une grande découverte qu'il réservait *in petto*, et qui n'allait pas moins qu'à renverser de fond en comble toute la théorie du phlogistique ou feu combiné ; son air de confiance me faisait mourir de peur. Où en aurions-nous été avec notre vieille chimie, s'il avait fallu rebâtir un édifice tout différent ? Pour moi, je vous avoue que j'aurais abandonné la partie. Heureusement M. Lavoisier vient de mettre sa découverte au jour, dans un mémoire lu à la dernière assemblée publique ; et je vous assure que depuis ce temps j'ai un grand poids de moins sur l'estomac. Suivant M. Lavoisier, il n'y a point de matière du feu dans les corps combustibles ; elle n'est qu'une des parties constituantes de l'air : c'est l'air, et non ce que nous regardions comme un corps combustible, qui se décompose dans toute combustion ; son principe igné se dégage et produit les phénomènes de la combustion, et il ne reste plus que ce qu'il nomme la *base de l'air*, substance qu'il avoue lui être entièrement inconnue. Jugez si j'avais sujet d'avoir une si grande peur. »

Hélas ! Macquer ne se doutait pas que ce mémoire portait les premiers coups à la *vieille chimie*, et que celle-ci était destinée à disparaître sous peu, ruinée, effondrée par les attaques de celui qui lui avait fait si peur.

En 1780, Bergman publia une dissertation *sur les précipités métalliques*. Suivant lui, l'*air déphlogistiqué* (oxygène) en servant à la combustion absorbe le phlogistique qui se dégage des corps combustibles ; combiné avec lui, il forme la chaleur qui, matière très subtile, traverse les vases et se répand au-dehors. C'est

ainsi qu'il se comporte avec l'air nitreux (bioxyde d'azote), avec les chandelles, avec les métaux ; cette phlogistication ne donne pas naissance à un air nuisible, mais bien à un corps subtil, la chaleur, qui s'échappe. La respiration ne diminue pas l'air déphlogistiqué ; selon Bergman, elle fournit plutôt du phlogistique au sang, au lieu d'en absorber de lui. Ainsi l'*air inflammable* (hydrogène) peut être respiré impunément plus de trente fois de suite et cesser d'être inflammable. Bergman rejetait la dénomination d'*air déphlogistiqué*, et la remplaçait par celle d'*air salubre* ou d'*air pur* ; l'air phlogistiqué (azote) lui semblait devoir être nommé *air vicié*, jusqu'à ce qu'on connût mieux la prétendue nature déphlogistiquée du premier, et phlogistiquée du second.

Bergman paraît, dans tout ceci, ignorer la plupart des expériences de Lavoisier, et ne parler que d'après celles de Schéele et de Priestley ; ce fait est encore plus frappant dans sa théorie générale des gaz.

Il pense que l'acide nitreux (acide azotique) est la source commune des quatre gaz, qu'il croit de nature inconnue ou au moins incertaine (*acide aérien* ou acide carbonique, *air nuisible* ou azote, *air pur* ou oxygène, *air inflammable* ou hydrogène). L'acide nitreux combiné à une petite quantité de phlogistique, lui semble former l'acide aérien ; un peu plus de phlogistique le convertit en *air nuisible* ; une plus grande dose le change en *air salubre*. Les végétaux, exposés à la lumière, produisent de l'*air salubre* en décomposant cette lumière, qui est constituée par la combinaison du phlogistique avec l'air salubre ; ils absorbent le premier principe et rejettent le second.

Bergman avoue, dans ces singulières hypothèses, qu'il ignore quelle place il doit assigner au gaz nitreux (bioxyde d'azote), et pourquoi l'*air vital*, qu'il regarde comme de l'acide nitreux surchargé de phlogistique, peut encore en enlever à ce gaz. Il est fort embarrassé sur l'origine et la nature de l'air inflammable (hydrogène), qui lui paraît cependant contenir encore plus de phlogistique que l'*air vital*.

L'acide du nitre (acide nitrique) est donc, pour Bergman, la matière première de l'acide aérien, de l'air vicié, de l'air salubre et de l'air inflammable.

Schéele, dans son *Traité de l'air et du feu*, publié pour la première fois en allemand en 1777 et traduit en français en 1781, pense que dans toute combustion ou opération analogue, le phlogistique dégagé des corps combustibles se combine à l'air ; que le résultat de cette combinaison est la chaleur elle-même, laquelle passe à travers les vaisseaux pour s'échapper au-dehors.

Ecoutons la réponse de Lavoisier :

« J'ai fait voir, dit-il, dans mes opuscules, que le phosphore en brûlant augmentait de plus de moitié de son poids, et que cette augmentation était due à la fixation de l'air qui se combinait avec lui, et le convertissait en acide phosphorique ; les expériences rapportées dans le volume de l'Académie de 1774 sont encore plus décisives ; j'ai introduit une quantité déterminée d'étain dans de grandes cornues de verre, je les ai scellées hermétiquement, je les ai pesées, je les ai ensuite exposées à un feu suffisant pour entretenir l'étain en fusion et pour le calciner ; ayant repesé les cornues après la calcination et avant de les ouvrir, je me suis assuré qu'elles n'avaient éprouvé ni augmentation ni diminution de

poids. Or si, comme le prétend M. Schéele, l'air et le phlogistique s'étaient combinés ensemble pendant la calcination, si la chaleur qui en avait résulté s'était échappée à travers les pores des vaisseaux, le poids total aurait dû être diminué ; et, de ce qu'il ne l'a pas été, il en résulte évidemment que M. Schéele est parti d'une supposition fausse.

« La question n'est donc plus aujourd'hui de savoir ce que devient l'air dans les combustions, les calcinations et autres opérations analogues, il est bien clair qu'il se combine avec le résidu, et qu'on le retrouve ou dans la matière mise en expérience, ou dans le fluide aériforme qui s'est formé ; tout se réduit à savoir d'où provient la matière du feu, de la chaleur et de la flamme ; si elle est due à la décomposition du corps qui brûle ou à celle de l'air, sans lequel aucune combustion ne peut avoir lieu ; tel est l'état auquel se trouve réduite la question, d'après les découvertes modernes sur cette matière. »

Après avoir combattu la théorie émise par Schéele dans son *Traité de l'air et du feu*, Lavoisier s'empresse de rendre justice au chimiste suédois :

« Ce que je viens de rapporter de l'ouvrage de M. Schéele, dit-il en terminant son mémoire, a eu principalement pour objet de donner à l'Académie une idée de sa doctrine chimique, et de faire voir qu'elle est appuyée sur des suppositions qui ne cadrent pas avec les faits ; son ouvrage n'en aura pas moins le plus grand mérite aux yeux des physiciens et des chimistes, par la multitude d'expériences intéressantes qu'il contient, par la simplicité des appareils, par la précision des résultats qu'il a obtenus dans plusieurs circonstances. »

C'est en 1783 que parut le célèbre mémoire de Lavoisier, intitulé *Réflexions sur le phlogistique, pour servir de suite à la théorie de la combustion et de la calcination*, dans lequel il accable d'arguments irrésistibles le phlogistique agonisant.

Dès le début, Lavoisier apprécie avec impartialité les découvertes de Stahl :

« De ce que quelques corps brûlaient et s'enflammaient, Stahl en a conclu qu'il existait en eux un principe inflammable, du feu fixé.....

« Si Stahl se fût borné à cette simple observation, son système ne lui aurait pas sans doute mérité la gloire de devenir un des patriarches de la chimie, et de faire une sorte de révolution dans la science. Rien n'était plus naturel, en effet, que de dire que les corps combustibles s'enflamment parce qu'ils contiennent un principe inflammable ; mais on doit à Stahl deux découvertes importantes, indépendamment de tout système, de toute hypothèse, qui seront des vérités éternelles : premièrement, c'est que les métaux sont des corps combustibles, que la calcination est une véritable combustion, et qu'elle en présente tous les phénomènes. Ce fait constant, que Stahl paraît avoir reconnu le premier, et qui est aujourd'hui généralement avoué de tout le monde, le mettait dans la nécessité d'admettre un principe inflammable dans les métaux ; et, en effet, si la combustion est due au dégagement d'un principe inflammable qui était fixé dans les corps, de ce que les métaux sont combustibles, il s'ensuivait nécessairement que ces substances contiennent un principe inflammable.

« La seconde découverte dont on est redevable à Stahl, et qui est plus importante encore, c'est que la propriété de brûler, d'être inflammable, peut se transmettre d'un corps à un autre : si l'on mêle, par exemple, du charbon, qui est

combustible, avec de l'acide vitriolique qui ne l'est pas, l'acide vitriolique se convertit en soufre ; il acquiert la propriété de brûler, tandis que le charbon la perd. Il en est de même des substances métalliques : elles perdent par la calcination leur qualité combustible ; mais, si on les met en contact avec du charbon, et, en général, avec des corps qui aient la propriété de brûler, elles se reviviflent, c'est-à-dire qu'elles reprennent, aux dépens de ces substances, la propriété d'être combustibles. »

Le phlogistique de Stahl avait été retouché de temps en temps, comme nous l'avons déjà remarqué ; de sorte que Lavoisier n'avait pas seulement à combattre le *vrai* phlogistique, mais encore « un grand nombre de doctrines particulières, dans lesquelles on n'avait conservé que le nom de phlogistique. »

Aussi les réflexions de Lavoisier s'adressent-elles particulièrement à Macquer qui, au mot phlogistique de son *Dictionnaire de chimie*, avait exposé une théorie nouvelle, dans le but de concilier les expériences connues de son temps avec la doctrine de Stahl.

« Lorsqu'on brûle du charbon très pur dans l'air vital, dit Lavoisier, la totalité du charbon disparait, et l'air vital se convertit en air fixe. Si l'opération s'est faite dans un vaisseau fermé, exactement pesé, avant et après la combustion, on n'éprouve ni augmentation, ni diminution de poids ; mais l'air de l'intérieur du vaisseau dans lequel s'est opérée la combustion, au lieu de peser 0 grain 47317 le pouce cube, pèse 0 grain 695, et l'augmentation de pesanteur absolue qu'a éprouvée cet air se trouve exactement égale au poids du charbon qui a été employé.

« Si on demande au plus grand nombre des chimistes, partisans de la théorie de Stahl, l'explication de ce qui se passe dans cette expérience, ils seront forcés de reconnaître : 1° qu'il se dégage de la matière de la chaleur et de la lumière, laquelle s'échappe à travers les vaisseaux et se dissipe : or comme le poids des vaisseaux dans lesquels on opère n'augmente ni ne diminue, ils sont obligés de convenir que la matière de la chaleur et de la lumière n'a pas de pesanteur sensible. Ils seront forcés, en second lieu, de reconnaître qu'il se forme, pendant la combustion, un acide particulier, l'air fixe ; or comme le poids de cet acide est égal au poids réuni de l'air vital et du charbon, il en résulte évidemment qu'indépendamment de tout système, il existe dans le charbon une matière pesante qui ne peut pas s'échapper à travers les vaisseaux de verre et qui, par conséquent, n'est pas la matière de la chaleur et de la lumière. On voit donc que, dans la combustion du charbon, les disciples de Stahl donnent le nom de *phlogistique* à deux matières très différentes : à la matière non pesante qui s'échappe à travers les pores des vaisseaux, et à la matière pesante qui s'unit à l'air vital pour former l'air fixe.

« Voilà donc deux substances bien distinctes que confondent les disciples de Stahl : un phlogistique non pesant et un phlogistique pesant ; l'un qui est la matière de la chaleur, l'autre qui ne l'est pas ; et c'est en empruntant les propriétés tantôt de l'une, tantôt de l'autre de ces substances, qu'ils parviennent à tout expliquer.

« Les disciples de Stahl admettent également, sans s'en apercevoir, deux

espèces de phlogistique dans les réductions métalliques : celle des chaux d'or, d'argent ou de mercure, s'opère, comme on sait, par la simple chaleur et sans addition ; on a, d'une part, le métal reviviflé, de l'autre, l'air vital qui lui était combiné, et le poids réuni de l'air et du métal est égal à celui qu'avait la chaux avant la réduction. On ne peut expliquer ces sortes de réductions dans le système de Stahl qu'en disant, avec M. Macquer, que la matière de la lumière, qui se dégage des charbons ardents qui brûlent dans le fourneau, se tamise à travers les pores des vaisseaux, et se combine avec le métal ; et, puisque, dans cette expérience, le poids de l'air qu'on obtient et celui du métal ne surpassent pas le poids de la chaux métallique, il est clair que, s'il s'est combiné du phlogistique au métal, le phlogistique ne pèse pas.

« Dans la réduction, au contraire, des autres métaux, on est obligé d'ajouter une substance charbonneuse quelconque ; on obtient alors de l'air fixe et le métal réduit ; mais le produit total se trouve augmenté de tout le poids du charbon qui a été employé. Voilà donc encore ici un phlogistique matériel et pesant, et les disciples de Stahl qui sont encore obligés de donner le nom de *phlogistique* à deux corps très différents : à la matière de la lumière ou à l'élément du feu, qui ne pèse pas, et à la matière charbonneuse, qui pèse.....

« On peut faire un raisonnement semblable sur la formation et la destruction de l'air nitreux. Cet air, suivant les partisans de la doctrine de Stahl, résulte de la combinaison de l'acide nitreux et du phlogistique ; mais ils ne s'aperçoivent pas qu'ils sont encore obligés d'accorder au phlogistique deux qualités incompatibles.

« Lorsqu'on combine ensemble, dans des proportions convenables, de l'air nitreux et de l'air vital, dans leur plus grand état de pureté, les deux airs se pénètrent et s'absorbent réciproquement ; ils perdent leur état aériforme et se convertissent en entier en un liquide qui est l'acide nitreux. Les partisans de l'opinion de Stahl sont obligés de convenir que, dans cette expérience, il y a dégagement de phlogistique ; mais, comme on n'obtient que de l'acide nitreux, qu'il ne reste rien dans les vaisseaux après la combinaison, ils sont forcés d'admettre que le phlogistique a passé à travers les pores des vaisseaux et s'est échappé ; le phlogistique dont il est ici question est donc le phlogistique de M. Macquer, la matière de la lumière ; mais alors, en combinant l'acide nitreux avec la matière de la lumière pure, en le faisant simplement chauffer, on devrait former de l'air nitreux, tandis qu'il faut, au contraire, que le corps qui contient le phlogistique soit immédiatement en contact avec l'acide nitreux ; on se trouve donc forcé, en soutenant cette hypothèse, d'admettre, pour la formation de l'air nitreux, un phlogistique qui ne passe pas à travers les vaisseaux ; et, pour la composition de l'acide nitreux, un phlogistique qui passe à travers les vaisseaux.

« La doctrine du phlogistique est également en contradiction avec elle-même dans le plus grand nombre des explications chimiques ; on nous enseigne que le phlogistique est le principe des couleurs, et cependant c'est en proportion que les chaux métalliques en sont privées davantage qu'elles deviennent plus colorées : la chaux de plomb est d'abord grise, à mesure quelle perd son phlogistique elle devient jaune et rouge ; la chaux de fer est d'abord jaune, elle passe

ensuite au rouge et au brun ; la chaux de mercure est rouge, celles de cuivre sont vertes et bleues, etc. Si donc le phlogistique est le principe des couleurs, ces chaux contiennent du phlogistique ; les chaux métalliques ne sont donc pas des métaux privés de phlogistique.....

« Il en est à peu près de même de la causticité : le phlogistique, dans le système de Stahl, est le principe du goût et de la causticité ; les métaux, qui sont abondamment pourvus de phlogistique, devraient donc être éminemment caustiques, et cependant la plupart sont même dépourvus de goût ; les chaux métalliques, au contraire, qui sont privées de phlogistique, devraient être dans un état terreux, insolubles dans l'eau et sans aucun goût ; et cependant, par un effet tout contraire, la calcination des métaux les rapproche de l'état salin, leur donne de la solubilité dans l'eau, les rend corrosives..... »

Lavoisier expose alors de nouveau sa doctrine sur les combustions.

Les principaux phénomènes qui accompagnent les combustions sont au nombre de quatre :

Premièrement, il n'y a de combustion réelle, de dégagement de flamme et de lumière, qu'autant que le corps combustible est environné d'air vital, et qu'il est en contact avec cet air ; non seulement la combustion n'a pas lieu dans le vide, ni dans aucune autre espèce d'air, mais elle cesse d'avoir lieu dès qu'on y plonge le corps enflammé, de la même manière que si on le plongeait dans l'eau ;

Secondement, dans toute combustion il y a absorption de l'air dans lequel se fait la combustion, et, si on opère dans de l'air vital très pur, on parvient, en prenant les précautions convenables, à l'absorber en totalité ;

Troisièmement, dans toute combustion il y a augmentation de poids du corps brûlé, et cette augmentation est exactement égale au poids de l'air qui a été absorbé ;

Quatrièmement, dans toute combustion il y a dégagement de chaleur et de lumière.

Ainsi si on brûle du phosphore dans l'air vital, le phosphore et l'air disparaissent, et on trouve à la place de l'acide phosphorique ; si on brûle du soufre, on obtient de l'acide sulfurique ; si on calcine un métal, on obtient une chaux. Donc la combustion consiste dans la combinaison du corps qui brûle avec l'air vital, et l'augmentation de poids du corps brûlé est égal au poids de l'air vital entré en combinaison.

Tel est le système que Lavoisier voulait substituer à celui de Stahl. Malgré toutes les preuves accumulées dans son mémoire, il ne parvint pas à convaincre immédiatement les chimistes de son temps ; il ne rallia à ses idées que les physiciens et les géomètres de l'Académie.

Priestley, Cavendish, Schéele, Kirvan, Macquer, Guyton-Morveau, Berthollet, etc., ne pouvaient se décider à renoncer au phlogistique. « De 1777 à 1785, dit Fourcroy, malgré ses grands efforts et ses nombreux mémoires, Lavoisier était bien véritablement seul de son opinion sur l'exclusive influence de l'air dans les opérations naturelles ; tout en admettant la base de ses expériences et la vérité de ses résultats, les chimistes, témoins de leur exactitude et de leur mérite, ne renonçaient point encore à l'existence du phlogistique, et la théorie qu'ils

suivaient dans leurs ouvrages et leurs démonstrations n'étaient toujours qu'un accord plus ou moins forcé entre celle de Stahl et l'action de l'air. »

La *vieille chimie* avait encore quelques années à vivre.

Cependant Berthollet se rallia le premier aux idées de Lavoisier ; il abjura dans la séance de l'Académie du 6 août 1785. Il fut bientôt suivi par Fourcroy, puis par Guyton-Morveau, qui, pendant un séjour qu'il fit à Paris en 1786, repartit, après avoir assisté aux expériences de Lavoisier, convaincu de l'insuffisance de la théorie du phlogistique. Ils se groupèrent autour de Lavoisier et publièrent en 1787, sous sa direction, un nouveau langage chimique approprié à la théorie nouvelle, qui, traduit dans les principales langues européennes, contribua dans une large mesure à conquérir de nouveaux adeptes. Chaptal, dans ses cours à Montpellier ; le Febvre de Gineau, au Collège de France, bannirent le phlogistique de leurs leçons, et professèrent la nouvelle doctrine.

En 1784, un chimiste anglais, ayant une grande autorité dans la science, Kirwan, publia un *Essai sur le phlogistique et la nature des acides*, qui fut traduit en français, en 1788, par Mme Lavoisier, et annoté par Lavoisier, Laplace, Monge, Berthollet, Morveau et Fourcroy.

« Quelques difficultés que le phlogistique présentât, lit-on dans la préface du traducteur, on devait s'attendre que les disciples de ces hommes, justement célèbres (Macquer, Bergman, Schéele) ne l'abandonneraient pas sans résistance : aussi ont-ils employé d'abord toutes les forces de leur esprit pour en pallier les contradictions ; ensuite, ils l'ont appuyé de toutes les expériences qui peuvent lui sembler favorables ; enfin, quelques-uns d'entre eux, en conservant le mot *phlogistique*, ont fini par lui donner une autre signification : c'est ce qui est particulièrement arrivé à M. Kirwan. Parmi les savants qui n'ont point encore adopté la nouvelle doctrine, il est certainement un de ceux qui peuvent jeter le plus d'incertitude dans l'esprit des personnes qui se décident par l'autorité. Ses connaissances sur toutes les parties de la physique, les découvertes dont il a enrichi les sciences, et jusqu'aux modifications ingénieuses qu'il a introduites dans la théorie du phlogistique ; tout contribue à donner du poids à ses opinions. Si les chimistes français qu'il a combattus détruisent ses objections, peut-être sera-t-on en droit de conclure qu'il n'y en a pas de solides à leur faire ? »

Nous ne rapporterons ici ni les attaques de Kerwan contre la nouvelle doctrine, ni leurs réfutations par les chimistes français, car il faudrait répéter, à quelques différences près, ce que nous avons déjà dit dans les pages précédentes ; cependant nous ferons exception pour les objections de Kirwan contre la composition de l'eau.

En 1785, le 4 novembre, Lavoisier avait lu à la séance publique de l'Académie des Sciences, un mémoire dans lequel il rapportait les expériences faites en commun avec Meusnier pour déterminer la composition de l'eau. Il démontrait dans ce mémoire que l'eau n'est pas un élément, mais qu'elle est le résultat de la combustion du gaz inflammable (hydrogène). Kirwan admet bien que l'eau est composée d'air déphlogistiqué (oxygène) et de gaz inflammable, mais il pense que la combinaison de ces deux gaz ne donne pas toujours naissance à de l'eau, et, que, dans quelques circonstances, il en résulte de l'air fixe ou acide carbonique ;

que dans d'autres, on obtient comme résultat de l'air phlogistiqué ou gaz azotique (azote). et quelquefois du gaz nitreux et de l'acide nitreux, suivant la température à laquelle a lieu la combinaison.

« Nous soutenons, lui répond Lavoisier, qu'en employant de l'air inflammable pur, c'est-à-dire exempt de tout mélange d'air phlogistiqué ou de gaz azotique et de charbon, et en le combinant, à quelque degré de chaleur que ce soit, avec de l'air vital ou gaz oxygène parfaitement pur, on forme constamment de l'eau, et que le poids de cet eau est rigoureusement égal au poids des deux airs.

« A l'égard de la décomposition de l'eau que nie M. Kirwan, la dernière expérience qui a été faite à Paris en présence d'une commission nombreuse de l'Académie des Sciences, ne permet pas d'en douter. Une longue absence de M. Meusnier, l'un des coopérateurs de cette expérience, a empêché qu'elle n'ait été publiée jusqu'ici ; en voici un détail abrégé.

« On prit un canon de fusil dans lequel on introduisit de gros fils de fer qu'on avait aplatis sous le marteau ; on pesa avec une exactitude scrupuleuse le canon de fusil et le fer qu'il contenait ; on l'enduisit ensuite à l'extérieur avec un lut, dont l'objet était de le garantir du contact immédiat du feu. Il fut ensuite placé dans un fourneau, et on l'inclina de manière que l'eau put y couler. On adapta à son extrémité la plus élevée un entonnoir destiné à contenir de l'eau, et qui ne la laissait échapper que goutte à goutte au moyen d'un robinet. Cet entonnoir était fermé pour éviter toute évaporation de l'eau. A l'extrémité inférieure du même canon de fusil, était luté un récipient tubulé destiné à recevoir l'eau qui aurait échappé à la décomposition.

« Enfin à la tubulure du récipient, était adapté un tube destiné à conduire le gaz hydrogène à l'appareil pneumato-chimique.

« Pour plus de précaution on fit, avant de commencer l'expérience, le vide dans tout l'appareil, afin que le gaz hydrogène ne fut pas mélangé d'air commun ; enfin, lorsque tous ces préparatifs furent achevés, on fit rougir le canon de fusil, et on y introduisit l'eau goutte à goutte. Une énorme quantité de gaz inflammable ou hydrogène se dégagea pendant le cours de l'expérience. Lorsqu'elle fut finie, on dépouilla le canon de fusil de son lut, et l'ayant pesé, il se trouva avoir acquis une augmentation de poids fort considérable ; cette augmentation de poids ajoutée au poids du gaz hydrogène obtenu, donna un total très exactement égal à celui de l'eau qui se trouva manquer. Quant aux bandes de fer qu'on avait introduites dans le canon de fusil, et à l'intérieur du canon de fusil lui-même, elles se trouvèrent converties en une couche épaisse d'oxyde de fer noir ou éthiops martial cristallisé comme la mine de fer d'Elbe. L'analyse chimique qu'on en fit, donna la preuve que le fer dans cette expérience, avait été réduit exactement dans le même état que celui qui a été brûlé dans de l'air vital ou gaz oxygène ; autrement dit c'était du fer combiné à de l'oxygène.

« Quelque démonstrative que fût cette expérience on ne s'en contenta pas : on voulut reformer de l'eau avec le même gaz inflammable ou hydrogène qu'on avait obtenu ; on le fit brûler dans un appareil disposé à cet effet avec une quantité de gaz oxygène égale à celle qui avait été retenue par le canon de fusil, et on reforma assez exactement la même quantité d'eau qui se trouva d'un peu

plus de six onces. Cette double expérience, une des plus mémorable qui ait jamais été faite par l'exactitude scrupuleuse qu'on y apporta, peut être regardée comme une *démonstration* de la possibilité de décomposer et de recomposer l'eau, et de sa résolution en deux principes, l'oxygène et l'hydrogène, si toutefois le terme de démonstration peut être employé en physique et en chimie. »

Enfin, en 1789, parut le *Traité élémentaire de chimie* de Lavoisier.

« Pour la première fois, dit M. Grimaux, maîtres et élèves, réduits jusque-là à la *Chimie de Baumé* ou au *Dictionnaire de Macquer*, avait en mains un traité où la science était exposée, sans l'intervention du phlogistique, dans un langage nouveau et clair. Le succès en fut énorme, on s'empressa de le traduire à l'étranger ; les modestes professeurs qui y trouvaient un procédé simple et facile d'exposition l'adoptèrent avec enthousiasme. De tous les côtés, les félicitations arrivèrent à l'illustre maître qui pouvait enfin jouir de son triomple.

« Le *Traité élémentaire de chimie* marque la séparation définitive entre la chimie de Stahl et la chimie actuelle. Ecrit moins de vingt ans après le livre de Baumé, il en diffère tellement par les idées et le langage chimique qu'il semble qu'un siècle se soit écoulé entre les deux ; à peine aujourd'hui pouvons-nous lire le premier, il nous est étranger par ses théories surannées, la forme de son raisonnement, sa nomenclature, sa classification, tandis que le traité de Lavoisier nous semble écrit d'hier ; il est notre contemporain....

« A partir de 1789, aucun livre d'enseignement ne sera plus désormais écrit avec la doctrine du phlogistique ; les premiers qui paraîtront, ceux de Chaptal et de Fourcroy, seront des livres modernes » (*Lavoisier*, par Grimaux).

La réfutation de l'ouvrage de Kirwan par les chimistes français fut tellement complète qu'elle convertit son auteur à la chimie nouvelle.

En effet, en 1791, Kirwan écrivit à Berthollet :

« Enfin, je mets bas les armes, et j'abandonne le phlogistique. Je vois clairement qu'il n'y a aucune expérience avérée qui atteste la production de l'air fixe par l'air inflammable pur ; et cela étant, il m'est impossible de soutenir le système du phlogistique dans les métaux, le soufre, etc.

« Sans des expériences décisives nous ne pouvons soutenir un système contre des faits avoués. Je donnerai moi-même une réfutation de mon essai sur le phlogistique ».

L'une des erreurs de Kirwan, en effet, avait été de croire que l'oxygène en s'unissant au soufre, pour former l'acide sulfurique, rencontrait d'abord le phlogistique ou hydrogène qui le convertissait en acide carbonique, lequel se combinait ensuite au soufre pour donner naissance à l'acide sulfurique.

Peu à peu, la nouvelle doctrine se propagea et fit de nouveaux adeptes.

Vers la même époque (1791), Black écrivait à Lavoisier : « Vous avez été instruit que je cherchais à faire comprendre dans mes cours à mes élèves les principes et les explications du nouveau système que vous avez si heureusement inventé, et que je commence à leur recommander, comme plus simple, plus uni, mieux soutenu par les faits que l'ancien système.

« Et comment aurais-je pu faire autrement? Les expériences nombreuses que vous avez faites en grand, et que vous avez si bien imaginées, ont été suivies

avec un tel soin et une attention si scrupuleuse pour toutes les circonstances, que rien ne peut être plus satisfaisant que les preuves auxquelles vous êtes parvenu. Le système que vous avez fondé sur les faits est si intimement lié avec eux, si simple et si intelligible, qu'il doit être approuvé de jour en jour davantage ; et il sera adopté par un grand nombre des chimistes qui ont été longtemps habitués à l'ancien système.

« Il ne faut pas s'attendre à les convaincre tous ; vous savez très bien que l'habitude rend esclave l'esprit de la plupart des hommes, et leur fait croire et révérer les plus grandes absurdités. Je dois vous avouer que j'en ai moi-même éprouvé les effets, ayant été habitué 30 ans à croire et à enseigner la doctrine du phlogistique, comme on l'entendait avant la découverte de votre système. J'ai longtemps éprouvé un grand éloignement pour le nouveau système qui présentait comme une absurdité ce que j'avais regardé comme une saine doctrine ; cependant cet éloignement, qui ne provenait que du pouvoir de l'habitude seul, a diminué graduellement, vaincu par la clarté de vos démonstrations et la solidité de votre plan. Quoi qu'il y ait toujours quelques faits particuliers dont l'explication parait difficile, je suis convaincu que votre doctrine est infiniment mieux fondée que la mienne, et sous ce rapport elles ne peuvent souffrir de comparaison. Mais si le pouvoir de l'habitude empêche quelques-uns des anciens chimistes d'approuver vos idées, les jeunes ne seront pas influencés par le même pouvoir, ils se rangeront universellement de votre côté. Nous en avons l'expérience dans cette université, où les étudiants jouissent de la plus parfaite liberté dans le choix de leurs opinions scientifiques ; ils embrassent en général votre système. »

La victoire était à peu près complète ; la nouvelle chimie l'emportait donc sur l'ancienne. Aussi Lavoisier peut-il constater avec joie qu'il est enfin sorti victorieux de cette lutte de 15 années contre les partisans du phlogistique.

« Vous voir adopter, écrit-il à Chaptal, le principe que j'ai annoncé le premier est pour moi une véritable jouissance. Votre conquête, celle de M. Morveau et d'un petit nombre de chimistes épars en Europe est tout ce que j'ambitionnais, et le succès passe mes espérances, car je reçois de toutes parts des lettres qui m'annoncent de nouveaux prosélytes, et je ne vois plus que les personnes âgées qui n'ont plus le courage de recommencer de nouvelles études ou qui ne peuvent plier leur imagination à un nouvel ordre de choses, qui tiennent encore à la doctrine du phlogistique. Toute la jeunesse adopte la nouvelle théorie, et j'en conclus que la révolution est faite en chimie. »

Seuls, Priestley, Baumé et Sage ne voulurent pas se rendre. Relégué au fond d'une province de l'Amérique du Nord, Priestley éleva une dernière fois la voix en faveur du phlogistique ; il adressa de Northumberland, aux chimistes français les plus illustres, une lettre datée du 18 juin 1796, pour les prier de vouloir bien répondre à ses objections contre la théorie de Lavoisier. « Ne me traitez pas à la façon de Robespierre, leur disait-il, supportez patiemment une petite Vendée chimique ! Répondez-moi, persuadez-moi et n'abusez pas de votre pouvoir. »

Adet, envoyé du peuple français aux Etats-Unis, reçut la brochure de Priestley,

et se chargea de défendre, dans sa réponse au chimiste anglais, la doctrine de Lavoisier.

Mais ce qui valait mieux que la défense posthume du phlogistique, Priestley se souvint qu'il était citoyen français, et exprima de nobles sentiments envers sa patrie d'adoption.

« Quoique nos opinions soient partagées sur ce point, dit-il en terminant, nos désirs se confondent en un seul, celui de voir régner la vérité et la paix, dont la philosophie et l'humanité ont un égal besoin. Je souhaite sincèrement, d'après cela, tout succès aux armes de la France, qui m'a fait l'honneur de m'adopter quand j'étais persécuté et proscrit de mon pays natal ; c'est donc avec la plus grande satisfaction que je me souscris votre concitoyen. »

Priestley, Baumé et Sage moururent dans l'impénitence finale ; seuls, au monde peut-être, ils croyaient encore au phlogistique.

Qu'on nous permette, en terminant l'histoire de la théorie de Stahl, de rappeler ces paroles de Dumas : « Considérez les mémoires chimiques de Lavoisier, et vous éprouvez quelque étonnement à le voir allier à la plus grande hardiesse de pensée une extrême prudence, une excessive réserve dans le discours. Il commence par établir que les corps en brûlant augmentent de poids en absorbant de l'air, et s'il insinue que le phlogistique n'est pas nécessaire à l'explication des phénomènes, cette pensée arrive là comme en passant et sous la forme du doute.

« En parcourant la suite des ouvrages de Lavoisier, on voit que ce phlogistique dont il a si peu parlé, il n'en est plus question ; il ne l'admet, il ne le rejette ; il n'en parle plus. Pendant sept, huit, dix ans, il raisonne comme si jamais on n'avait parlé de phlogistique. On dirait (et il y a bien quelque chose de semblable) qu'il ne veut de querelle directe avec personne à ce sujet ; il veut que sa théorie s'établisse sur des faits, et non sur des discussions d'une polémique où il arrive si souvent que l'esprit l'emporte sur la raison, et où les deux adversaires laissent toujours quelque chose de cette paix du cœur dont rien ne dédommage, quand on l'a perdu.

« Ainsi, en continuant à raisonner comme s'il n'y avait pas de phlogistique, il ramasse des faits avec un soin infini ; il prouve qu'ils peuvent s'expliquer sans l'intervention de cet agent. Ce ne sont pas des faits pris au hasard qu'il examine, mais les faits les plus importants de la science, ceux dont l'explication entraîne et comprend celle de tous les autres. Ce n'est qu'au bout de dix ans, quand tous ces faits sont analysés, lorsque ses idées sont sorties victorieuses de tant d'épreuves et de si rudes épreuves ; ce n'est qu'au bout de dix ans, lorsque les vues de son génie sont transformées en convictions inébranlables qu'il se résume, concentre ses forces, saisit au corps le phlogistique, le presse, l'accable d'arguments irrésistibles et d'un seul coup le renverse foudroyé. » (*Philosophie chimique*).

Après avoir commencé le feu en 1772, ce n'est qu'en 1783 que Lavoisier livra la bataille. Il put alors, comme consolation suprême, avant de monter à l'échafaud, se souvenir qu'il avait vaincu sur toute la ligne, et que ses adversaires, même les plus acharnés étaient devenus ses fidèles disciples.

Note A.

Suivant Becher et Stahl, tous les corps du règne minéral sont composés de sel, de soufre et de mercure. Mais le sel qui entre dans la composition des corps minéraux est un sel particulier, qui n'est pas semblable aux sels connus ; le soufre est également une substance particulière, non semblable à la substance minérale appelée soufre ; le mercure n'est pas le vif-argent ordinaire.

« La première chose qui se présente à examiner, dit Stahl (*Traité du soufre*), par rapport au principe sulfureux, c'est : 1° sa propriété relativement au feu ;

2° La propriété qu'il a de colorer ;

3° Sa combinaison intime avec d'autres substances subtiles ;

4° La façon dont il se comporte relativement à l'eau et à l'humidité ;

5° Son étonnante division et atténuation ;

6° Sa nature, soit dans l'état de solidité, soit dans l'état de fluidité ;

7° Où il se rencontre.

« D'après ces circonstances et ces points de vue, je crois être fondé à dire que *premièrement* relativement au feu, ce principe sulfureux est non seulement un être approprié au mouvement igné, et même celui qui y semble uniquement destiné, mais encore, à parler raisonnablement, ce principe est le feu corporel, la vraie matière du feu, le vrai principe de son mouvement dans toutes les combinaisons inflammables ; cependant hors de la mixtion il ne donne point de feu, il se dissipe et se volatilise en particules invisibles, ou du moins il produit simplement de la chaleur qui est un feu invisible et très divisé.

« D'un autre côté il est important d'observer que cette matière ignée par elle-même, et sans le concours de l'air et de l'eau, ne se trouve ni atténuée ni volatile ; mais lorsqu'elle a été une fois atténuée et volatilisée par le mouvement du feu, et par le contact de l'air libre, alors elle est d'une subtilité et d'une dilatation qui la rendent méconnaissable à tous les sens, au point qu'il n'y a plus moyen de la reconnaître, de la rapprocher ou de la rassembler, surtout si cela devait se faire promptement et en grande quantité. Il sera à propos de rapporter une expérience qui prouvera à quel point de division et de subtilité le mouvement du feu est capable de porter cette matière, et cette expérience fournira un vaste champ aux réflexions.

« D'après toutes ces circonstances réunies, j'ai jugé que l'on ne pouvait donner à cette matière de nom plus convenable que celui de la matière ou du principe inflammable ; en effet, comme jusqu'ici on ne l'a pu trouver ni reconnaître nulle part sans qu'elle fut combinée, et que par conséquent on ne peut point en donner de définition, ni lui donner une dénomination d'après quelque propriété qui lui convienne uniquement, il me semble que rien n'est plus raisonnable que de la nommer d'après les effets généraux qu'elle produit même dans ses dernières mixtions, voilà pourquoi je lui donne le nom grec de *Phlogiston*, phlogistique ou inflammable.

« Malgré cette propriété, un phénomène très digne d'être remarqué, c'est que cet être tant qu'il se trouve dans une liaison propre à frapper les sens, ne peut point être détruit par le feu et ne peut point en être dissipé, mais résistera à la plus grande violence du feu, et n'y subira aucun changement lorsque l'air libre ne pourra point l'entraîner.

« *Secondement*, quant à sa couleur, il est certain qu'on peut du moins prouver *à posteriori* que ce principe sulfureux cause et produit plus ou moins de couleurs dans toutes les substances dans la composition desquelles il entre, ou auxquelles il se joint d'une façon sensible. C'est ce que prouveront clairement les exemples que je rapporterai par la suite.

« *Troisièmement*, à l'égard de la combinaison intime de ce principe avec d'autres substances, je rapporterai des exemples qui prouveront dans quel état de subtilité et de division cet être se trouve incorporé, par exemple, dans le soufre commun, et à quel point cet être peut s'étendre, comme on peut en juger par quelques substances végétales colorantes, telles que le safran, ce qui mérite bien d'être remarqué.

« *Quatrièmement*, pour ce qui est de l'odeur, une infinité de substances végétales odorantes

rendent très vraisemblable que leur odeur est due à ce principe inflammable. D'ailleurs la fumée et l'odeur de ce qui brûle se porte au loin, et se fait sentir à l'odorat et au goût, ce qui contribue aussi à prouver la subtilité de cet être.

« *Cinquièmement*, il est vrai que cet être n'a guère de disposition à s'unir avec l'eau, ce pendant dans les végétaux il s'unit assez avec la partie aqueuse, au moyen d'une substance saline très subtile ; à quoi contribue surtout la longueur du temps de la croissance et de la parfaite maturité. Nous en voyons une preuve dans les huiles les plus volatiles et ténues, et par les esprits ardents que produit surtout une longue fermentation. D'un autre côté, c'est un problème qui jusqu'ici n'a pas encore été résolu, que de réunir et de combiner de nouveau par le moyen de l'art cet être avec la partie aqueuse, quoi qu'on puisse le dégager des huiles avec la plus grande facilité.

« *Sixièmement*. Un grand nombre d'exemples prouvent sensiblement que quoiqu'il soit très difficile de combiner ce principe avec l'eau, et quoiqu'il soit très aisé de l'en dégager, il ne laisse pas de se combiner très facilement et très étroitement par toutes sortes de voies avec les substances solides, d'où l'on voit qu'il a surtout de la disposition à prendre une forme solide et concrète. Becher a donc eu raison de dire que c'était un être terreux, sec de sa nature, et très propres aux combinaisons solides.

« *Septièmement*. Enfin il est question d'examiner où ce principe se trouve ; on voit par ce qui précède, que tous les corps mixtes contiennent sensiblement une portion plus ou moins grande de cette substance, et cela dans ce qu'on appelle les trois règnes de la nature, c'est-à-dire dans les végétaux, les animaux et les minéraux ; les corps des deux premiers règnes renferment surtout ce principe en une très grande abondance, et toutes leurs parties en sont pénétrées et en sont intimement combinées avec lui, à l'exception de la partie aqueuse, qui elle-même n'en est pourtant point entièrement exempte tant qu'elle est renfermée dans ce corps ; mais le principe inflammable domine dans les substances grasses de ces deux règnes. A l'égard du règne minéral, il n'y a que l'eau, le sel commun, le sel vitriolique pur, le sable et les pierres où ce principe ne se remarque que peu ou point ; d'un autre côté, le charbon de terre et le bitume en sont abondamment pourvus ; pour le soufre, il en est rempli, non pour le poids, mais pour le nombre de ses particules infiniment déliées. Il ne se trouve pas moins dans les métaux imparfaits et inflammables, ainsi que dans ceux que l'on appelle des substances métalliques non mûres. »

CHAPITRE III

CRÉATION DE LA CHIMIE PNEUMATIQUE

Les anciens avaient bien quelques notions des propriétés de l'air ; ils admettaient sa pesanteur, et n'ignoraient pas complètement son influence dans les phénomènes de la combustion et de la respiration ; mais ils ne connurent aucun gaz en particulier.

Il faut remonter jusqu'aux premiers métallurgistes et minéralogistes pour trouver quelque indice de l'existence de certains gaz ; ils font, en effet, mention des vapeurs délétères, de *mofettes*, qui se dégagent dans les mines ; mais les uns les attribuent à des démons, à des esprits malins ; les autres, avec moins de superstition, les considèrent comme de l'air empoisonné par des vapeurs métalliques ou arsénicales.

Van-Helmont (1577-1644). — Van-Helmont, au commencement du XVIIe siècle, eut le premier des idées plus saines sur les fluides élastiques différents de l'air. Il fit des recherches suivies sur le fluide élastique désigné par Paracelse sous le nom de *spiritus sylvestris ;* il le définit une vapeur incoercible (*sylvestris*, sauvage), un esprit qu'on ne peut ni rassembler dans les vases, ni concentrer sous une forme sensible à la vue, et lui donna le nom de *gaz sylvestre*, tiré du mot hollandais *ghoast* qui signifie esprit (1).

« L'esprit sylvestre ne peut, dit Van-Helmont, être contenu dans les vaisseaux, et brise tous les obstacles pour se mêler à l'air ambiant. » Cette phrase prouve bien qu'il manquait des instruments nécessaires pour recueillir les gaz.

(1) *Hunc spiritum, in cognitum hactenus, novo nomine Gas, voco, qui næc vasis cogi, nec in corpus visibile reduci, nisi extincto prius semine, potest. Corpora vero continent hunc spiritum et quandoque tota, in ejusmodi spiritum abscedunt, non quidem quod actu in ipsis fit (siquidem detineri non posset, imo totum concretum simul evolaret) sed est spiritus concretus, et corporis more coagulatus, excitaturque acquisitio fermento, ut in vino, omphacio, pane, hydromelite, etc., vel additamento peregrino, ut quandoque de sale dicam armeniaco, vel tandem per aliquam dispositionem alterativam. Qualis est cessatio, respectu pomi.*

Il donnait une idée du gaz dont il parlait en disant que certains corps se résolvent presque entièrement en cette substance.

« Non pas, ajoute-t-il, qu'elle fût, en effet, contenue sous cette forme dans le corps dont elle se dégage ; autrement rien ne pourrait la retenir, et elle en dissiperait toutes les parties ; mais elle y est contenue sous forme concrète, comme fixée, comme coagulée. »

« Le charbon, et, en général, les corps qui ne se résolvent pas immédiatement en eau, dégagent nécessairement, par la combustion, de l'*esprit sylvestre*. Soixante-deux livres de charbon de chêne donnent une livre de cendres. Les soixante et une livres qui restent ont servi à former l'esprit sylvestre. Cet esprit inconnu jusqu'ici, qui ne peut être contenu dans les vaisseaux, ni être réduit en corps visible, je l'appelle d'un nouveau nom, *gas*. Il y a des corps qui renferment cet esprit et qui s'y résolvent presque entièrement ; il y est alors comme fixé ou solidifié. On le fait sortir de cet état par le ferment, comme cela s'observe dans la fermentation du pain, du vin, de l'hydromel. »

Ce *gas* s'échappe de la poudre à canon enflammée et du charbon qui brûle ; il peut également se produire par l'action du vinaigre sur les pierres d'écrevisses.

Van-Helmont attribue les effets de la Grotte du chien, la suffocation des ouvriers dans les mines, les accidents produits par la vapeur de charbon, ainsi que ceux qui arrivent au-dessus des cuves et dans les celliers, au dégagement de ce gaz. « Rien n'agit, dit-il, plus promptement sur nous que ce gas, comme le démontrent la grotte du chien et les asphyxies par les charbons. Très souvent il tue instantanément ceux qui travaillent dans les mines. On peut être asphyxié sur le champ dans les celliers où une liqueur en fermentation laisse échapper son gas. »

Il croyait que l'esprit sylvestre prenait naissance par la réaction de certains corps sur le sel ammoniac, des alcalis et des terres lors de leur contact avec les acides ; il était fort difficile, en effet, de caractériser les gaz divers sans avoir les instruments nécessaires pour les recueillir.

Van-Helmont fit le premier une expérience, qui, depuis, fut répétée bien souvent : « Placez une chandelle, dit-il, sur le fond d'une cuvette ; versez dans cette cuvette de l'eau de deux à trois doigts de haut ; recouvrez la chandelle, dont un bout est hors de l'eau, d'une cloche en verre renversée. Vous verrez bientôt l'eau, comme par une espèce de succion, s'élever dans la cloche et prendre la place de l'air diminué, et la flamme s'éteindre. » Il explique cette expérience en disant qu'il peut se produire un vide dans la nature, mais que ce vide est immédiatement rempli par un autre corps.

Depuis longtemps on savait que les métaux augmentent de poids lorsqu'on les calcine à l'air ; Galien avait remarqué déjà cette augmentation de poids sur le plomb calciné à l'air ; Géber avait annoncé que le plomb et l'étain sont plus lourds après leur calcination ; Scaliger, Cardan, Césalpin, Fasch, Libavius avaient même essayé de donner une explication de ce phénomène.

Pendant que Van-Helmont se livrait à ses expériences sur le gaz sylvestre,

cette question intéressante de l'augmentation de poids des métaux par la calcination était agitée de nouveau.

Jean Rey. — En 1629, un apothicaire de Bergerac, du nom de Brun, frappé de l'augmentation de poids qu'éprouve l'étain pendant sa calcination à l'air, s'adressa à Jean Rey, médecin périgourdin, qui s'occupait de physique et de chimie, pour en connaître la cause.

Jean Rey répondit que cette augmentation de poids provenait de l'air absorbé par le métal en fusion. Il écrivit à ce sujet un petit livre intitulé : *Essais sur la recherche et la cause pour laquelle l'étain et le plomb augmentent de poids quand on les calcine* ; cet ouvrage parut, en 1630, à Bazas, chez Guillaume Millanges, imprimeur. Il rend compte de cette augmentation de poids « en disant que ce surcroît de poids vient de l'air, qui dans le vase a été espessi, appesanti, et rendu aucunement adhésif par la véhémente et longuement continuée chaleur du fourneau ; lequel air se mêle avec la chaux (a ce aydant l'agitation fréquente) et s'attache à ses plus menues parties : non autrement que l'eau appesantit le sable que vous jettez et agitez dans icelle, par l'amoitir et adhérer au moindre de ses grains. »

Ce remarquable petit ouvrage resta ignoré jusqu'en 1776, époque à laquelle Bayen le tira de l'oubli ; il fut réimprimé et annoté, en 1777, par Gobet. Ce fait paraît extraordinaire quand on sait que le Père Mersenne entretint avec Jean Rey une correspondance au sujet de cet ouvrage, dans laquelle il lui fit des objections que le médecin périgourdin s'efforça de réfuter, et qu'en même temps celui-ci correspondait assidûment avec Van-Helmont.

Pendant une période de cinquante ans, c'est-à-dire depuis Van-Helmont et Jean Rey jusqu'à Boyle, la chimie des gaz ne fit aucun progrès.

Boyle (1626-1691). — Comme Van-Helmont, Boyle reconnut que tous les végétaux plongés dans l'eau laissent échapper une grande quantité de gaz, qu'il nomme *air artificiel* ; que cet air se dégage plus facilement dans le vide que dans l'air comprimé, et que tout ce qui arrête la fermentation, l'esprit-de-vin en particulier, empêche la production et le dégagement de cet air.

Il remarqua que l'*air artificiel* différait de nature suivant les corps divers qui lui donnent naissance : que, par exemple, celui qui se dégage de la poudre à canon enflammée présente des propriétés particulières. Il n'était donc pas éloigné d'admettre l'existence de différentes espèces de gaz.

Boyle est le premier chimiste qui ait pu recueillir un gaz. A cette question, l'air peut-il être engendré artificiellement, il répondit par cette expérience : « Un petit matras en verre, de la capacité de trois onces d'eau et pourvu d'un long col cylindrique, est rempli d'environ parties égales d'huile de vitriol et d'eau commune. Après y avoir jeté six petits clous de fer, nous fermons aussitôt l'ouverture du vase, parfaitement plein, avec un morceau de diapalme, et nous plongeons le col renversé dans un autre vase d'une plus grande capacité et contenant le même mélange. Aussitôt nous voyons s'élever, dans le vase supérieur, des bulles aériformes qui, en se rassemblant, déprimant l'eau dont elles prennent la

place. Bientôt toute l'eau du vase supérieur (renversé) est expulsée, et remplacée par un corps qui a tout l'aspect de l'air. Ce corps est produit par l'action du liquide dissolvant sur le fer. »

Le gaz (hydrogène) qui se dégageait dans cette expérience était regardé par Boyle comme de l'*air factice*.

Boyle entreprit, de 1668 à 1678, une série d'expériences sur la respiration, et en conclut qu'il y a quelque *substance vitale*, disséminée dans l'atmosphère, qui intervient dans la combustion et la respiration. « Il est surprenant, dit-il, qu'il y ait quelque chose dans l'air qui soit seul propre à entretenir la flamme, et qu'une fois cette matière consommée, la flamme s'éteigne aussitôt ; et pourtant l'air qui reste a fort peu perdu de son élasticité. »

Boyle pense, sans cependant oser se prononcer d'une manière bien nette, qu'une portion de l'air seulement est capable d'entretenir la respiration.

Avec une grande sagacité, il prévit qu'en déterminant la composition de la rouille des métaux, on arriverait à connaître celle de l'air.

« Le vert-de-gris et la rouille de fer sont engendrés, dit-il, par des effluves corrosives de l'air. C'est l'étude de ces produits qui conduira un jour à faire connaître la composition de l'air. »

Enfin, par rapport à la question qui nous occupe, la découverte la plus importante de Boyle est la constatation de la diminution du volume de l'air lorsqu'on y fait brûler un corps combustible, comme le soufre, le camphre, l'ambre, etc. ; c'est là une expérience capitale qui, du reste, avait déjà été signalée par Van-Helmont.

Wren, en 1664, poursuivant les recherches de Boyle sur la fermentation, imagina de recueillir le fluide élastique qui se dégage d'une matière en fermentation, au moyen d'une vessie adaptée au goulot du ballon renfermant le mélange fermentescible.

Mayow (1645-1679). — Un médecin anglais contemporain de Boyle, Jean Mayow, publia à Oxford, en 1669, un ouvrage intitulé : *Tractatus quinque medico-physici, quorum primus agit de sale nitro et spiritu nitro aero ; secundus de respiratione, etc., studio Jos. Mayow.* Dans ce volume, composé de cinq dissertations, il émet les idées les plus neuves et les plus hardies pour l'époque sur la respiration des animaux. Il dit positivement que le sang absorbe une partie de l'air, nommée vitale, et qu'il en résulte un échauffement pour ce liquide ; que la couleur rouge du sang et que le changement du sang veineux en sang artériel sont une conséquence du contact de l'air atmosphérique avec le sang.

Dans sa première dissertation, Mayow cherche à expliquer la composition du nitre, sa production spontanée dans la nature, l'analogie de son acide avec l'air, et l'existence d'un principe dans l'atmosphère, de la même nature que celui du nitre, qui entretient la combustion, la flamme et la vie.

« Il est d'observation, dit-il, que les sels fixes et les sels volatils, et même les vitriols, ayant été calcinés jusqu'à expulsion totale de leurs esprits acides, absorbent, par une longue exposition à l'air, une certaine acidité. De plus, la

limaille de fer, exposée à l'air humide, est corrodée comme si elle était attaquée par des acides, et se convertit en safran de mars apéritif. Il semble donc qu'il existe dans l'air un certain esprit acide et nitreux.

« Cependant en examinant la chose plus attentivement, on trouve que l'esprit acide de nitre est trop pesant proportionnellement à l'air dont il se compose ; et puis, l'*esprit nitro-aérien*, quel qu'il soit, sert d'aliment au feu et entretient la respiration des animaux, comme nous le démontrerons plus bas ; tandis que l'esprit acide de nitre est éminemment corrosif, et, loin d'entretenir la vie et la flamme, il n'est propre qu'à les éteindre.

« Bien que l'esprit de nitre ne provienne pas en totalité de l'air, il faut cependant admettre qu'une partie en tire son origine.

« D'abord, on m'accordera qu'il existe, quel que soit ce corps, quelque chose d'aérien, nécessaire à l'alimentation de la flamme. Car l'expérience démontre qu'une flamme exactement emprisonnée sous une cloche ne tarde pas à s'éteindre, non pas, comme on le croit communément, par l'action de la suie qui se produit, mais par privation d'un aliment aérien. Dans un verre où on a fait le vide, il est impossible de faire brûler, à l'aide d'une lentille, les substances même les plus combustibles, telles que le soufre et le charbon.

« Mais il ne faut pas s'imaginer que l'aliment igno-aérien soit tout l'air lui-même ; non : il n'en constitue qu'une partie, mais la partie la plus active.

« Il faut ensuite admettre que les particules igno-aériennes, nécessaires à l'entretien de la flamme, se trouvent également engagées dans le sel de nitre, et qu'elles en constituent la partie la plus active, celle qui alimente le feu. Car un mélange de nitre et de soufre peut être très bien enflammé sous une cloche vide d'air, par conséquent d'où l'on a extrait cette partie de l'air qui sert à alimenter la flamme. Et ce sont alors ici les particules igno-aériennes du nitre qui font brûler le soufre.

« Donc le nitre renferme en lui-même ces particules igno-aériennes nécessaires à l'alimentation de la flamme. Dans la déflagration du nitre, les particules igno-aériennes deviennent libres par l'action du feu, qu'elles alimentent puissamment. »

Mayow dit encore plus loin :

« Dans la combustion produite par l'action des rayons solaires (à l'aide d'une lentille), ce sont les particules igno-aériennes qui interviennent exclusivement. Car l'antimoine calciné à l'aide d'une lentille se convertit en antimoine diaphorétique, entièrement semblable à celui qu'on obtient en traitant l'antimoine par l'esprit acide de nitre. L'antimoine, ainsi traité par l'une ou par l'autre méthode, augmente de poids d'une manière à peu près constante. Et il est à peine concevable que cette augmentation de poids puisse provenir d'autre chose que des particules igno-aériennes, fixées pendant la calcination. »

Il faut avouer que les particules nitro-aériennes de Mayow offrent l'analogie la plus frappante avec l'oxygène, qui cependant ne fut découvert que 100 ans plus tard, par Priestley. Dans les chapitres VII, VIII et IX de cette première dissertation, Mayow décrit les expériences qu'il a faites pour établir sa théorie de la respiration et de la combustion. Il dit que l'air contient des particules nitro-

aériennes, qui sont nécessaires pour entretenir le feu, que ces particules sont absorbées par la flamme et que l'air, une fois privé de ces particules, ne peut plus servir à entretenir la combustion et a perdu une partie de sa force élastique. Voici les passages les plus remarquables des chapitres ci-dessus indiqués :

« Placez une chandelle allumée dans un vase plein d'eau, de manière que la mèche brûlante soit au-dessus de l'eau d'environ six travers de doigts ; mettez par dessus la chandelle une cucurbite de verre renversée qui plonge rapidement dans l'eau environnant la chandelle. Il faut avoir soin que l'eau renfermée dans la cucurbite soit à la même hauteur que l'eau du vase extérieur ; pour cela on met la branche d'un siphon de verre recourbé dans la cucurbite avant que de la plonger dans l'eau, l'autre branche étant dehors ; l'une et l'autre de ces branches doivent être assez longues pour qu'elles sortent au-dessus de l'eau ; à l'aide de ce siphon, l'air de la cucurbite, comprimé par l'eau dans laquelle on la plonge, sort par sa branche extérieure, en sorte que l'eau intérieure n'est pas abaissée au-dessous de l'extérieure par le poids de cet air, comme cela aurait lieu sans cet instrument ; à l'instant où l'air cesse de sortir par la branche extérieure de ce siphon, on l'enlève rapidement afin que l'air extérieur ne rentre pas dans la cucurbite.

« Après cette préparation, et en soutenant la cucurbite pour qu'elle ne plonge pas plus dans l'eau, on verra le liquide monter graduellement dans le vaisseau, pendant que la chandelle brûle ; cela n'est pas dû à ce que l'air est moins agité et moins dilaté par la flamme de la chandelle diminuée et prête à s'éteindre, mais bien à ce que cette combustion a usé les particules *nitro-aériennes* et élastiques, en sorte que l'air ne peut plus résister comme auparavant à la pression de l'atmosphère, ce qui est confirmé par l'expérience suivante. Suspendez dans une grande cucurbite renversée sur l'eau, comme dans l'expérience précédente, (son moyen de suspension consistait dans une platine accrochée par un crochet à un bâton traversant la partie large de la cucurbite), une matière combustible facile à enflammer ; je me sers pour cela d'un petit morceau de camphre, sur lequel est placé un peu de linge brûlé en charbon, et imprégné de soufre fondu ; plongez l'orifice de la cucurbite à dix doigts dans l'eau du vase inférieur, et élevez cette eau intérieure à la même hauteur que l'extérieure à l'aide du siphon déjà décrit ; retirez ensuite assez de l'eau du dehors pour que celle du dedans un peu élevée fasse mieux voir l'intérieur du récipient ; ou bien placez un petit vase sous l'orifice de la cucurbite qu'il puisse recevoir, et, après l'avoir rempli d'eau, portez l'eau avec la cucurbite qui repose sur lui dans un plus grand vase presque rempli d'eau ; laissez alors reposer quelque temps tout l'appareil pour que l'air dilaté par la chaleur de vos mains reprenne son premier volume ; marquez ensuite la hauteur de l'eau intérieure en collant sur la partie extérieure du verre un petit morceau de papier avec de la farine d'orge cuite dans l'eau. Exposez la cucurbite ainsi disposée aux rayons solaires ; allumez à l'aide d'un verre ardent le camphre, en commençant par faire tomber son foyer sur le linge soufré, vous verrez d'abord l'air raréfié faire baisser l'eau ; mais lorsque la flamme sera éteinte, éloignez les rayons, laissez refroidir l'air, et vous observe-

rez l'eau remontée au-dessus de la marque extérieure, lorsqu'il sera bien refroidi ; j'ai trouvé par des calculs appliqués à cette expérience, que l'air est diminué par la chandelle d'environ un trentième de son volume. Après la condensation des fumées dont la cucurbite était remplie, et lorsque la transparence a été établie dans son intérieur, j'ai essayé d'allumer une seconde fois une autre portion de camphre, mais l'expérience n'a pas réussi, indice assez manifeste que cet air privé par la première combustion de ses particules igneo-aériennes était devenu incapable d'entretenir la flamme ; et pour que l'on ne pense pas que la non-inflammation de la matière combustible dépend cette seconde fois de ce que les parois de verre sont salies par la fumée, et incapables de transmettre les rayons lumineux, j'ai coutume d'attacher à un des côtés intérieurs de la cucurbite un morceau de papier large d'une palme dont les bords sont collés sur le verre, en sorte qu'après la condensation de la fumée je puisse enlever ce papier à l'aide d'un fil qui le tient dans toute son étendue, et dont l'extrémité s'étend au dehors de la cucurbite ; par là une portion du verre défendue du contact des vapeurs laisse passer sûrement et facilement les rayons du soleil. Ce qui confirme ultérieurement notre hypothèse, c'est que l'air sortant des poumons des animaux, se trouve diminué dans sa force élastique, en raison des particules nitro-aériennes, épuisées par la respiration ; voici des expériences qui prouvent cette dernière assertion ; attachez une vessie mouillée au rebord circulaire de l'orifice du vase, comme une peau tendue sur la caisse d'un tambour ; placez sur cette vessie un petit vase de ventouse contenant une souris, et chargé d'un poids pour que l'animal ne puisse le renverser. Quelques instants après, vous verrez la ventouse fortement adhérente à la vessie, et celle-ci repoussée dans le vase, comme si l'on avait appliqué la ventouse avec la flamme. Ce phénomène arrivera tandis que l'animal respirera encore. Si vous essayez d'enlever la ventouse, vous enleverez en même temps la vessie qui y sera extrêmement adhérente, et avec elle le vase qu'elle recouvre, à moins que celui-ci ne soit trop pesant. Et en effet, une souris mise dans une ventouse appliquée sur la peau, peut suppléer jusqu'à un certain point la flamme qu'on a coutume d'exciter. Il en résulte certainement que l'élasticité de l'air contenu dans le vase a été diminuée par la respiration de l'animal, de manière qu'il ne peut plus soutenir comme auparavant la pression de l'atmosphère.

« Pour mieux faire concevoir ce résultat, nous ajouterons une autre expérience analogue ; celle-ci servira à déterminer quelle fraction, quelle partie de l'air privée de ses particules vitales par la respiration est diminuée de volume. On place dans un verre renversé, un animal suspendu dans une prison ou un grillage convenable au haut d'une cucurbite de verre. La cucurbite est placée l'orifice en bas dans une jatte et plonge dans l'eau, de manière que celle-ci s'y élève à la même hauteur qu'au dehors, ce que l'on obtient à l'aide du siphon courbe déjà décrit ci-dessus ; on vide un peu d'eau extérieure pour mieux laisser voir celle de la cucurbite dont on marque la hauteur avec un papier collé au-dehors de ce vaisseau. Cette eau s'élève bientôt dans la cucurbite, et continue par là peu à peu à monter quoique la chaleur produite par l'animal, et les exhalaisons sorties de son corps semblassent devoir produire un effet contraire.

Pour déterminer la contraction que l'air enfermé dans ce vaisseau, éprouve avant d'être devenu incapable d'entretenir la vie de l'animal, on peut employer le procédé suivant. Qu'on mesure l'espace occupé par l'air au moment où la souris y a été placée, et ensuite celui auquel il est réduit après la suffocation de l'animal et l'ascension de l'eau, ce qui se fait par le volume d'eau versée pour remplir ces espaces, en laissant tout l'appareil dans le même état. Qu'on calcule ensuite de combien le premier espace l'emporte sur le second, et la différence est la mesure du volume et de l'élasticité diminués par la respiration de l'animal. Je me suis assuré par diverses expériences faites avec différents animaux que l'air perd environ un quatorzième de son volume par la respiration.

« Il est donc bien évident que les animaux absorbent en respirant de certaines particules *vitales* et élastiques de l'air ; il n'est pas douteux qu'il entre dans le sang des animaux par la respiration quelque chose d'aérien nécessaire à la vie.

« Que ce soit des trachées capillaires, ou des extrémités des vaisseaux sanguins qui absorbent ce principe aérien, c'est ce qu'il n'est pas possible d'assurer. Mais l'air n'en est pas moins privé de son élasticité par la respiration comme par la combustion, et il est à croire que les animaux enlèvent à l'air des particules du même genre que celles que lui enlève le feu, comme le prouve l'expérience suivante. Qu'on enferme un animal et une lampe dans un vase de verre qui n'ait point de communication avec l'air extérieur, ce qui est facile à faire en renversant ce vase dans l'eau, ainsi qu'il a été indiqué. La lumière s'éteindra bientôt, et l'animal ne résistera pas longtemps à cette torche cruelle. J'ai reconnu par l'observation qu'un animal renfermé avec une lampe dans le même verre ne respire guère plus que la moitié du temps qu'il l'aurait fait seul. Ce n'est poin la fumée qui le suffoque, car l'esprit-de-vin qui ne produit pas de fumée donne le même résultat. Mais l'air cédant à la flamme ses particules nitro-aériennes, ne peut plus en fournir à l'animal. Celui-ci n'a pas besoin d'autant de particules igneo-aériennes que la lampe ; le poumon va pour ainsi dire les chercher, tandis que pour la flamme il faut qu'elles arrivent auprès d'elle, qu'elles se présentent et se renouvellent sans cesse ; aussi l'animal ne meurt-il que quelque temps après extinction de la lampe, et lorsque les particules aériennes sont presque entièrement épuisées. C'est pour cela que l'air dans lequel un animal est suffoqué éprouve une diminution plus que double de celui où une chandelle s'est éteinte comme on l'a vu plus haut. J'ai essayé en vain de rallumer à l'aide du verre ardent la matière combustible contenue sous le même vase que l'animal qui y avait expiré, et quoiqu'il soit possible que le temps brumeux de l'hiver ait porté de l'incertitude dans cette expérience, il n'en est pas moins très vraisemblable que l'air qui n'est plus propre à entretenir la vie des animaux n'est également plus propre à entretenir la flamme, puisqu'il faut plus de particules aériennes pour l'inflammation de la lampe que pour la respiration ; il ne faut pas cependant conclure de là que la masse du sang est dans une véritable combustion. »

Mayow a imaginé des appareils très ingénieux pour recueillir et manipuler les gaz. Dans le chapitre IX, où il traite de la reproduction de l'air, il décrit les expériences suivantes :

« Mettez dans un vase assez grand (une jarre en verre) une égale quantité d'esprit de nitre et d'eau de fontaine ; enfoncez-y une petite bouteille de manière qu'elle soit tout à fait remplie de cette liqueur ; placez dans le goulot de celle-ci deux ou trois petites balles de fer, et posez le goulot sur le fond de la jarre en y appliquant la bouteille renversée. Pour que les balles ne sortent pas de la bouteille, il faut en boucher l'orifice avec le doigt ou de toute autre manière, jusqu'à ce que cet orifice soit appuyé sur le fond de la jarre. On voit bientôt l'acide corroder les balles de fer et faire avec elles une vive effervescence. Une émanation, produite par cette effervescence, monte sous forme de bulles au haut de la bouteille et y forme une vapeur élastique qui, augmentant peu à peu, abaisse graduellement l'eau qu'elle traverse. Lorsque la bouteille est presque remplie de cette vapeur, il faut l'élever un peu du fond de la jarre, afin d'en faire tomber les balles de fer qu'on enlèvera de la jarre, en prenant toutefois garde que l'orifice de la bouteille ne sorte du liquide, etc., etc. »

En employant, au lieu d'esprit de nitre, de l'huile de vitriol (acide sulfurique) mêlée à l'eau, Mayow obtenait encore un gaz (hydrogène). Comme il faisait cette expérience dans l'intention de produire de l'air, il se demande ensuite si c'est véritablement de l'air qu'il a obtenu, et il avoue que cette question est embarrassante. Ce qu'il y a de certain, dit-il, c'est que cette vapeur se dilate comme l'air par la chaleur et se contracte comme lui par le froid. De plus, elle n'est pas moins élastique comme le prouve l'expérience suivante :

« Prenez un tube de verre mince de la grosseur d'une plume d'oie, de quatre doigts de longueur, bouchez-le hermétiquement à l'une de ses extrémités, versez-y une goutte d'eau par le bout ouvert, et marquez par un papier collé au-dehors du verre l'espace qu'elle y occupe ; versez-y successivement plusieurs autres gouttes d'eau, en ayant soin de désigner l'espace pris par chacune d'elles par des marques faites sur le papier placé au-dehors ; adaptez l'extrémité ouverte de ce tube dans l'orifice étroit d'un plus grand vase ouvert à chaque bout (comme une allonge) ; lutez la jointure des deux vaisseaux avec un lut convenable ; plongez ces vaisseaux réunis dans un grand vase plein d'eau, de manière qu'en plaçant vers le haut l'extrémité ouverte, l'air qui y est contenu puisse en sortir et être remplacé entièrement par l'eau, même dans le tube extrême. Ensuite, retournez le verre plein d'eau, et posez-le sur le fond du vase, de manière qu'il s'y maintienne droit. On transvasera le fluide élastique obtenu dans l'expérience précédente dans le tube décrit ici, de la manière suivante. Vous placerez, sous la bouteille contenant le fluide élastique, un vase capable d'en recevoir l'orifice et rempli d'eau ; vous transporterez cet appareil dans la jatte où est contenu le tube adapté au vase large, et, en retournant l'orifice de la bouteille détachée du vase qui a servi à la transporter sous l'orifice du vaisseau auquel le tube est adapté, le fluide élastique passera dans le tube ; quelques bulles transvasées suffisent. Vous enleverez ensuite ce tube avec le vaisseau auquel il est luté, en en plaçant l'orifice dans un vase plein d'eau et assez large pour le recevoir ; vous le porterez sous un récipient dans lequel, à l'aide de la machine pneumatique, on fera le vide. A peine celui-ci sera-t-il commencé, que vous verrez la vapeur élastique se dilater dans le tube, refouler l'eau, pour se faire jour

de toutes parts. Si l'on rend l'air sous le récipient, l'eau remonte dans l'appareil et remplit presque entièrement le tube dont une grande partie de la vapeur a été chassée dans l'instant du premier vide ; cependant le peu de cette vapeur aérienne, de cet air qui reste encore dans le tube, remplissait tout l'espace de l'appareil lorsque l'air du récipient avait été enlevé, et résistait à la pression de l'eau et de la portion d'air non enlevé. Si l'on mesure toute la capacité de l'appareil intérieur à l'aide de l'eau qu'on y aura versée goutte à goutte, et si l'on compare cet espace avec celui du tube occupé par la vapeur condensée au moment où l'air est rentré, on saura de combien cette vapeur se sera dilatée ; car la différence des deux espaces est la mesure de cette dilatation, etc. »

Mayow, pour puiser une certaine quantité d'un gaz contenu dans une bouteille, opérait comme il suit :

« On plonge dans l'eau de la jarre, où est placé la cucurbite contenant l'*air* à puiser, un petit vase de manière à le remplir d'eau, et on le tient renversé sous l'orifice de la cucurbite pour pouvoir l'élever dans son intérieur, ce qui se fait de la manière suivante : Sur un petit bâton placé en travers dans la partie la plus large de la cucurbite, et retenu solidement par ses parois, on suspend une ficelle dont les deux bouts flottent dans l'eau de la jarre et sortent en dehors. Un de ces bouts étant attaché au fond du vase à élever, on tire l'autre jusqu'à ce que ce vase soit amené au-dessus de l'eau dans la cucurbite ; et comme on l'élève renversé, l'eau qu'il contient s'en écoule, l'*air* qu'on veut avoir en prend la place. Alors, à l'aide d'une autre ficelle attachée à l'orifice de ce vase, on le descend et on le retire de la cucurbite, en maintenant son ouverture en bas ; enfin, après l'avoir extrait tout à fait, on en fait passer l'*air* dans le tube de l'appareil indiqué ci-dessus par le moyen déjà décrit. »

Ainsi Mayow avait imaginé, pour recueillir et manipuler les gaz, des appareils que ses successeurs ignorèrent, et qui furent réinventés plus d'un siècle après lui.

Jean Bernouilli (1667-1748). — Jean Bernouilli, dans une dissertation sur l'*effervescence et la fermentation*, fit connaître quelques expériences ingénieuses.

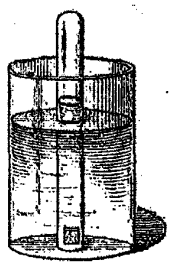


Fig. 1.

Pour recueillir le fluide élastique qui se dégage de la craie, traitée par un acide, il employa un gros tube en verre fermé (fig. 1) à l'une de ses extrémités (éprouvette), qu'il fit plonger dans une cuvette en verre à moitié remplie d'une liqueur acide. L'éprouvette était elle-même entièrement remplie de la même liqueur, et son extrémité ouverte renversée dans la cuvette. Il introduisit alors sous l'éprouvette un morceau de craie ; le gaz produit monta dans l'éprouvette et chassa peu à peu l'eau pour prendre sa place.

Pour démontrer expérimentalement que l'effet de la poudre à canon sur le projectile est dû à des gaz, qui, mis en liberté, tendent à occuper un espace beaucoup plus grand que la poudre qui leur a donné naissance, il mit quatre grains de poudre dans la partie sphérique d'un matras (fig. 2), à col très allongé et recourbé, lequel plongeait par son

extrémité ouverte dans un vase cylindrique rempli d'eau, puis alluma la poudre renfermée dans le matras au moyen d'une lentille. L'eau contenue dans le col du matras était repoussée par les gaz qui se dégageaient ; d'après l'abaissement de cette colonne liquide, il calcula ensuite le volume des gaz dégagés des quatre grains de poudre. Il trouva ainsi que les gaz produits par l'inflammation de la poudre ont un volume 100 fois plus grand que celui de la poudre. Le résultat trouvé par Bernouilli est trop faible; en effet, une partie des gaz provenant de l'inflammation de la poudre se dissolvant dans l'eau ; par conséquent, dans son expérience, les gaz solubles diminuaient d'autant l'abaissement de la colonne d'eau (Hœfer).

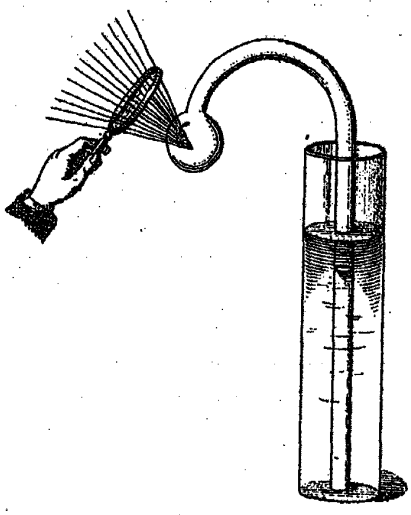


Fig. 2.

Moitrel d'Élément. — En 1719, un physicien, nommé Moitrel d'Elément, faisait à Paris, pour gagner sa vie, un cours de manipulations annoncé ainsi par voie d'affiches. « La manière de rendre l'air visible et assez sensible pour le mesurer par pintes, ou par telle autre mesure que l'on voudra ; pour faire des jets d'air, qui sont aussi visibles que des jets d'eau. »

Ce cours n'ayant eu aucun succès, Moitrel s'adressa aux Académiciens pour obtenir leur approbation ; ceux-ci le traitèrent de visionnaire. En désespoir de cause, il publia une petite brochure, dédiée aux *dames*, qui fut imprimée chez Thiboust, imprimeur au Palais de Justice, et qui se vendait trois sous. Cette brochure fut réimprimée plus tard par Gobet, à la suite de son édition de *Jean Rey*. On y trouve la description de la méthode, qui avec de légères modifications, devait servir plus tard à recueillir les gaz. Parmi les expériences décrites par Moitrel d'Élément, nous citerons les suivantes :

Expérience I. — Air plongé au fonds de l'eau pour faire voir que tout est plein d'air, et que nous en sommes environnés de toutes parts, comme les poissons sont environnés d'eau au fond des mers.

Disposition. — On plonge au fond de l'eau un grand verre à boire renversé, et l'on voit que l'eau n'entre point dans le verre, quoiqu'il soit renversé et ouvert.

Expérience II. — *Jet d'air.* — Pour faire voir l'air par le secours de l'eau, et pourquoi nous ne le voyons pas naturellement.

On plonge dans l'eau un entonnoir de cristal, dont le bout est fort fin, qu'on bouche d'abord avec le pouce. Cet entonnoir, qui est renversé, est retenu au fond de l'eau par le moyen d'un cercle de plomb. Quand on retire le pouce

pour laisser sortir l'air de l'entonnoir, on le voit fournir un jet d'air, qui traverse l'eau et s'élève jusqu'à sa superficie.

On voit le jet d'air, ajoute Moitrel, parce qu'il se fait dans l'eau, comme on voit un jet d'eau, parce qu'il se fait dans l'air. Si on faisait un jet d'eau dans l'eau, on ne le verrait pas, comme on ne verrait pas un jet d'air dans l'air.

Expérience III. — Mesurer l'air par pintes, ou par telle autre mesure que l'on voudra, pour faire voir que l'air est une liqueur qu'on peut mesurer comme les autres liqueurs.

Disposition. — On plonge dans l'eau une mesure renversée, on tient à sa superficie, au-dessus de la mesure, le vase où l'on veut mettre l'air mesuré. Ce vase, qui est de cristal, doit être renversé et plein d'eau.

Lorsqu'on penche la mesure, on en voit sortir l'air qui coule au travers de l'eau pour s'aller rendre dans le vase disposé à ce sujet, duquel il descend autant d'eau qu'il y monte d'air, parce que l'air est moins pesant que l'eau.

On retrouve évidemment dans toutes ces expériences, les rudiments des instruments qui servent aujourd'hui à recueillir les gaz.

Moitrel d'Elément, qui vivait à Paris, rue Saint-Hyacinthe, dans une misérable mansarde, fut emmené en Amérique par une personne charitable ; c'est là qu'il mourut.

Quoique Moitrel d'Elément n'ait découvert aucun gaz, par sa manière ingénieuse de manipuler et de mesurer l'air, sa place n'en est pas moins marquée dans une histoire de la chimie pneumatique, et il serait injuste, à l'exemple de ses contemporains, de le laisser dans l'oubli.

Hales (1677-1761). — Dès l'année 1724, Hales avait entrepris un grand nombre d'expériences sur la végétation des plantes, sur leur transpiration, sur la circulation de la sève, sur les fluides élastiques qui s'en dégagent, etc. Ces expériences, communiquées d'abord à la Société Royale de Londres, furent publiées, en 1727, sous le titre de *Statique des végétaux et Analyse de l'air*. Ce remarquable ouvrage, dédié par Hales au roi Georges II, fut bientôt traduit en français, en hollandais et en allemand. La traduction française est due à Buffon, et parut à Paris en 1735.

Hales ne distingue encore aucun gaz particulier ; il considère tous les gaz qu'il a découverts comme n'étant que de l'air ordinaire mélangé à diverses substances étrangères.

« En lisant attentivement le VIe chapitre de sa *Statique des végétaux*, dit Fourcroy, et les expériences décrites dans l'appendice, on ne peut s'empêcher d'être frappé d'étonnement par le nombre des découvertes de Hales, par la beauté de la plupart d'entre elles, par leur rapprochement des dernières découvertes, par leur ressemblance avec les faits vus par les modernes, et la distance qui existe cependant entre ses conclusions et celles que l'on a tirées dans ces derniers temps. Comment n'a-t-il pas reconnu, décrit, distingué de l'air le

gaz acide carbonique qu'il a cent fois renfermé, et dont il a déterminé plusieurs des propriétés essentielles ! Comment n'a-t-il pas fait la même chose sur le gaz nitreux (bioxyde d'azote) qu'il a trouvé en traitant des pyrites par l'eau forte, et dont il a découvert et si bien décrit la propriété de rougir avec l'air, et de reformer de l'acide rutilant ? Quelques expériences lui ont manqué, et surtout son esprit était préoccupé par l'opinion que ce qu'il examinait, quelques variées que fussent les propriétés qu'il y découvrait, n'était que de l'air fixe d'abord, qui reprenait sa force élastique, entraînait avec lui des matières qui en altéraient la pureté et qui en modifiaient ses qualités. »

Hales imagina trois appareils différents pour recueillir les gaz, dont voici la description :

1° « Pour reconnaître la quantité d'air qui sort d'un corps quelconque, dit-il, par la distillation ou par la fusion, je mis premièrement la matière que j'avais envie de distiller dans une petite retorte *r* (fig. 3) à laquelle je lutai bien en *a*

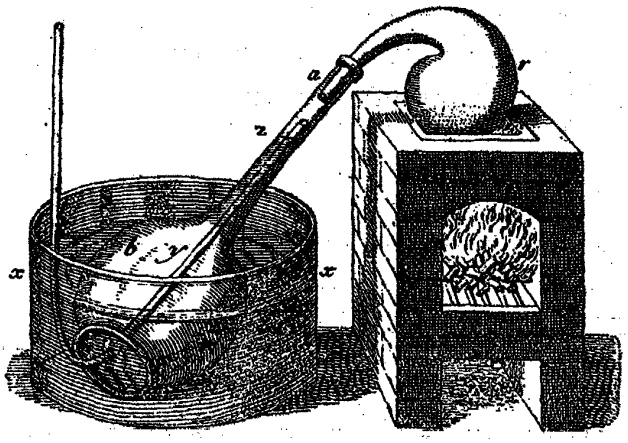


Fig. 3. — Reproduction de la figure donnée par Hales dans la *Statique des végétaux*.

un vaisseau de verre *ab* d'une très grande capacité en *b*, avec un trou à son fond ; souvent au lieu de ce vaisseau de verre, je me servais d'un grand matras, au fond duquel je faisais un trou, par le moyen d'un anneau de fer rouge ; le lut était de terre dont on fait les pipes, et de fleur de farine de fèves, bien mêlée avec du crin, je le couvris de plusieurs vessies, liant sur le tout quatre petits bâtons qui servaient d'atelles, pour renforcer la jointure. Par le trou pratiqué au fond du matras, je faisais passer la jambe d'un siphon renversé, dont l'extrémité aboutissait en *z*. Les choses étant ainsi préparées, je soulevais la retorte, et je plongeais le matras jusqu'à son sommet *a* dans un grand vaisseau plein d'eau : comme l'eau entrait avec force par le fond du matras, l'air en était chassé, et sortait par ce siphon ; ensuite lorsque le matras était plein d'eau jusqu'à *z* où aboutissait l'extrémité de la jambe du siphon, je bouchais avec mon doigt l'ori-

fice de la jambe extérieure du siphon, et dans le même temps je tirais hors du matras l'autre jambe du siphon ; ainsi l'eau demeurait dans le matras jusqu'en z, sans pouvoir descendre ; je plaçai ensuite sous le matras, toujours pendant qu'il était plein d'eau, le vaisseau xx ; après quoi j'ôtai de dedans l'eau le vaisseau xx avec le matras qu'il contenait, et je liai en x un fil ciré pour marquer la hauteur de l'eau ; enfin j'approchai la retorte du feu par degrés, et prenant bien garde de tenir toujours le matras bien à couvert de la chaleur du feu.

« L'abaissement de l'eau dans le matras montrait en quelle raison l'air, et la matière qui était en distillation, se dilataient dans la retorte : lorsque le fond de la retorte commençait à être bien rouge, l'expansion de l'air seul, prise sur le pied moyen, était à très peu près égale à la capacité des retortes ; de sorte que l'air occupait alors un espace double : lorsque la retorte était exposée à un feu clair, et presque prête à se fondre, l'air occupait un espace triple, et quelquefois davantage ; et c'est pour cette raison que les plus petites retortes sont les meilleures pour faire ces expériences.

« L'expansion des matières en distillation était tantôt de fort peu, tantôt de beaucoup de fois plus grande que celle de l'air dans la retorte, suivant les différentes natures de ces substances.

« Quand la matière que contenait la retorte était suffisamment distillée, l'on éloignait graduellement du feu la retorte, le matras, etc. ; lorsqu'elle était un peu refroidie, on les portait dans une autre chambre où il n'y avait point de feu, et le jour suivant, quelquefois même trois ou quatre jours après, lorsque tout était entièrement froid, je marquais le point y, où l'eau se trouvait alors dans le matras : si l'eau était au-dessous de z, l'espace vide entre y et z montrait combien l'action du feu dans la distillation avait produit d'air, ou plutôt combien elle en avait fait changer de l'état fixe à l'état élastique ; mais si l'eau y se trouvait au-dessus de z, l'espace entre z et y, qui était rempli d'eau, montrait la quantité d'air qui avait été absorbée dans l'opération, ou plutôt qui avait changé de l'état élastique à l'état fixe, par la forte attraction des autres particules, que pour cela j'appelle absorbantes.

« Lorsque je voulais mesurer la quantité de cet air nouvellement produit, je dégutais le matras et la retorte, je bouchais avec du liège l'orifice a du matras ; je le renversais ensuite, et par le trou du fond je versais de l'eau dedans jusqu'en z. J'avais pris dans un autre vaisseau (que j'avais pesé et qui contenait une certaine quantité d'eau) l'eau qu'il me fallait pour remplir le matras jusqu'à y ; ainsi, la quantité d'eau qui manquait au poids du vaisseau, que je repesais ensuite, était égale au volume de l'air nouvellement produit. Je mesurais la quantité d'air et celle des matières dont il sortait par une mesure commune de pouces cubiques prise de la gravité spécifique des différentes substances, afin de voir plus aisément les rapports de la quantité d'air et de celle de ces matières. »

Il est évident, d'après la description que Hales fait de son appareil, et de la méthode suivie pour la mesure du gaz, que, lorsqu'il obtenait dans ses expériences un gaz soluble dans l'eau, une portion plus ou moins grande de celui-ci

disparaissait; comme il attendait trois ou quatre jours avant de mesurer le gaz obtenu, et que pendant ce temps le gaz était constamment en contact avec l'eau, il lui était bien difficile, sinon impossible, même dans le cas d'un gaz peu soluble dans l'eau, d'obtenir des volumes à peu près exacts.

2° « Voici maintenant, continue Hales, les moyens dont je me suis servi pour mesurer la quantité d'air produit ou absorbé par la fermentation causée par les différents mélanges des substances fluides et solides; ils me mirent en état de bien juger des effets surprenants de la fermentation de l'air.

« Je mis dans le matras *b* (fig. 4) les matières, puis je couvris le long col du matras d'un verre cylindrique *ay*, je les inclinai tous deux presque horizontalement dans un grand vaisseau plein d'eau; en sorte qu'elle pouvait couler dans le verre *ay*; lorsqu'elle fut presque au-dessus du cou du matras, j'enfonçai le fond *b* avec la partie inférieure *y* du verre cylindrique dans l'eau, élevant en même temps l'extrémité *a* au-dessus de l'eau; et ensuite, avant de les tirer hors de l'eau, je mis la partie *by* du matras et du verre dans un vaisseau de terre *xx* plein d'eau, et ayant tiré le tout hors du grand vaisseau d'eau, je marquai la surface *z* de l'eau dans le verre *ay*.

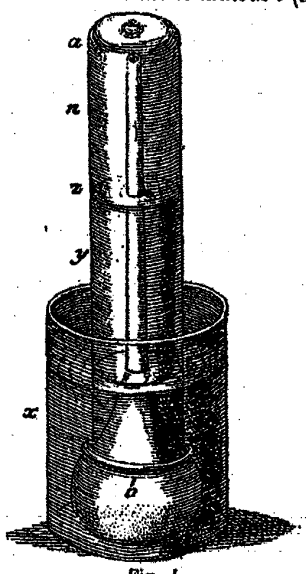


Fig. 4.
Extraite de la *Statique des végétaux*.

« Lorsque les matières dans le matras produisaient de l'air en fermentant, l'eau baissait de *z* à *y*, et l'espace vide *zy* était égal au volume d'air produit; mais si les matières en fermentation absorbaient ou fixaient les particules actives de l'air, l'eau montait de *z* en *n*, et l'espace *zn* qui était rempli d'eau, était égal au volume d'air qui était absorbé par les matières ou par les fumées qui s'en élevaient: lorsque la quantité d'air produit ou absorbé était fort grande, je me servais d'un gros ballon, au lieu du verre *ay*; mais lorsque cette quantité était fort petite, alors, au lieu du matras et du verre cylindrique *ay*, je me servais d'une fiole et d'un verre à bière par dessus, ayant soin d'empêcher l'eau, dans tous les cas, de tomber sur les matières; ce qui m'était aisé de prévenir en tirant l'eau sous le verre renversé *ay*, à telle hauteur qu'il me plaisait, par le moyen d'un siphon.

« Je mesurais les volumes que contenaient les espaces *zy* et *zn*, en versant comme dans l'expérience précédente, dans le verre *ay*, une certaine quantité d'eau, et faisant une tare pour le volume du cou du matras compris au-dedans des espaces *zy* ou *zn*.

« Lorsque je voulais connaître la quantité d'air absorbé ou produit par une chandelle allumée, par du soufre ou du nitre brûlant, ou bien par la respiration d'un animal vivant, je plaçais d'abord dans le vaisseau *xx* (fig. 5) une es-

pèce de petit guéridon ou piédestal, qui s'élevait un peu plus haut que *zz*. Sur ce piédestal je mettais la chandelle ou l'animal vivant, et ensuite je couvrais le tout d'un grand verre renversé *zzaa* qui était suspendue par une corde ; de sorte que son orifice *rr* était à 3 ou 4 pouces sous l'eau ; je tirais ensuite avec un siphon, l'air hors du vaisseau de verre *zzaa*, jusqu'à ce que l'eau montât en *zz*. Quand je n'osais sucer avec ma bouche par le siphon, comme lorsqu'il y avait des matières nuisibles, telles que le soufre brûlant, l'eau-forte, etc., sous le verre, je me servais, pour tirer l'air, d'un grand soufflet, dont je fixais au siphon le tuyau, après en avoir exactement bouché les oufes ou soupapes ; car, en ouvrant le soufflet, il tirait par le siphon l'air hors du verre *zzaa* ; et après que j'avais ainsi tiré cet air, j'ôtais tout de suite l'autre jambe du siphon de dessous le verre, et je marquais la hauteur *zz* de l'eau.

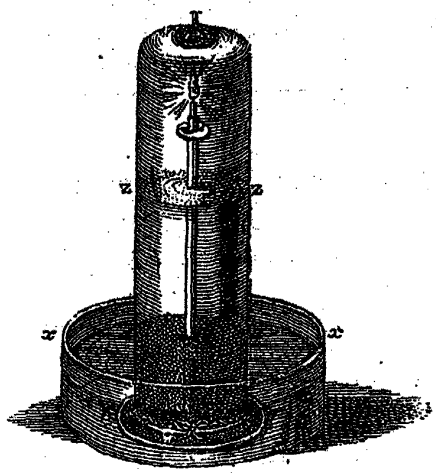


Fig. 5. — Extraite de la *Statique des végétaux.*

« Lorsque les matières qui étaient sur le piédestal produisaient de l'air, l'eau baissait de *zz* vers *aa*, et cet espace *zzaa* était égal au volume de l'air produit ; mais lorsque ces matières détruisaient une partie de l'élasticité de l'air, alors l'eau montait de *aa* (hauteur à laquelle je l'avais fait s'arrêter par succion) vers *zz*, et l'espace *aazz* était égal au volume d'air, dont l'élasticité était détruite.

« J'ai, par le moyen d'un verre ardent, quelquefois enflammé des matières sur le piédestal, telles que le phosphore et le papier gris, trempé d'abord dans une forte solution de nitre dans l'eau, et ensuite séché.

« Quelquefois, j'allumais la chandelle ou de longues mèches de soufre, avant de les couvrir du verre *aazz* ; dans ce cas je tirais en un instant par le moyen du siphon l'eau jusqu'à *aa* ; elle baissait d'abord un peu par l'expansion de l'air échauffé ; mais elle montait un instant après, quoique la flamme continuât d'échauffer et de raréfier l'air pendant deux ou trois minutes, que la chandelle demeurait enflammée ; aussitôt qu'elle s'éteignait, je marquais la hauteur de l'eau *zz* qui continuait, pendant vingt-quatre ou trente heures, de s'élever beaucoup au-dessus de *zz*.

« Quelquefois, lorsque je voulais verser sur les matières de l'eau-forte ou quelque autre substance qui pouvait causer une fermentation violente, je mettais l'eau-forte dans une fiole au sommet du vaisseau *zzaa* ; en sorte que par le moyen d'un cordon, dont le bout pendait dans le vaisseau *xx*, je pouvais incliner la fiole et verser l'eau-forte sur les matières contenues dans le vaisseau placé sur le piédestal.

3° Le troisième appareil imaginé par Hales, légèrement modifié, est celui dont on se sert encore aujourd'hui pour recueillir les gaz.

« Je mettais, dit-il, d'abord les matières à distiller dans la retorte *rr* (fig. 6) faite du canon d'un mousquet ; au bout de la retorte je fixais un tuyau de plomb, et ayant plongé le siphon dans le vaisseau plein d'eau *xx*, je plaçais sur l'orifice du siphon le récipient renversé *ab* qui était plein d'eau ; ainsi l'air qui sortait des matières par la distillation passait de la retorte dans le siphon, et du siphon à travers l'eau jusqu'au sommet du récipient *ab*. »

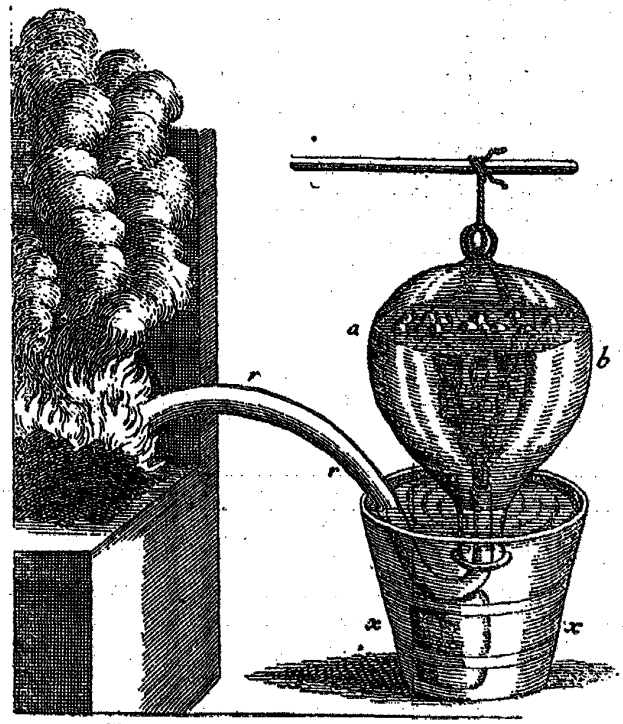


Fig. 6. — Extraite de la *Statique des végétaux*.

Hales, convaincu que les particules élémentaires des corps étaient liées les unes aux autres par l'air atmosphérique, lequel se dégageait par la combustion ou par la fermentation, recueillit l'hydrogène, l'hydrogène bicarboné, l'acide carbonique, l'hydrogène protocarboné, l'acide sulfureux, l'azote, l'oxygène, et cependant la découverte d'aucun de ces gaz ne peut lui être attribuée. Pour lui, en effet, tous ces gaz n'étaient que de l'air atmosphérique modifié dans sa composition et son élasticité.

Il constata, comme ses prédécesseurs, qu'une bougie allumée ou qu'un animal plongé sous une cloche remplie d'air fait diminuer le volume de cet air, et, qu'a-

près l'extinction de la bougie ou la mort de l'animal, il reste sous la cloche un air infecté incapable d'entretenir la respiration et la vie.

« L'on a jusqu'à présent, dit-il, attribué l'effet subit et fatal de ces vapeurs mortelles à la perte et à la corruption de l'*esprit vital* de l'air; mais l'on peut, avec raison, en chercher la cause dans la perte de son élasticité, aussi bien que dans la grosseur et la densité des vapeurs dont l'air se trouve alors surchargé ; puisque des particules douées d'une attraction mutuelle, et qui flottent dans un milieu aussi délié que l'air, doivent se joindre promptement et former ainsi des particules très grossières en comparaison de celles de l'air. Mais comme l'on n'avait jamais observé les effets de ces vapeurs nuisibles, l'on croyait que l'élasticité de l'air n'en était point affectée, et que par conséquent les poumons devaient se dilater autant avec cet air grossier qu'avec un air clair et délié.... »

Suivant Hales, l'air ayant perdu son élasticité, il en résulte que les vésicules des poumons s'aplatissent, lorsqu'on respire un tel air, malgré les efforts des muscles de la poitrine qui agissent pour les dilater comme à l'ordinaire ; cet affaissement arrêtant tout d'un coup le mouvement du sang dans les poumons, la mort s'en suit rapidement.

« L'on ne doit pas attribuer à la perte de l'*esprit vital*, dit-il plus loin, l'extinction de la flamme de la chandelle et des mèches sous des récipients, mais aux vapeurs fuligineuses et acides dont l'air se charge, et qui, détruisant l'élasticité de cet air, empêchent et retardent l'action et le mouvement élastique du reste.

« Supposons, avec ceux qui admettent un *esprit vital* dans l'air, que nous mettions une chandelle allumée dans un récipient assez grand pour qu'elle y brûle pendant une minute, et ensuite ayant rempli ce récipient d'air frais, tirons-en la moitié ; il est clair qu'avec cette moitié d'air nous aurons aussi tiré la moitié de cet esprit vital. Si donc on doit lui attribuer la conservation de la flamme, comme il en reste la moitié de ce qu'il y en avait la première fois dans le récipient, la chandelle doit brûler pendant une demi-minute ; mais cela n'arrive pas. Ainsi ce n'est pas à l'*esprit vital*, mais bien à l'élasticité de l'air qu'il faut rapporter la continuation de la flamme. »

Nier l'existence de l'*esprit vital*, et remplacer celui-ci, pour l'explication des phénomènes chimiques de la combustion et de la respiration, par une diminution de l'élasticité de l'air, c'était faire un pas en arrière.

Hales savait que le plomb augmente de poids en se convertissant en minium, et que le minium, en se réduisant, dégage une grande quantité de fluide élastique.

« Il est encore évident, dit-il, que les particules aériennes et sulfureuses du feu pénètrent et se logent dans plusieurs corps, par l'exemple du minium ou plomb rouge qui augmente en pesanteur d'environ 1/20 partie par l'action du feu : la rougeur qu'il acquiert indique l'addition d'une grande quantité de soufre, car le soufre, agissant très vigoureusement sur la lumière, est, par conséquent, très propre à réfléchir les rayons les plus forts, qui sont les rayons rouges. Mais, outre ce soufre, le plomb rouge s'approprie encore une bonne quantité d'air qui s'incorpore avec lui, et contribue à l'augmentation de son

poids; car j'ai trouvé, en distillant 1922 grains de plomb, qu'il n'en sortait que 7 pouces cubiques d'air, au lieu que de 1922 grains de plomb rouge, il en sortit 34 pouces cubiques d'air : il est à croire qu'une grande partie de cet air avait été absorbé par les particules sulfureuses du charbon dans le fourneau à réverbère. Et c'est sans doute cette grande quantité d'air élastique, contenu dans le plomb rouge, qui fit casser les vaisseaux de l'illustre M. Boyle, lorsqu'il exposa au verre ardent le plomb rouge qui était dedans. »

Nous avouons préférer l'explication de ce phénomène donnée par Jean Rey à celle de Hales.

« En résumé, dit avec raison Hœfer, Hales n'a pas, à proprement parler, découvert de gaz ; mais il a inventé le meilleur moyen de les recueillir. Moitrel d'Élément avait enseigné que l'air est susceptible d'être transvasé comme de l'eau ; mais il n'avait pas indiqué le moyen de le recueillir lorsque ce fluide se dégage de quelque combinaison. Hales est venu combler cette lacune. »

Malheureusement, à l'époque où Hales faisait cette suite nombreuse d'expériences, rapportée dans sa *Statique des végétaux*, Stahl donnait sa théorie du phlogistique; cette magistrale erreur, reçue avec enthousiasme par les chimistes de l'époque, leur fit oublier l'ouvrage de Hales, et les détourna de recherches analogues.

Boerhaave (1668-1738). — Boerhaave, après la lecture du livre de Hales, semble avoir sur les gaz la même opinion que le célèbre botaniste anglais. Dans ses *Éléments de chimie*, à la fin de son traité sur l'air, il relate une suite d'expériences faites sur l'air qui se dégage des corps, par l'action du feu, des acides, etc.

Pour recueillir l'air dégagé et éviter son contact avec l'eau, Boerhaave opérait dans le vide de la machine pneumatique, et sous un récipient de capacité connue ; il déterminait ensuite la quantité d'air dégagé au moyen du baromètre. Ce procédé appliqué aux gaz solubles dans l'eau devait lui fournir des résultats plus exacts que la méthode employée par Hales.

« Il me reste encore, dit Boerhaave, à éclaircir par quelques expériences, les autres méthodes par lesquelles on peut tirer des corps la matière aérienne qu'ils renferment. Pour cela j'emploie une machine pneumatique, où je puis mêler commodément dans le vide toutes sortes de corps. Je mets sur la platine un récipient, sous lequel il y a un petit verre qui contient un gos et demi d'yeux d'écrevisses. Je tire l'air de ce récipient aussi exactement qu'il m'est possible, et de sorte que le mercure soit dans l'indice à la hauteur de 28 pouces 1/2. Ensuite je verse sur les yeux d'écrevisses une once et demi de vinaigre distillé tiède, et dont par conséquent la plus grande partie de l'air qu'il contenait est sorti avec celui du récipient. Dès que ce vinaigre est versé, il se produit une très grande ébullition dans le verre, et d'abord le mercure descend dans l'indice, et au bout d'une demi-heure il se trouve plus bas de douze pouces. J'ai fait cette expérience avec un récipient qui contient 7 livres d'eau, et dans un temps où la chaleur de l'atmosphère était de 52 degrés. Il se produit donc ici une quantité d'air qui peut remplir un espace capable de contenir 114 onces d'eau, et dont la densité est à celle de l'atmosphère comme 24 est à 57. Par conséquent, si cet air était

renfermé dans un espace qui ne contiendrait que 48 onces d'eau, c'est-à-dire un espace de 81 pouces cubiques, en supposant que le pied cube d'eau pèse 64 livres, il serait alors en équilibre avec l'atmosphère. »

Par cette méthode, Boerhaave reconnut que l'huile de tartre en présence du vinaigre ou de l'acide vitriolique donnait une grande quantité d'air, que l'huile de carvi mélangée à l'acide nitrique produisait un dégagement d'air si considérable que l'expérience était dangereuse, etc.

« Je devrais enfin, continue Boerhaave, passer au dernier moyen que l'art et la nature emploient pour produire une prodigieuse quantité d'un air très élastique, ou du *gaz sylvestre* de Van-Helmont : ce moyen consiste dans la combustion ou dans une agitation causée uniquement par le feu ; et il est mis ordinairement en œuvre dans les fermentations, dans les putréfactions, dans les distillations et dans les calcinations. Mais j'aurais trop à faire pour épuiser un sujet d'une aussi vaste étendue, il suffira d'en donner quelques exemples. Chacun connaît l'expansion singulière des végétaux qui fermentent, par ce qui arrive à de la bière qu'on renferme dans une bouteille, avant qu'elle ait achevé de travailler. Le fameux Boyle s'est appliqué à prouver que la putréfaction produit aussi une très grande quantité d'air. Van Helmont a remarqué que la distillation du tartre cru, dans des vaisseaux lutés exactement, fait sauter les vases les plus grands et les plus forts. Si l'on distille, même avec toutes les précautions possibles, des chairs, des os ou des humeurs d'animaux, les récipients sont mis en pièces, si l'on a pas soin d'y laisser entrer l'air par quelque fente, et d'en choisir de fort grands. Dans les distillations du nitre, du sel, du vitriol, de l'alun, n'arrive-t-il pas toujours que les vases qu'on employe se cassent, et qu'ainsi le distillateur perd son temps et sa peine, et se trouve même quelquefois dans un très grand danger. Tous ces différents moyens, qui se ressemblent en ce qu'ils agissent par le moyen du feu, nous prouvent que l'air élastique entre dans la composition des corps, comme partie constituante, et même comme partie assez considérable. Si quelqu'un en doute encore, il avoura au moins, que par le moyen du feu, l'on peut tirer de tout corps connu, une matière, qui étant une fois disparue, est fluide et élastique, qui peut être comprimée par des poids, qui se contracte par le froid, et qui se dilate par la chaleur, ou par la diminution du poids qui la presse. Or, quand ce que nous appelons air élastique, est séparé des corps avec lesquels il est mêlé, nous n'y connaissons d'autres propriétés que celles-là. Il faut donc convenir que du moins le feu sépare de tous les corps un air élastique; et que par conséquent cette matière aérienne réside dans les corps, mais de façon qu'elle n'y produit pas les effets de l'air, aussi longtemps qu'elle est liée et unie avec eux. Dès qu'elle en est détachée, et qu'elle vient à se joindre avec d'autres parties semblables à elle, aussitôt elle reprend sa première nature et reste air, jusqu'à ce que divisée de nouveau en ses éléments, elle se rejoigne avec d'autres parties d'une espèce différente, et avec lesquelles elle peut rester en repos, et ne former pour un temps qu'une seule masse sans que cependant elle perde rien de sa première nature : car elle se montre toujours la même, dès qu'elle est débarrassée des liens qui la retiennent, et jointe avec d'autres particules aériennes de même espèce. Elle est donc immuable dans toutes ces différen-

tes circonstances : séparée d'un corps, elle est un véritable air comme auparavant, et disposée à se joindre avec d'autres parties pour reformer de nouveau un corps tel que celui qu'elle vient de quitter. Aucun art ne démontre plus clairement que la chimie cette espèce de résolution et de composition ; et j'en donnerais divers exemples, si je n'avais pas lu depuis peu, l'excellent traité que le fameux docteur Hales a publié sur la *Statique des végétaux* ; dans le VIe chapitre de ce livre, l'auteur a rassemblé avec beaucoup de peine, et de justesse, et a proposé dans le meilleur ordre possible, les expériences qui ont été faites sur ce sujet, et il a épuisé la matière. J'y renvoie donc mes lecteurs ; ils y verront comment l'art est parvenu à dévoiler la nature. »

Boerhaave, comme on le voit, partageait donc à peu près toutes les idées de Hales sur la nature des gaz, et considérait ceux-ci comme n'étant que de l'air ordinaire qui, dans diverses circonstances, se dégage des corps dans lesquels il était fixé.

Duhamel (1700-1782). — Dès 1747, Duhamel annonça que le marbre blanc, exposé à un feu très vif, perdait environ un tiers de son poids, quoiqu'il n'ait pas été calciné jusqu'au centre.

La pierre calcaire de Courcelles est beaucoup plus facile à calciner ; elle perd, par le feu, environ 8 onces 4 gros par livre, c'est-à-dire un peu plus de la moitié de son poids ; exposé ensuite à l'air, elle s'y gerce, se réduit en poudre et reprend peu à peu une partie du poids qu'elle avait perdu.

Vénel. — En 1750, Vénel, professeur à Montpellier, remit à la mode l'étude des gaz. Il lut, en cette année, deux mémoires à l'Académie des sciences, dans lesquels il cherche à prouver que si l'eau de Seltz a une saveur piquante et laisse dégager des bulles à sa surface, c'est qu'elle contient en dissolution une grande quantité de fluide élastique ou d'air. Les premières expériences faites par Vénel, dans ce but, consistaient à agiter l'eau de Seltz dans une bouteille au goulot de laquelle était adaptée une vessie mouillée, à exposer cette eau dans le vide de la machine pneumatique ou à la distiller. Il privait ainsi l'eau de Seltz de l'air (gaz) qu'elle tient en dissolution.

Dans chacune de ces expériences, quelque moyen qu'il ait employé pour parvenir au même but, il obtint un résultat identique et constant ; l'eau de Seltz lui fournissait toujours environ un cinquième de son volume de fluide élastique.

Lorsque l'eau de Seltz a été dépouillée de son air, elle ne mousse plus par l'agitation, n'a plus qu'une saveur fade, en un mot, n'est plus que de l'eau ordinaire.

Vénel poussa plus loin ses expériences, et, après avoir fait l'analyse de l'eau de Seltz, il voulut en faire la synthèse.

L'effervescence n'étant, d'après lui, qu'une véritable précipitation d'air, qui n'a lieu que parce que les deux corps qui se combinent ont entre eux plus d'affinité qu'ils n'en ont pour l'air, il pensa qu'en faisant naître cette effervescence dans une grande quantité d'eau, celle-ci dissoudrait l'air précipité ou séparé, comme elle dissout d'autre corps, d'autant plus facilement qu'ils sont dans un plus grand état de division.

D'après cette opinion, il mit dans une pinte d'eau, contenue dans un ballon à col étroit, deux gros de sel de soude (carbonate de soude) et deux gros d'acide muriatique (acide chlorhydrique), en ayant soin de disposer son expérience de façon à ce que les matières ne pussent se mélanger avant la fermeture du ballon. Il obtint ainsi une eau de Seltz artificielle beaucoup plus chargée d'air que l'eau de Seltz ordinaire.

Il est nécessaire de remarquer que, pour Vénel, le gaz contenu à l'état de dissolution dans l'eau de Seltz n'était que de l'air ordinaire, et qu'il ignora complètement l'existence de l'acide carbonique. « Et cependant, dit Fourcroy, quel chimiste, quel physicien, avant lui a été plus près de cette découverte capitale ? A quel chimiste s'est-il présenté une plus belle occasion de la faire ? Il a isolé le gaz de l'eau de Seltz ; il l'a eu bien des fois renfermé dans des vessies. Comment même a-t-il pu ne pas observer sa dissolubilité dans l'eau ? Comment a-t-il pu voir ce fluide élastique rester en contact avec l'eau pendant un mois sans être absorbé, et conserver son état aériforme et permanent, comme il l'observe lui-même ? Comment enfin, en exposant comme il l'a fait, des linges trempés dans une lessive de sel de soude, au-dessus des jets et des bulles que cette eau forme à sa source, et au-dessus d'une cuve où il la faisait évaporer, dans l'intention d'arrêter l'esprit acide sulfureux qu'on disait avant lui s'en dégager, n'a-t-il pas reconnu que l'alcali augmentait de poids, et qu'il cristallisait sur le tissu même qui en était imprégé ? Comment, en un mot, n'a-t-il vu que de l'air dans un fluide, qui, s'il en avait fait le moindre examen chimique, lui eût présenté très promptement de grandes et singulières différences ? »

Le terme d'*eaux aérées*, qu'il propose pour l'eau de Seltz et les eaux minérales analogues, prouve bien, en effet, que, pour lui, le gaz en dissolution dans ces eaux n'est que de l'air atmosphérique.

Black (1728-1799). — En 1755, Black, professeur de chimie à l'Université d'Edimbourg, publia, dans les *Essais et Observations physiques et littéraires de la Société d'Edimbourg* (Vol. II et VIII), ses *Expériences sur la magnésie blanche, la chaux vive et autres substances alcalines*, qui furent traduites en allemand en 1757, mais qui ne furent connues en France que seize ans plus tard. En cherchant à distinguer la magnésie (carbonate de magnésie) de la terre calcaire (carbonate de chaux), à déterminer ses affinités pour les acides, à reconnaître comment elle se comporte sous l'influence de la chaleur, Black fit d'importantes découvertes.

Ayant remarquée que la magnésie (carbonatée) soumise à l'action de la chaleur diminue de volume et de poids, et qu'elle se dissout ensuite dans les acides sans effervescence tout en donnant des sels identiques à ceux que l'on obtient, dans les mêmes circonstances, avec la magnésie non calcinée, il rechercha quelle est la substance qui se dégageait de la magnésie sous l'influence du feu.

« A cette fin, je mis, dit-il, une quantité déterminée de magnésie (carbonatée) dans une cornue de verre, à laquelle j'adaptai un récipient entourée d'eau froide. Je chauffai jusqu'au rouge ; mais je n'obtins qu'une très petite quantité de fluide aqueux contenant des traces d'une matière volatile ; et pourtant la magnésie avait beaucoup perdu de son poids. Ce résultat m'étonna, et me rappela certai-

nes expériences de Hales. Je conjecturai alors que la perte de poids qu'avait éprouvée la magnésie serait peut-être due à la sublimation d'une matière aérienne élastique. Je me confirmai dans cette idée en pensant que l'effervescence que la magnésie fait avec les acides pourrait bien provenir de l'expulsion d'un air combiné avec cette substance.

« Pour mieux me corroborer dans mon opinion, je réfléchis au moyen de rendre, s'il était possible, à la magnésie calcinée l'air qu'elle avait perdu par la calcination. Et je me demandai d'abord comment la magnésie avait acquis cet air ; elle ne pouvait l'avoir acquis pendant qu'elle était encore combinée avec l'acide sulfurique dans le sel d'Epsom ; car l'effervescence que la magnésie produit, au contact d'un acide, prouve que celle-ci ne peut pas être combinée en même temps avec un acide et avec cet air en question. La magnésie ne peut donc avoir reçu cet air que de l'alcali (carbonaté) employé pour la précipiter.

« Je pris 120 grains de magnésie commune ; je la calcinai dans un creuset, de manière à lui faire perdre 70 grains de son poids. Cette magnésie, ainsi calcinée, fut ensuite dissoute sans effervescence dans une quantité suffisante d'acide vitriolique dilué, et la liqueur fut précipitée par une solution chaude d'alcali fixe commun (carbonate de potasse). Enfin, en pesant ce précipité, convenablement lavé et desséché, je pus me convaincre que la magnésie avait recouvré, à une légère différence près, la totalité du poids qu'elle avait perdu par la calcination. Et ce précipité se comportait en tout comme la magnésie commune. ».

Black décrit ensuite une expérience très importante :

« Mettez, dit-il, un peu de sel alcalin (carbonate de potasse) ou de chaux ou de magnésie (carbonatées), dans un flacon contenant un acide étendu ; fermez aussitôt l'ouverture du flacon avec un bouchon de liège, par lequel passe un tube de verre recourbé en col de cygne ; l'autre extrémité du tube sera introduite dans un vase de verre renversé, rempli d'eau et placé dans une cuvette contenant le même liquide. Vous verrez aussitôt une vive effervescence se produire, et de nombreuses bulles élastiques traverser l'eau pour en gagner la surface, en déprimant la colonne de liquide. Ce n'est donc pas là une vapeur passagère qui s'échappe, mais bien un fluide élastique permanent, non condensable par le froid. »

C'est à ce fluide élastique que Black donna le nom d'*air fixe*. Il a bien soin de prévenir que le mot d'*air fixe* désigne un *air* tout différent de l'air atmosphérique, et qu'il ne l'emploie que parce qu'il aime mieux ne pas inventer un nom nouveau avant d'être parfaitement instruit de toutes les propriétés de la substance qu'il désigne.

L'air fixe peut, d'après Black, être chassé de la terre calcaire de deux manières, ou par l'influence d'une haute température, ou par l'action des acides. Si, après sa calcination, la terre calcaire a perdu plus de la moitié de son poids, c'est que la chaleur lui enlève l'eau et l'air fixe qu'elle renferme ; le résidu de cette opération constitue la chaux.

Lorsqu'on met dans une lessive alcaline (contenant un carbonate alcalin) une certaine quantité de chaux, celle-ci s'empare de *l'air fixe* contenu dans l'alcali

devient effervescente, perd sa causticité et repasse à l'état de terre calcaire ; en même temps, l'alcali qui lui a cédé son air fixe et qui s'en trouve dépouillé, ne fait plus effervescence avec les acides, ne peut plus cristalliser, est déliquescent et caustique ; dans cet état, si on le fait sécher au feu, on obtient la *pierre à cautères*.

Lorsqu'on verse un acide sur de la craie, on remarque une vive effervescence, qui est dû au dégagement de l'*air fixe*, contenu dans la craie, sous la forme d'un fluide élastique. La terre calcaire, ayant plus d'affinité pour l'acide que pour l'*air fixe* avec lequel elle est unie, laisse dégager celui-ci.

La chaux privée de son *air fixe* tend à s'en emparer de nouveau ; c'est pourquoi de l'eau de chaux exposée à l'air se recouvre d'une pellicule qui n'est que de la terre calcaire, parce que la chaux contenue en dissolution dans cette eau absorbe l'*air fixe* répandu dans l'air atmosphérique et repasse à l'état de craie insoluble : aussi est-il facile d'empêcher la formation de cette pellicule en privant l'eau de chaux du contact de l'air, ou en l'enfermant dans des vases bien bouchés.

En mêlant la magnésie ordinaire (carbonate de magnésie) avec de l'eau de chaux, on voit que celle-ci s'empare de l'*air fixe* de la magnésie et qu'elle repasse à l'état de terre calcaire insoluble dans l'eau ; que la magnésie, après cette opération, ne fait plus effervescence avec les acides.

Black conclut de cette expérience que la chaux a plus d'affinité pour l'*air fixe* que n'en a la magnésie.

En 1757, il constata que l'air qui se dégage pendant les fermentations est de l'*air fixe*.

C'est donc incontestablement ce chimiste qui le premier a distingué l'*air fixe* (acide carbonique) de l'air ordinaire.

En résumé, Black a fait voir :

1° Que le fluide élastique (acide carbonique) confondu jusque là avec l'air ordinaire n'est pas du tout semblable à celui-ci ;

2° Qu'il est contenu dans les alcalis (carbonates alcalins) et les terres calcaires (carbonate de chaux) et magnésienne (carbonate de magnésie) dans leur état naturel ;

3° Qu'il en est chassé par la chaleur et par les acides, et qu'alors la terre calcaire et les alcalis deviennent caustiques ;

4° Que sa présence dans la chaux et les alcalis les adoucissait ;

5° Que la chaux caustique l'enlève aux alcalis (carbonates alcalins) ;

6° Que l'*air fixe* (acide carbonique) est contenu dans l'air atmosphérique, et qu'il est absorbé par les substances alcalines.

De Saluces (1734-1810). — Tandis que Black faisait connaître ses travaux en Angleterre, le comte de Saluces s'occupait, à Turin, de recherches sur le fluide élastique qui se dégage de la poudre à canon lors de son inflammation. Il annonça que ce fluide en liberté occupait un espace deux cents fois plus considérable que le volume de la poudre qui lui avait donné naissance : qu'il se comprimait comme l'air en raison du poids dont il était chargé ; mais qu'il en différait

en ce qu'il éteignait la flamme des chandelles et qu'il était mortel pour les animaux qui le respiraient : que la poudre à canon détone dans l'air quelque infecté qu'il puisse être, etc. Cependant le comte de Saluces, contrairement à l'opinion de Black, n'admettait qu'une seule et même espèce d'air.

Les expériences de Saluces se trouvent dans les *Mélanges de philosophie et de mathématiques de la société royale de Turin*. (1751).

Macbride. — Quelque temps après la publication des mémoires de Black, un chirurgien de Dublin, Macbride, publia ses *Essais d'expériences sur la fermentation des mélanges alimentaires, sur la nature et les propriétés de l'air fixe, sur la vertu dissolvante de la chaux vive, etc.*, qui furent traduits en français en 1766. Dans cet ouvrage Macbride montra que ce n'était pas seulement des effervescences et de la fermentation végétale que l'*air fixe* se dégageait, mais que les substances animales en putréfaction en produisaient également en grande quantité. Pour recueillir ce fluide et le mettre en contact avec de l'eau de chaux et des alcalis, il se servait d'un appareil composé de deux bouteilles communiquant l'une avec l'autre, au moyen d'un tube recourbé; dans l'une il mettait la matière qui devait dégager le gaz, et versait l'acide par une ouverture pratiquée dans le haut de la fiole, puis bouchait ensuite cette ouverture. tandis que dans l'autre il plaçait une solution alcaline ou de l'eau de chaux; au col de la bouteille, qui servait de récipiant pour le gaz produit,était adaptée une soupape qui permettait au gaz d'entrer dans la bouteille, mais qui l'empêchait d'en sortir. Il constata ainsi que l'air fixe (acide carbonique) troublait et précipitait l'eau de chaux, rendait les alcalis effervescents et les faisait cristalliser à mesure qu'il était absorbé par les liqueurs. Ces expériences amenèrent Macbride à conclure que l'*air fixe* est un fluide fort différent de l'air atmosphérique. «Il faut cependant avouer,dit-il,qu'on n'a pas encore un nombre de faits suffisants pour déterminer positivement si ce sont deux éléments originairement distincts dans la nature, ou si l'air fixe n'est autre chose qu'une portion du fluide aérien universel, et qui est changée et modifiée par son union avec quelque autre principe.

« Il paraît cependant par une circonstance particulière à l'eau de chaux, qu'il y a une quantité considérable du principe cémentant (air fixe) qui flotte toujours dans l'atmosphère, et qui peut être absorbé par les corps qui ont de l'affinité avec lui ; car nous voyons que les parties de la chaux vive dissoute qui sont les plus près de la surface de l'eau, attirent l'air fixe de l'atmosphère, et forment des croûtes qui ne sont autre chose qu'une terre calcaire pure, telle qu'était la chaux avant d'être calcinée, et qui peut être réduite de nouveau en chaux vive par l'action du feu.

« L'abondance de l'air fixe dans l'atmosphère peut être encore prouvée en ce qu'il détruit la causticité et la solubilité de la chaux vive, et qu'il rend doux et effervescents les alcalis caustiques, lorsque ces corps sont longtemps exposés à l'air; et de plus par son action sur les végétaux vivants.

« Tout le monde sait que les végétaux ne prennent d'accroissement, ou qu'ils ne sont vigoureux que lorsqu'ils sont en plein air; car comme ils pompent continuellement de l'atmosphère quelque principe nourricier, ils demandent qu'il soit continuellement renouvelé.

« Il paraît d'autant plus évident que ce principe est l'air fixe, qu'on trouve par l'analyse, que ces corps en contiennent une plus grande quantité que celle qu'on pourrait bien supposer leur être fournie par les racines, malgré qu'on trouve dans certains terrains beaucoup d'air fixe ».

Macbride pense, d'après la grande quantité d'air fixe qui se dégage des matières animales en putréfaction, que c'est à la présence de ce fluide élastique combiné dans les chairs, qu'est due leur fermeté, leur consistance et leur salubrité, et, que ce n'est qu'à mesure qu'il se dégage par la fermentation que leur tissu se détruit. Aussi, suppose-t-il que les maladies putrides et le scorbut n'ont d'autres causes que la privation d'une certaine quantité d'air fixe. Comme méthode curative, il conseille l'usage de toutes les substances propres à fournir de l'air fixe en abondance : ainsi contre le scorbut il ordonne de l'orge germé et broyé. Il insiste particulièrement sur les propriétés antiseptiques de l'air fixe : ainsi les chairs à demie putréfiées, c'est-à-dire celles qui ont perdu une partie de l'air fixe qui entrait dans leur composition, peuvent revenir à leur premier état de salubrité si on les expose dans un atmosphère d'air fixe, où elles peuvent reprendre la quantité de ce fluide qui les avait abandonnées.

Tillet. — En 1763, Tillet présenta un mémoire à l'Académie des sciences, dans lequel il constata de nouveau que le plomb subit une réelle augmentation de poids lorsqu'il se convertit en litharge, laquelle est d'environ un huitième. « C'est un vrai paradoxe chimique, dit-il, que l'expérience met cependant hors de doute ; mais, s'il est facile de constater ce fait, il ne l'est pas autant d'en rendre une raison satisfaisante : il échappe à toutes les idées physiques que nous avons, et ce n'est que du temps qu'on peut attendre la solution de cette difficulté ».

Frédéric Meyer. — Au moment où les théories de Black commençaient à se répandre, un pharmacien d'Osnabruck, Frédéric Meyer, publia ses *Essais de chimie sur la chaux vive, la matière élastique et électrique, le feu et l'acide universel* (1764). Si le carbonate de chaux soumis à l'influence de la chaleur se change en chaux vive, ce n'est pas, suivant Meyer, parce qu'il laisse dégager son *air fixe*, mais bien parce qu'il absorbe dans le feu un acide particulier, l'*acidum pingue*, lequel le transforme en chaux caustique, en même temps qu'il lui enlève la propriété de faire effervescence avec les acides.

Si, lorsqu'on verse quelques gouttes d'un alcali fixe (carbonate alcalin) dans de l'eau de chaux, il se forme un précipité, tandis que l'alcali fixe est devenu caustique, c'est que l'*acidum pingue*, uni à la chaux et qui lui donnait sa solubilité, l'a quitté pour s'unir à l'alcali, pour lequel il a une plus grande affinité. Il regarde l'*acidum pingue* comme existant dans les matières végétales et animales ; c'est cet acide qui constitue la flamme, la lumière, le fluide électrique, les odeurs qui se dégagent du charbon qui brûle, du bois quand il se consume, etc. Cet *acidum pingue* est le concurrent du phlogistique de Stahl ; dans l'un comme dans l'autre système, même base erronée ; on y voit constamment des matières augmenter de poids en perdant quelque chose, et devenir plus lé-

gères en absorbant un nouveau principe. En effet, la chaux devient plus légère en se combinant avec l'*acidum pingue*, tandis que son poids augmente lorsque l'*acidum pingue* l'abandonne.

Telle est la théorie de Meyer sur les phénomènes chimiques, théorie dont il n'a même pas le mérite de l'invention, car Hierne, dans ses *Actes chimiques*, publiés en 1753, pense que l'augmentation de poids des métaux calcinés est due à une espèce d'acide gras et sulfureux (*acidum pingue* et *sulphureum*) contenu dans les charbons et le bois ; mais Hierne a le courage d'avouer que la question est très embarrassante, puisque les métaux peuvent se convertir en chaux sans l'intermédiaire du bois et du charbon.

Ce que les *Essais* de F. Meyer offrent de plus remarquable, c'est d'avoir été loués par Lavoisier.

Jacquin. — Jacquin, professeur de chimie et de botanique à Vienne, publia, en 1760, une dissertation latine intitulée : *Examen chimicum doctrinæ Meyerianæ de acido pingue et Blackianæ de aero fixo, respectu calcis*, dans laquelle il réfuta victorieusement la théorie de Meyer, en s'appuyant sur les expériences déjà connues de Black et de Macbride.

Ce qui frappe surtout Jacquin et ce qui rend suspect à ses yeux l'opinion de Meyer, c'est que la chaux (carbonate de chaux) perd près de la moitié de son poids par la calcination. Il calcina 32 onces de pierre à chaux dans une cornue en grès ; à un feu modéré, il n'obtint que du phegme (eau), mais à un feu plus vif, il se dégagea une grande quantité de fluide élastique, qui s'échappa pendant une heure et demie, avec sifflement, par la tubulure de la cornue. Suivant Jacquin, ce fluide élastique n'était autre chose que de l'air ordinaire. Après l'opération, il ne restait plus dans la cornue que 17 onces de chaux. Jacquin attribua les 13 onces manquant à l'air qui s'était dégagé.

Il distingue dans les corps l'*air de porosité* et l'*air de composition* ; le premier se dégage des corps lorsqu'on expose ceux-ci dans le vide de la machine pneumatique, tandis que le second, qui s'y trouve dans un état particulier de division, de dissolution, ne peut pas, dans les mêmes circonstances, reprendre son élasticité.

Jacquin répéta les principales expériences de Black et de Macbride, et en imagina de nouvelles pour corroborer les vues de ces deux chimistes. Il montra que la craie ou un alcali ordinaire (carbonate alcalin), mis en contact avec un acide, donne naissance à un fluide élastique qui a la propriété de précipiter l'eau de chaux, de convertir la chaux en terre calcaire, de la rendre insoluble et de la faire cristalliser. Il constata, en outre, que le fluide élastique qui se dégage de la terre calcaire pendant sa calcination jouit des mêmes propriétés.

Cependant Jacquin, contrairement à l'opinion de Black, croyait à tort que *l'air fixe* dégagé de la chaux et des alcalis n'était que de l'air ordinaire.

Craus. — Meyer mourut au moment où apparaissait l'ouvrage de Jacquin. Craus, médecin du roi de Prusse, publia, pour soutenir la doctrine de Meyer qui avait fait de rapides progrès en Allemagne, un ouvrage latin intitulé : *Réfuta-*

tion de l'examen chimique de la doctrine de Meyer sur l'acidum pingue, et de la doctrine de Black sur l'air fixe, relativement à la chaux vive (Leipzig, 1770).

On ne trouve dans ce pamphlet que des expériences mal faites ou fausses, et des raisonnements boiteux. Sans entrer dans les détails des expériences rapportées par Craus, qui n'en valent pas la peine, nous dirons simplement que le chimiste prussien prétend : 1° que la pierre à chaux ne perd que de la vapeur d'eau pendant la calcination ; 2° que la chaux, ainsi obtenue, fait encore effervescence avec les acides ; 3° que la chaux peut rester exposée longtemps à l'air sans s'altérer ; 4° qu'en attaquant la chaux par un acide, on observe toujours une perte, qui quelquefois est plus considérable pour la chaux que pour la pierre calcaire ; 5° que la pellicule qui se forme à la surface de l'eau de chaux exposée à l'air n'est que de la chaux qui a perdu son *acidum pingue*, etc.

Brownigg. — Le Dr Brownigg, ayant analysé les eaux de Pyrmont, trouva qu'elles contenaient une grande quantité d'*air fixe*, et montra que Venel s'était trompé en croyant que l'eau de Seltz, analogue à ces eaux, renfermait de l'air ordinaire en dissolution.

Cavendish. — Cavendish entreprit des expériences sur l'*air fixe* (*Transactions philosophiques* de Londres, 1766 et 1767), qui contribuèrent à faire connaître ses propriétés caractéristiques. Il trouva : 1° que l'*air fixe* est une fois et demie plus lourd que l'air ordinaire ; 2° que l'eau peut dissoudre un volume d'air fixe plus considérable que le sien ; que la solubilité de ce fluide est d'autant plus grande que l'eau est plus froide, et qu'elle est en raison de la pression ; 3° que l'eau contenant de l'air fixe en dissolution a une saveur piquante et agréable ; 4° que l'eau chargée d'air fixe a la propriété de dissoudre la terre calcaire et la terre magnésienne ; 5° que le charbon diminue notablement le volume de l'air en brûlant, et qu'il se produit, pendant toute combustion, de l'air fixe susceptible d'être absorbée par la lessive des savonniers.

Lane. — En 1769, Lane découvrit que l'eau chargée d'air fixe attaque les métaux et qu'elle peut, entre autres, dissoudre le fer.

Smeth. — Dans sa *Dissertation sur l'air fixe*, parue à Utrecht en octobre 1772, Smeth établit que l'air atmosphérique n'est connu que par quelques-uns de ses effets physiques, et qu'on ignore entièrement sa composition ; que, par conséquent, on s'est trompé jusqu'ici en affirmant qu'une substance est de l'air, simplement parce qu'elle a quelques propriétés apparentes communes avec lui.

Smeth insiste particulièrement sur les différences qui existent entre le gaz qui se dégage des effervescences ou des fermentations et l'air atmosphérique : 1° L'air atmosphérique ne rend pas les alcalis caustiques effervescents et cristallisables, tandis que le gaz qui se dégage des effervescences et des fermentations produit ce phénomène ; 2° l'air atmosphérique entretient la flamme et lui est nécessaire ; le gaz dont il s'agit l'éteint toujours ; 3° l'air atmosphérique est nécessaire à la vie des animaux, tandis que ce gaz est un poison pour eux, comme

le prouvent les accidents qui arrivent fréquemment au-dessus des cuviers ; 4° l'air atmosphérique favorise la putréfaction ; celle-ci est retardée, corrigée, ou même arrêtée par le gaz des effervescences ou des fermentations.

Smeth en conclut que le gaz qui se dégage des effervescences et des fermentations a été nommé improprement *air fixe*, et qu'il n'a aucun vrai rapport avec l'air ; c'est le *gaz sylvestre* de Van-Helmont, l'*air factice* de Boyle; c'est à lui qu'on doit attribuer les effets funestes de la Grotte du-Chien et de quelques autres souterrains.

Mais, entraîné dans cette voie, Smeth va ensuite beaucoup trop loin ; il prétend que ce gaz varie avec les matières qui lui donnent naissance, qu'il n'existe pas tout formé dans ces matières, que c'est un miasme, etc. Il distingue alors le gaz de la vinification, le gaz de l'acétification, le gaz salin ou des effervescences, le gaz septique, etc.

Cependant Smeth n'était pas partisan des idées de Black ; il veut prouver que si les alcalis caustiques ne font pas effervescences avec les acides, ce n'est pas au défaut d'air ou de fluide élastique qu'on doit attribuer ce phénomène. « M. Black et les partisans de l'air fixe prétendent, dit il, que les alcalis caustiques ne font plus d'effervescence avec les acides, parce que la chaux, qui est très avide d'air fixe, les a dépouillés de celui qu'ils contenaient, si ce principe était vrai, il s'en suivrait nécessairement deux choses : 1° que les alcalis caustiques devraient manquer entièrement de la matière propre à l'effervescence ou à l'ébullition ; 2° qu'en leur rendant une quantité suffisante d'air, ils devraient recouvrer sur-le-champ la propriété de faire effervescence ; or, l'expérience démontre que ces deux conséquences du système de M. Black sont également fausses. » Et, afin de prouver ce qu'il avance, il entreprend quelques expériences à l'aide de la machine pneumatique ; ainsi, il expose sous la cloche de cet appareil de la lessive des savonniers, et remarque qu'à un certain moment il se forme de grosses bulles qui viennent crever à la surface du liquide ; il répète la même expérience avec les alcalis ordinaires (carbonates alcalins), et constate qu'ils ne laissent échapper aucune bulle. Il en conclut que les alcalis caustiques ont plus de disposition à l'ébullition que les alcalis ordinaires. On voit que Smeth confond l'ébullition avec l'effervescence.

Il croit que la doctrine de l'air fixe n'est appuyée que sur des fondements incertains et débiles ; que, de la manière dont elle est présentée par ses partisans, elle ne peut soutenir un examen sérieux, et qu'elle ne sera que l'opinion du moment.

Perfectionnement des appareils. — Avant d'entreprendre l'analyse des travaux de Priestley, il nous semble nécessaire de résumer les quelques perfectionnements apportés aux appareils servant à recueillir ou à manipuler les gaz.

Les chimistes du XVIIIe siècle étaient souvent incommodés, dans leurs expériences, par les gaz qui se dégageaient pendant les distillations, les effervescences, les fermentations, etc. ; ils évitaient les dangers de rupture de leurs appareils soit en multipliant le nombre des vaisseaux, soit en augmentant leur volume ou en donnant une issue plus ou moins facile à ces gaz ou à ces va-

peurs par le perçage d'ouvertures. Un des moyens les plus fréquemment usités consistait à pratiquer une petite ouverture dans les ballons, ou à la partie opposée à leur col, ou dans une portion de leur ventre tenant le milieu entre le col et le pôle opposé du ballon, en supposant l'axe passant par le milieu de ce col. Le perçage de cette ouverture, considéré comme une des opérations absolument indispensables, était enseigné avec soin dans tous les laboratoires de chimie. Chaque chimiste avait sa méthode et son faire particulier pour opérer cette ouverture de deux à trois ou quatre lignes de diamètre au plus, bien rond, adouci sur les bords, sans briser, ni fêler, ni étoiler les ballons. Ordinairement, on choisissait une bulle ou un défaut d'épaisseur, que l'on entamait avec un fragment de pierre à fusil aigu, soit en frappant à petits coups, soit en promenant la pierre à la surface du verre, et en l'appuyant en même temps avec beaucoup de précaution. Quelques chimistes se servaient d'une pointe de diamant monté sur un morceau de fer ou de cuivre, et placé à l'extrémité d'un petit manche ; ils égrisaient le verre, et, lorsqu'il était entièrement perforé, à l'aide d'une *queue de rat*, ils agrandissaient peu à peu l'ouverture et l'arrondissaient. D'autres plaçaient le ballon sur leurs genoux munis d'un linge, frappaient l'endroit choisi avec l'extrémité aigue d'un poinçon dur et très fin, qu'ils soutenaient en l'air avec adresse de la main gauche et qu'ils frappaient de la main droite avec un petit marteau ; à chaque coup de marteau, il fallait rapidement et légèrement soulever le poinçon, et ne jamais le laisser s'asseoir, ni se reposer sur le ballon. L'ouverture pratiquée, on l'agrandissait à la lime. Rouelle, dans son cours de chimie du Jardin des Plantes, ne manquait jamais, dans ses premières leçons, de décrire minutieusement l'art de percer les ballons, et faisait l'expérience devant ses auditeurs. Cette opération n'était pas facile ; souvent, le ballon s'étoilait ou se brisait entre ses mains. On perfectionna le procédé de perçage en pratiquant l'ouverture à l'aide d'une pointe d'acier ou de diamant, animé d'un rapide mouvement de rotation au moyen d'un tour.

Lorsqu'on se servait de ces ballons perforés, on bouchait l'ouverture, au commencement de l'opération, avec du papier mâché ou tourné sur lui-même, avec un fausset en bois blanc, ou bien avec du lut gras ; on la débouchait au moment opportun, c'est-à-dire lorsque les vapeurs ou les gaz se dégageaient avec rapidité. Les fluides élastiques jaillissaient alors au dehors de l'appareil. Ce mode opératoire avait non seulement l'inconvénient de vicier l'air du laboratoire, mais encore de faire perdre un quantité plus ou moins grande du produit des opérations. « Nous pouvons apprécier actuellement, dit Fourcroy, sans craindre de nous tromper, l'influence fâcheuse que cette manière d'opérer a dû avoir et a eu effectivement sur la marche et sur les progrès de la science ; nous pouvons prouver facilement que, tant qu'on aurait continué d'opérer ainsi, la chimie serait restée dans la classe des pratiques inexactes pour le perfectionnement de beaucoup d'arts, et insuffisantes pour la création d'une théorie vraie et lumineuse. Rien ne s'oppose à ce que nous admettions comme la véritable naissance de la chimie philosophique, comme la base de la nouvelle doctrine chimique, la mémorable époque où les chimistes ont commencé à bannir les tubulures de leurs appareils, à boucher les issues par lesquelles une partie, souvent même la

plus abondante portion ou la plus intéressante à connaître des produits de leurs opérations, se dispersait ou se perdait dans l'air. Dès lors, cette source intarissable et trop féconde d'erreurs et d'incertitudes, a été fermée pour jamais ; et l'on peut croire qu'en aucun temps, si les connaisances ne se perdent point, si le flambeau des sciences n'est pas éteint par la barbarie, les hommes ne seront tentés de la rouvrir. »

Il faut donc regarder comme un très grand progrès toute amélioration apportée dans les appareils, ayant pour but la suppression de ces ouvertures.

Rouelle prenait un matras à long col, au ventre duquel il faisait adapter un second col élargi, disposé obliquement et montant vers le bec de la cornue ou de l'allonge qu'il était destiné à recevoir. Il plaçait ce récipient sur un chassis en cuivre jaune, de manière que son long col s'élevât perpendiculairement et que sa tubulure latérale oblique reçût le bec de la cornue ou de l'allonge auquel on le lutait. Cette disposition lui permettait de recueillir et d'arrêter les liquides condensables dans la panse du ballon, et de donner, par le col droit de ce vase, un écoulement facile au gaz qu'on recueillait et qu'on mesurait de la manière suivante. Le chassis, au centre duquel était disposé le ballon solidement maintenu par des parties de cuivre qui reposaient sur la voûte de sa panse, était formé de quatre tiges de cuivre droites, retenues par deux cercles horizontaux du même métal, plus larges que le ballon. A l'intérieur du cercle qui terminait le haut de ce chassis existait un bord saillant de trois lignes, sur lequel était posée une cloche en verre qui s'élevait à quelques lignes au-dessus de l'extrémité ouverte du col du ballon, de manière qu'elle recouvrait et renfermait entièrement le col de ce vaisseau. L'appareil, composé du chassis en cuivre, du récipient ou ballon qui y était adapté et de la cloche qui le surmontait, était placé dans une cuve à eau, de sorte qu'il y plongeait jusqu'à quelques pouces du bas de la cloche. Tout étant ainsi disposé, à l'aide d'un syphon passé sous la cloche à travers l'eau, ou quelquefois par une succion faite vers le haut de la cloche qui était trouée à sa voûte et près de son bouton, on élevait l'eau de la cuve, on plongeait cette cloche jusqu'à quelques lignes au-dessus de l'extrémité supérieure du col du ballon, et l'on marquait avec une petite bande de papier collé le lieu de cette élévation. On chauffait alors la cornue ; les produits liquides, condensés par l'eau froide du bain où plongeait le récipient, se rassemblaient dans ce vase, l'air ou les gaz arrivaient dans la cloche placée sur le ballon, faisaient baisser l'eau, et donnaient, par la capacité qu'ils remplissaient, le moyen de les mesurer. Dans le cas où l'opération exigeait une température élevée, Rouelle disposait une allonge entre la cornue et le ballon, afin d'éloigner le fourneau de l'appareil où il voulait recueillir les liquides et les gaz.

Macbride imagina en 1763, les deux bouteilles communiquant par un tube, dont nous avons déjà parlé.

A peu près vers cette époque, un chimiste anglais, Woulf, voulant faire passer dans l'eau les vapeurs ou les gaz qui se dégageaient par l'ouverture pratiquée dans les parois du ballon, adapta à ces issues des tubes en verre recourbés, plongeant par l'une de leurs extrémités dans des bouteilles pleines d'eau ; il disposa ensuite les bouteilles de façon à les faire communiquer les unes avec les autres,

au moyen de tubes semblables. L'appareil primitif consistait en un alambic de verre d'une seule pièce, dont le bec était reçu dans la tubulure supérieure d'un second alambic et plongeait par son extrémité dans l'eau dont ce second alambic était à moitié rempli. En plaçant ainsi ces appareils successivement plus bas et par étages, il pouvait faire communiquer ensemble jusqu'à trois ou quatre de ces alambics. Cet appareil ingénieux fut décrit pour la première fois par Bucquet dans le second volume de son *Introduction à l'étude des corps naturels du règne végétal*, publié en 1775. Bucquet dit avoir entendu décrire cet appareil dans les leçons de Roux, à l'École de Médecine de Paris, à l'occasion de la préparation de l'*éther nitreux*. Cet appareil, qui offrait de l'espace aux vapeurs abondantes qui se produisent dans cette préparation, ne présentait pas une sécurité absolue. « Quoiqu'on annonçât que cette préparation pouvait être faite sans danger, j'ai vu, dit Fourcroy, deux fois sauter cet appareil en l'air avec un fracas épouvantable, une fois au cours de Roux, une autre fois à celui de Bucquet. Je me rappelle même à cette occasion que l'explosion qui eut lieu au premier de ces cours, dans l'amphithéâtre des Écoles de Médecine, rue de la Bucherie (je crois en 1773), fut telle que le chapiteau enlevé jusqu'au haut du dôme de cet amphithéâtre fut brisé en mille pièces et retomba en très petits fragments. »

Bucquet annonça qu'on pouvait, à défaut d'alambics, employer de grands flacons à moitié plein d'eau, et les faire communiquer entre eux et avec le ballon par le moyen de tubes recourbés, « comme cela se pratique dans la distillation des acides nitreux et marins à la manière du même M. Woulf ». On reconnaît, dans cette dernière description, l'appareil de Woulf tel qu'il est employé aujourd'hui dans les laboratoires.

Priestley (1733-1804). — Priestley entreprit de répéter les expériences de Boyle, de Hales, de Black, de Macbride, de Cavendish, de Brownrigg et de Lane, et arriva ainsi promptement à accumuler un nombre considérable de découvertes et de faits importants. Il commença d'abord par perfectionner les appareils destinés à recueillir les gaz.

« Pour les expériences, dit-il, dans lesquelles l'air peut être renfermé par l'eau, je me servais, au commencement, d'une auge oblongue faite de terre à potier (comme *a*, fig. 1) (fig. 7) d'environ 8 pouces de profondeur, à un bout de laquelle je mettais de petites pierres plates *bb*, jusqu'à environ un pouce ou un demi-pouce au-dessous du niveau de l'eau, en en employant plus ou moins suivant la quantité d'eau contenue dans l'auge. Mais j'ai trouvé plus commode depuis de me servir d'une grande auge en bois, de la même forme, ayant 11 pouces de profondeur, deux pieds de longueur et un pied et demi de largeur, avec une tablette plus basse que le bord d'environ un pouce, au lieu des pierres plates. Cette auge étant plus grande que la première, je n'ai pas besoin de pourvoir aux différentes hauteurs de l'eau, le volume d'une jarre ou deux n'y faisant pas une aussi grande différence qu'auparavant.

« Je garde ordinairement les différentes espèces d'air dans des jarres cylindriques *cc* (fig. 1) d'environ dix pouces de hauteur, et deux pouces et demi de

diamètre, telles que celles dont je me suis servi pour les batteries électriques. Mais j'ai aussi des vaisseaux de formes et de grandeurs bien différentes, adaptés aux expériences particulières.

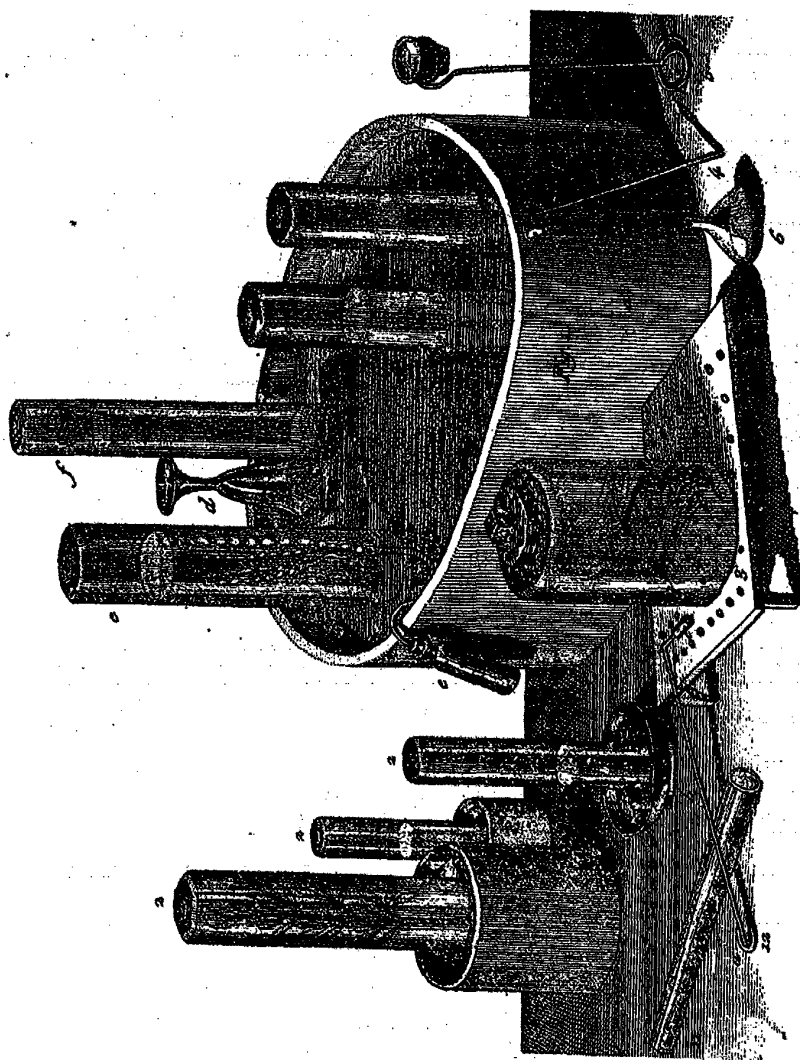


Fig. 7 (Extraite des *Expériences sur différentes espèces d'air* de Priestley).

« Lorsque je veux retirer des vaisseaux pleins d'air, de dessus la tablette de la grande auge, je prends des pots ou des plats de grandeurs différentes (fig. 2), selon le temps que je veux garder l'air ; je les plonge dans l'eau, et je fais glisser les jarres dessus, après quoi on peut les retirer ensemble et les placer par-

tout où il sera le plus commode. Lorsqu'il n'est question que de transporter une jarre d'air d'un endroit dans un autre, où elle ne doit rester que peu de jours, je me sers de soucoupes ordinaires, qui contiennent assez d'eau pour ce temps, à moins que l'air ne soit dans un état de diminution continuelle, au moyen de quelque procédé qui agisse dans lui.

« Quand je veux éprouver si un animal vivra dans une espèce d'air, je mets d'abord l'air dans un petit vaisseau précisément assez large pour que l'animal puisse s'y étendre. Et comme je me sers communément des souris pour cet effet, j'ai trouvé très commode de faire usage d'un grand verre *d* (fig. 1), qui contient deux à trois mesures d'air. Une souris peut vivre 20 à 30 minutes dans ce vaisseau.....

« On peut mettre une plante, ou toute autre chose, dans un vaisseau rempli d'air, de la même manière qu'on y met une souris, c'est-à-dire en la faisant passer à travers l'eau, et, si la plante est de nature à végéter dans l'eau seule, on n'aura pas besoin de la mettre dans un pot rempli de terre, ce qui est indispensable pour les autres plantes.

« Il peut paraître difficile à première vue de déboucher dans une jarre d'air quelconque, une fiole contenant telle substance solide ou liquide, à laquelle il ne faut pas qu'il se mêle d'eau ; c'est une opération à laquelle j'ai eu quelquefois recours ; mais je l'exécute aisément au moyen d'un bouchon conique, traversé par un gros fil d'archal (comme dans la fig. 4) ; moyennant cette forme, il bouchera suffisamment quelque fiole que ce soit ; et en tenant la fiole d'une main, et le fil d'archal de l'autre, je puis facilement introduire la fiole à travers l'eau dans la jarre, qui doit être soulevée par un assistant, ou soutenue par des cordes, de manière que son orifice soit toujours au-dessous du niveau de l'eau dans l'auge. Lorsque la fiole est ainsi introduite dans la jarre, je puis aisément ôter le bouchon et le remettre ensuite, si je veux, pour la retirer de la même manière.

« Lorsqu'on a quelque chose à soutenir à une hauteur considérable dans une jarre, comme un pot de faïence, etc., il est commode d'avoir des supports de fil d'archal, tels qu'ils sont représentés dans la fig. 5. Ils ont cet avantage sur tous les autres, qu'ils n'occupent que peu de place, et qu'ils peuvent se plier à la forme et à la hauteur qu'on souhaite.

« Si j'ai besoin de faire passer de l'air d'un vaisseau à large ouverture dans un autre dont l'orifice soit très étroit, je suis obligé de me servir d'un entonnoir (fig. 6), et par ce moyen l'opération est extrêmement facile, en remplissant d'eau le vaisseau dans lequel l'air doit passer, et le tenant ensuite d'une main renversé sous l'eau avec l'entonnoir placé dans son orifice, tandis que l'autre main est employée à verser l'air, qui, montant par l'entonnoir dans le vaisseau, fait descendre l'eau et prend sa place.

« Les entonnoirs de verre sont préférables, parce que l'air étant visible au travers, on peut en estimer plus facilement la quantité à l'œil. Il est bon d'avoir plusieurs de ces entonnoirs de différentes grandeurs.

« Pour tirer de l'air des substances solides par le moyen de la chaleur, je les mets quelquefois dans un canon de fusil, et, après avoir achevé de le remplir

avec du sable sec qui ait été bien rôti, en sorte qu'il ne puisse fournir de l'air, j'applique et je lute, à l'extrémité ouverte du canon, un tuyau de pipe ou un petit tube de verre. Je place ensuite dans le feu le bout fermé du canon qui con-

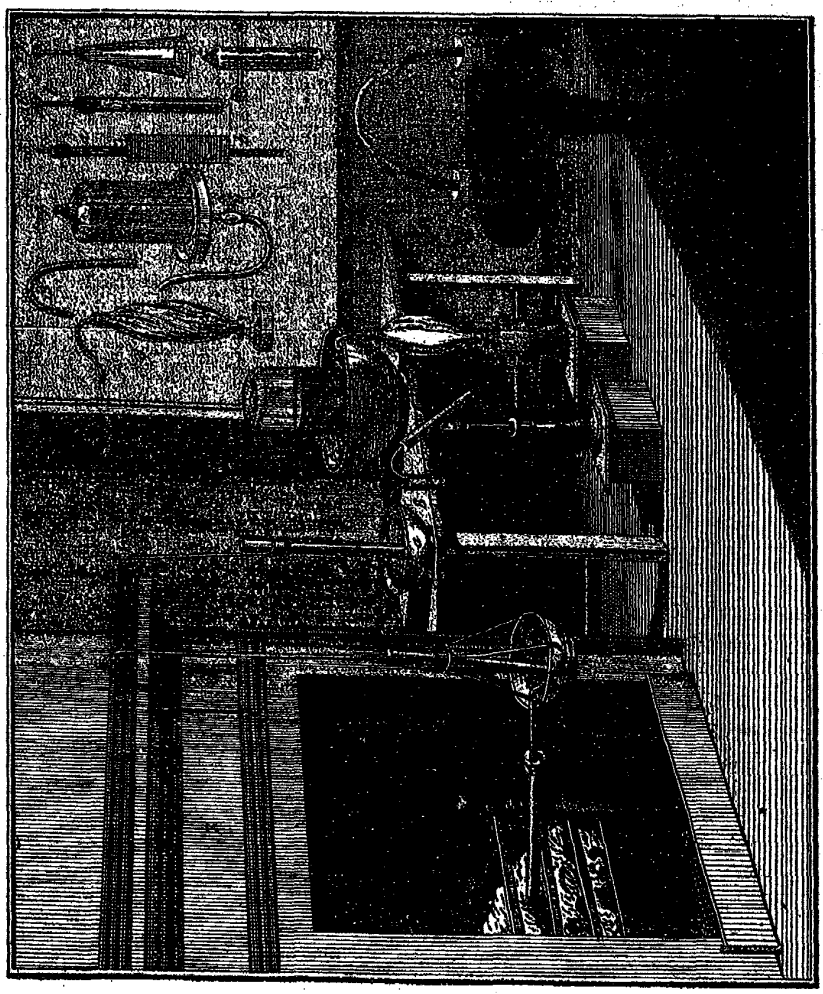


Fig. 8 (Extraite des *Expériences sur différentes espèces d'air*, de Priestley).

tient les matériaux ; et l'air produit sortant par le tube est reçu dans un vaisseau rempli de mercure, et dont l'orifice est plongé dans un bassin rempli de ce métal. Le tout est suspendu par dès fils de fer de la manière représentée dans la fig. 8. On peut se servir de tout autre fluide au lieu de mercure.

« Mais la méthode la plus exacte de tirer de l'air en quantité de substances, par le moyen de la chaleur, est de les mettre, si elles en sont susceptibles, dans des fioles remplies de mercure et dont l'orifice soit plongé dans ce métal, et de diriger ensuite sur ces substances le foyer d'un miroir ardent. Les fioles doivent avoir le fond arrondi et très mince, afin de n'être pas sujettes à se casser lorsqu'on y applique une chaleur assez subite.

« Si je veux tirer de l'air de quelque liquide, je remplis presque entièrement de ce liquide une fiole bouchée avec un bouchon percé, auquel j'ajuste un tuyau de verre recourbé *e* (fig. 1), que j'arrête avec du ciment. Je place ensuite la fiole dans une chaudière d'eau, que je mets à bouillir sur le feu. L'air, chassé de la liqueur contenue dans la fiole, sort par le tuyau, et est reçu dans le bassin de mercure (fig. 7). Au lieu de cet appareil, je me contente quelquefois, dans ces deux procédés, de lier au bout du tuyau une vessie vidée, qui puisse recevoir l'air nouvellement produit.

« Dans les expériences sur les espèces d'air qui sont promptement absorbées par l'eau, je me sers toujours du mercure, de la manière représentée par la fig. 8, dans laquelle *a* est le bassin de mercure; *b* un vaisseau plein de mercure, et dont l'orifice est plongé dans le mercure du bassin; *c* une fiole contenant les ingrédients qui doivent fournir l'air, et *d* un petit récipient, ou vaisseau de verre, destiné à recevoir et à intercepter toute liqueur qui peut s'être dégagée avec l'air, lequel doit être transmis exempt de toute humidité dans le vaisseau *b*.

« S'il n'y a point d'humidité à craindre, je me sers seulement d'un tube de verre, sans aucun récipient, de la manière représentée en *e* (fig. 1). Pour renverser le vaisseau *b* dans le bassin, je le remplis de mercure, j'en couvre ensuite exactement l'orifice avec un morceau de cuir souple; après quoi je peux le tourner sens dessus-dessous, sans aucun risque d'admettre de l'air, et je retire le cuir lorsqu'il est plongé dans le mercure.

« Pour produire de l'air par la dissolution des métaux ou par tout autre procédé analogue, je mets les matériaux dans une fiole préparée de la manière représentée en *e* (fig. 1); je place le bout du tuyau de verre dans l'orifice du vaisseau dans lequel je veux faire passer l'air. Si la chaleur est nécessaire à l'opération, je puis aisément appliquer une chandelle allumée, ou un fourgon de fer rouge brûlant, à la fiole, pendant qu'elle est suspendue dans cette position.

« Lorsque j'ai besoin de transvaser l'air, d'une jarre placée dans la cuve à eau, dans un vaisseau placé dans la cuve à mercure, ou situé de toute autre manière, je fais usage de l'invention représentée fig. 9, qui consiste en une vessie garnie à un bout d'un petit tube de verre courbé, et à l'autre d'un bouchon, percé de manière à ne recevoir précisément que le tuyau d'un entonnoir. Lorsque l'entonnoir est bien enfoncé dans le bouchon, et que l'air commun a été soigneusement exprimé de cette vessie, on peut la remplir d'air quelconque, aussi facilement qu'une jarre de verre. Si l'on fait ensuite, avec une ficelle, une ligature au-dessus du bouchon dans lequel l'entonnoir est inséré, et qu'on ferme l'orifice du tuyau de l'autre bout en pressant la vessie contre, on peut la

transporter où l'on veut; et si le tuyau est bien essuyé, l'air peut être transmis tout à fait exempt d'humidité, à travers un volume de mercure ou de tout autre fluide. Un peu de pratique rend cette manœuvre utile parfaitement exacte et facile.

« Pour imprégner les fluides de quelque espèce d'air, l'eau, par exemple, d'air fixe, je remplis du fluide une fiole plus ou moins grande, selon l'exigence (comme *a*, fig. 10), et la renversant ensuite je la place, l'orifice en bas, dans un bassin *b* contenant une quantité du même fluide; et ayant rempli la vessie (fig. 9), de l'air, j'en fais entrer, en la pressant, autant que je juge à propos dans la fiole, de la manière décrite ci-dessus; pour accélérer l'imprégnation, je secoue avec ma main la fiole ainsi renversée, aussi longtemps que je le juge nécessaire.

. . . . . .

« Pour retirer l'air d'un vaisseau renversé dans l'eau, et élever l'eau par ce moyen à la hauteur qu'on juge à propos, il est très commode de se servir d'un siphon de verre, dont on met une branche dans le vaisseau, et l'on tire l'air par l'autre bout avec la bouche. Si l'air était d'une qualité nuisible, il faudrait adapter une pompe au siphon. »

On voit que les procédés, dont se servait Priestley pour recueillir et manipuler les gaz, diffèrent peu de ceux qui sont employés aujourd'hui. En outre, c'est Priestley qui, le premier, fit usage de la cuve à mercure; ce procédé lui permit d'étudier les gaz solubles dans l'eau, qu'on ne connaissait pas avant lui.

Priestley publia ses *Observations des différentes espèces d'air*, à la fin de l'année 1771; cet ouvrage fut connu quelques mois après dans toute l'Europe. Il en parut, à Londres, en 1774, une seconde édition très augmentée, qui fut traduite en français par Gibelin, en 1777.

Le traité de Priestley est divisé en dix chapitres. Le premier traite de l'*air fixe;* ce fluide, qui se développe par la fermentation de l'orge germé délayé dans l'eau, se trouve en abondance au-dessus de la cuve des brasseurs. Le voisinage d'une brasserie fournit à Priestley l'occasion d'y faire commodément ses expériences. Il en trouva constamment au-dessus de la cuve une couche d'environ neuf pouces; il constata qu'il est plus lourd que l'air, et qu'on peut le transporter dans un bocal ouvert d'un lieu à un autre. Une chandelle, un charbon allumé s'y éteignent instantanément. De l'eau placée dans un vase plongeant dans cette couche se sature de gaz; on accélère cette dissolution en transvasant l'eau d'un bocal dans un autre, au milieu de la couche d'air fixe. L'eau chargée de ce gaz dissout la craie, le fer, et rougit la teinture de tournesol; elle perd son gaz dans le vide, par la congélation ou sous l'influence de la chaleur. Ce gaz est un poison qui fait périr rapidement les animaux et les végétaux. Priestley constata l'identité de ce gaz avec celui qui se dégage de la craie traitée par les acides ou par le feu.

Le second chapitre a pour objet l'étude de l'*air dans lequel on a fait brûler des chandelles ou du soufre.* Priestley remarqua que, lorsqu'on fait brûler des chandelles ou du soufre dans de l'air enfermé sous une cloche de verre, le volume de cet air diminue d'un quinzième ou d'un seizième. Cette diminution n'est, sui-

vant lui, que le tiers de celle que l'on peut obtenir par la respiration des animaux, la putréfaction des matières animales et végétales, la calcination des métaux, et par un mélange de soufre et de limaille de fer. L'air dans lequel on a fait brûler des chandelles, de l'esprit-de-vin, de l'éther ou toute autre substance, à l'exception du soufre, précipite l'eau de chaux.

Hales attribuait la diminution du volume de l'air, dans ces circonstances, à la perte de son élasticité ; Priestley, croyant pouvoir assurer que le fluide élastique qui reste sous la cloche après ces expériences est plus léger que l'air, en conclut que c'est la partie la plus pesante de l'air qui se précipite.

Le troisième chapitre traite de l'*air inflammable*. Priestley obtenait ce gaz, comme Cavendish l'avait indiqué dès 1766, en traitant le fer ou le zinc par l'acide sulfurique ; il le recueillait dans des vessies ou sous des cloches. Il constata que ce gaz traversait facilement les vessies et le liège, et qu'on était obligé, pour le conserver, de le renfermer dans des vases en verre renversés, dont le col plongeait dans un vaisseau rempli d'eau.

Il préparait aussi l'air inflammable en distillant du charbon de terre ou des substances animales et végétales dans un canon de fusil, à l'extrémité duquel il plaçait un tuyau de pipe communiquant avec une vessie. Il ne fait aucune différence entre le gaz inflammable obtenu par l'action de l'acide sulfurique sur le fer ou le zinc, et celui qui se dégage lors de la distillation du charbon de terre ou des matières végétales et animales.

Dans le quatrième chapitre, Priestley examine l'*air corrompu et infecté par la respiration des animaux*. L'air qui a servi quelque temps à cette fonction n'est plus capable d'entretenir la vie. Lorsqu'un animal est mort dans cet air, si on y introduit un autre, il y périt sur le champ. Le volume de l'air diminue de un sixième ou un cinquième par la respiration ; l'air restant peut précipiter l'eau de chaux.

Il trouva que des plantes enfermées dans l'air corrompu par la respiration y végétaient et le rendaient de nouveau propre à la respiration.

« Lorsqu'on expose, dit-il, des jets de menthe dans de l'air corrompu assez récemment et assez fortement par la putréfaction pour transmettre sa puanteur à travers l'eau, ils meurent aussitôt et leurs feuilles deviennent noires ; mais s'ils ne meurent pas à l'instant, ils y poussent de la manière la plus surprenante. Je n'ai jamais vu, dans aucune circonstance, la végétation aussi vigoureuse que dans cette espèce d'air, qui est si funeste à la vie animale. Quoique ces plantes eussent été amoncelées dans des jarres remplies de cet air, chaque feuille était pleine de vie, de nouveaux jets avaient poussé en différentes directions, et avaient crû beaucoup plus rapidement que d'autres plantes pareilles qui croissaient dans l'air commun, à la même exposition.

« Cette observation me conduisit à conclure que les plantes, bien loin d'affecter l'air de la même manière que la respiration animale, produisaient des effets contraires et tendaient à conserver l'atmosphère douce et salubre, lorsqu'elle est devenue nuisible en conséquence de la vie et de la respiration des animaux, ou de leur mort et de leur putréfaction.

« Pour m'en assurer, je pris une quantité d'air rendu entièrement nuisible par

des souris qui y avaient respiré et péri ; je le divisai en deux portions. J'en mis une dans une fiole plongée dans l'eau, et je mis un rejeton de menthe dans l'autre (qui était contenue dans une jarre de verre plongée aussi dans l'eau) ; c'était vers le commencement du mois d'août 1771 ; et, après huit ou dix jours, je trouvai qu'une souris vécut parfaitement bien dans la portion d'air dans laquelle le jet de menthe avait poussé, mais qu'elle mourut au moment qu'elle fut mise dans l'autre portion de la même quantité primitive d'air, que j'avais gardée dans la même exposition, mais sans y mettre de plantes à végéter.

« Ces preuves d'un rétablissement partiel de l'air par des plantes en végétation, quoique dans un emprisonnement qui est contre nature, servent à rendre très probable que le tort que font continuellement à l'atmosphère la respiration d'un si grand nombre d'animaux et la putréfaction de tant de masses de matière végétale et animale, est réparé, du moins en partie, par la création végétale ; et nonobstant la masse prodigieuse d'air qui est journellement corrompue par les causes dont je viens de parler, si l'on considère la profusion immense de végétaux qui croissent sur la surface de la terre, dans les lieux convenables à leur nature, et qui, par conséquent, exercent en pleine liberté tous leurs pouvoirs, tant inhalants qu'exhalants, on ne peut s'empêcher de convenir que tout est compensé, et que le remède est proportionné au mal. »

Priestley traite, dans le chapitre cinquième, de l'*air dans lequel on a mis un mélange de soufre et de limaille de fer*. Hales avait déjà montré que ce mélange humecté d'eau faisait diminuer le volume de l'air dans lequel on le plaçait. Priestley constata que cette diminution était de un quart ou un cinquième. L'air ainsi diminué est plus léger que l'air commun, mais ne précipite pas l'eau de chaux ; en outre, il est très nuisible pour les animaux.

Le chapitre sixième est consacré à l'exposition des propriétés de l'*air nitreux*. Priestley désigne sous ce nom le fluide élastique qui se dégage lorsque l'on traite le fer, le cuivre, le laiton, l'étain, l'argent, le mercure, le nickel par l'acide nitreux (acide nitrique), ou l'or et l'antimoine par l'eau régale. Hales avait déjà signalé ce gaz, mais il l'avait pris pour de l'air ordinaire tenant en dissolution de l'*esprit de nitre*. Priestley constata la transformation de l'air nitreux, au contact de l'air, en vapeur d'un rouge orangé foncé, suivie d'une diminution considérable de volume. Ce gaz ne rougit pas lorsqu'on le mêle avec l'*air fixe* ou avec de l'air diminué de volume (privé d'oxygène) par un procédé quelconque. L'air diminué de volume par un mélange de soufre et de limaille de fer n'est plus susceptible d'être diminué davantage par l'air nitreux. Le gaz nitreux fait périr rapidement les plantes qu'on y enferme ; il est plus antiseptique que l'air fixe.

Priestley propose l'emploi de l'air nitreux pour reconnaître la pureté de l'air :

« Il est singulièrement remarquable, dit-il, que cette effervescence et cette diminution occasionnées par le mélange de l'air nitreux, soient particulières à l'air commun ou air propre à la respiration ; et autant que j'en puis juger, d'après un grand nombre d'observations, ces effets sont proportionnés, sinon exactement, du moins à bien peu de chose près, à son degré de bonté pour cet usage ; de manière qu'on peut juger de la salubrité de l'air, par ce moyen, avec

beaucoup plus d'exactitude qu'en le faisant respirer par des souris ou par tout autre animal.....

« Il est à remarquer aussi que quelle que soit la cause qui ait rendu l'air incapable d'être respiré, la même épreuve est également applicable. Ainsi, il n'y a pas la moindre effervescence entre l'air nitreux et l'air fixe, ou l'air inflammable, ou toute autre espèce d'air diminué ; et comme la diminution s'étend depuis zéro jusqu'à plus d'un tiers du volume d'une quantité d'air, nous possédons par ce moyen une *échelle* prodigieusement étendue, par laquelle nous pouvons distinguer de très petits degrés de différence dans la bonté de l'air.

« Je n'ai pas fait grande attention à cet avantage, ne m'étant servi de cette pierre de touche que pour de grandes différences. Cependant, si je ne me suis trompé, j'ai trouvé une différence réelle entre l'air de mon laboratoire, après que plusieurs personnes y avaient passé quelque temps avec moi, et l'air du dehors de la maison. Il m'a paru aussi que de l'air qu'on m'avait envoyé du voisinage d'Yorck, dans une fiole, n'était pas aussi bon que celui des environs de Leeds, c'est-à-dire qu'il ne fut pas tant diminué par un égal mélange d'air nitreux, toutes choses aussi égales d'ailleurs qu'elles pouvaient l'être. »

Priestley, dans le chapitre septième, étudie l'*air infecté par la vapeur de charbon de bois*. Il répéta l'expérience de Cavendish, qui consiste à faire passer de l'air à travers un tube en fer contenant du charbon de bois en poudre et porté au rouge ; il constata, comme Cavendish, que l'air subit ainsi une diminution de un dixième de son volume, et se convertit en partie en *air fixe*. L'air dans lequel on a fait brûler du charbon éteint une chandelle allumée, tue les animaux, précipite l'eau de chaux, ne rougit pas l'*air nitreux*, ne diminue plus par aucune combustion, ni par aucun mélange.

Dans le chapitre huitième, qui est la suite du précédent, Priestley s'occupe de *l'effet que produisent sur l'air la calcination des métaux et les émanations de la peinture à l'huile avec la céruse*. Du plomb et de l'étain placés dans un volume déterminé d'air et exposés au foyer d'une lentille font diminuer ce volume de un quart, le résidu ne rougit plus l'*air nitreux*, et est devenu dangereux pour les animaux. Sur le mercure l'air ne diminue que de un cinquième de son volume. Il attribue tous ces effets au *phlogistique* qui se dégage des charbons et des métaux, se combine avec l'air et en diminue le volume. Il attribue aussi les effets funestes de la peinture à l'huile nouvellement faite avec le blanc de plomb à la même cause, c'est-à-dire à la diminution du volume de l'air ; le résidu ressemblant en tout à l'air dans lequel on a calciné des métaux.

Priestley, dans le chapitre neuvième, confirme une des expériences de Cavendish sur le gaz qui se dégage lorsqu'on traite du cuivre par l'*esprit de sel* (acide chlorhydrique) : il recevait le gaz, qui se dégage pendant cette opération, sous un verre plein de mercure et renversé dans une terrine contenant également du mercure. Il obtenait ainsi un mélange d'air inflammable et des vapeurs d'esprit de sel.

Enfin, dans le chapitre dixième, il expose différentes observations qu'il n'avait pu ranger dans les chapitres précédents. Ce chapitre ne contient rien de bien remarquable.

Tel est en résumé l'ouvrage de Pristley paru à Londres en 1772 ; dans la seconde édition très augmentée publiée de 1774 à 1777, les premières *observations* du chimiste anglais forment seulement la première partie du tome I.

En novembre 1773, la Société Royale de Londres décerna à Priestley la palme académique ; à cette occasion, son président, le Dr Pringle, prononça un discours dans lequel il fit l'historique des recherches dues aux chimistes anglais sur les différentes espèces de gaz. Nous ne reviendrons pas sur l'exposé des travaux de Boyle, de Hales, de Cavendish, etc., mais nous donnerons la partie de son discours qui a rapport à la purification de l'air par les végétaux.

« C'est en plongeant, dit le Dr Pringle, un jet de menthe sous un récipient que le Dr Priestley s'est élevé à cette connaissance de l'un des moyens employés par la nature pour la purification de l'air ; il a vu cette plante végéter pendant deux mois, et l'air qui lui avait servi n'éteignait pas une chandelle et ne tuait pas un animal. La même expérience fut répétée dans de l'air gâté par la flamme d'une chandelle, la menthe y végéta et restitua sa première propriété à cet air. Cet effet n'est pas dû à la vapeur aromatique de cette plante labiée ; les végétaux fétides ou acres le produisent de même ; il a surtout lieu avec ceux qui croissent promptement ; en sorte que c'est la végétation elle-même, l'accroissement des plantes, un des plus beaux spectacles pour les animaux, qui corrige l'atmosphère sans cesse altérée et infectée par ces derniers ; c'est elle qui entretient dans l'air qui enveloppe le globe l'équilibre de salubrité et de pureté nécessaire pour la vie des animaux, et qui paraît n'avoir point changé depuis que les hommes occupés d'observer la nature ont étudié et décrit son histoire.

« Les eaux en grande masse et agitées d'un mouvement plus ou moins grand contribuent en même temps que les plantes à rétablir l'air gâté par la combustion, la respiration et la putréfaction ; aussi les mers, les lacs, les rivières, qui couvrent une si grande partie du globe sont encore, suivant les expériences de Priestley, un des grands instruments dont se sert la nature pour entretenir la pureté et la salubrité de l'air.

« Ainsi, toutes les plantes, depuis le chêne jusqu'aux mousses, depuis le blé et la rose jusqu'au *solanum* et au *stramonium*, toutes les eaux, depuis les vastes bassins des mers jusqu'au ruisseau qui serpente dans les plaines, travaillent sans cesse pour l'entretien de la vie de l'homme et des animaux, leur préparent un air salubre à mesure qu'ils en infectent une partie ; et pour mieux voir encore les relations que la nature entretient entre ces deux classes d'êtres vivants dont elle a semé la surface du globe, tandis que les animaux versent dans l'air une partie de leur propre substance qui le gâte pour eux et qui le rend propre à servir à la vie des végétaux, ceux-ci restituent à l'atmosphère la propriété que les animaux lui enlèvent, et il s'établit sans cesse entre eux une réciprocité d'action qui entretient perpétuellement l'équilibre entre les besoins des deux grandes classes d'êtres organiques qui font l'ornement du globe. Les vents, les courants d'air favorisent ces beaux phénomènes, en portant sur la surface des eaux la portion corrompue, en la frottant pour ainsi dire avec les eaux qu'ils agitent en même temps, en substituant sans cesse à cette portion gâtée une portion pure et alimentaire pour les animaux ; ainsi, les tempêtes et les ouragans

qui semblent être des fléaux destructeurs ne sont que des instruments rapides d'équilibre dans l'air et de conservation pour les êtres qui le respirent ».

Bucquet. — Les expériences de Priestley n'étaient connues à Paris que d'un très petit nombre de savants ; aussi voit-on Bucquet, professeur de chimie à Paris, lire en avril 1773, à l'Académie des sciences, un mémoire, dans lequel il expose ses expériences personnelles pour déterminer si la nature de l'*air fixe* est la même que celle de l'air atmosphérique. Il constata que le gaz dégagé par l'action des différents acides sur les carbonates alcalins ou la craie était identique, qu'il possédait la propriété de précipiter l'eau de chaux, de rendre la chaux effervescente, de donner aux alcalis la faculté de cristalliser.

Baumé. — En 1773, Baumé chercha à renverser toutes les connaissances acquises si péniblement sur la nature des différents gaz ; pour lui, il n'y a qu'une seule espèce d'air, qui entre dans une infinité de combinaisons, mais qui recouvre toutes ses propriétés lorsqu'il en sort. Voici les conclusions de son appendice sur l'*air fixe* imprimé à la fin du IIIe volume de sa *Chimie expérimentale et raisonnée* : 1° Ce que l'on nomme *air fixe* est improprement ainsi nommé ; le nom d'*air dégagé* ou d'*air élastique*, comme Hales l'a dit, lui convient mieux ; 2° L'air fixe n'est que de l'air ordinaire, mais chargé de substances étrangères qu'il tient en dissolution : air qu'on peut souvent purifier et ramener à l'état d'air pur, semblable à celui de l'atmosphère, en faisant passer cet air fixe au travers de différentes liqueurs propres à filtrer l'air, et à retenir les substances étrangères qui altèrent sa pureté ; 3° L'air fixe, suivant cette théorie, ne doit plus être examiné au point de vue sous lequel on l'a considéré jusqu'à présent, mais seulement relativement aux substances que l'air peut dissoudre, ou dont il peut se charger ; 4° Il y a une belle suite d'expériences à faire pour connaître quelles sont les substances qui peuvent se dissoudre dans l'air, et quelles peuvent être les propriétés de ces mêmes substances réduites dans cet état ; 5° Il en est de l'air comme de l'eau, ce sont deux éléments qui ont la propriété de dissoudre beaucoup de substances et de s'en saturer : l'un et l'autre de ces éléments acquièrent de nouvelles propriétés qui n'appartiennent ni à l'eau ni à l'air, mais seulement aux substances dont ils sont chargés, etc.

Comme son opinion n'était appuyée par aucune expérience contradictoire, elle n'eut aucun succès, et n'arrêta pas heureusement l'élan imprimé à la chimie des gaz par Hales, Cavendish, Priestley, etc.

Rouelle le jeune. — Vers la même époque, Rouelle fit des expériences sur l'eau de Seltz artificiel, qu'il préparait en dissolvant l'*air fixe* dans l'eau ; il fit voir que l'eau chargée d'air fixe dissout la *pierre d'aigle* (minerai de fer). « Je ne suis pas, dit-il, le premier qui ait imaginé de dissoudre le fer pur dans l'eau à l'aide de l'air fixe. M. Priestley nous apprend que son ami, M. Lane, a mis de la limaille de fer dans cette eau mixte et qu'il a fait une eau chalybée ou ferrée, forte et agréable, semblable à quelques eaux naturelles qui tiennent le fer en dissolution, par le moyen de l'air fixe seulement, et sans aucun acide. Mais on

sent bien qu'on trouve très rarement le fer, dans le sein de la terre, uni à tout son phlogistique, et que la nature a rarement de la limaille de fer sous sa main. J'ai donc cru devoir diriger mes expériences sur une substance martiale plus connue ; et c'est pour cela que j'ai préféré les mines de fer du genre de la pierre d'aigle, qui sont très abondantes et qu'on trouve partout. »

Il annonça qu'un gaz inflammable, d'une odeur désagréable, dangereux à respirer, se dégageait lorsqu'on traitait le foie de soufre par un acide. Il remarqua très bien la différence qui existe entre le gaz en dissolution dans l'eau de Seltz et celui que renferment les eaux sulfureuses de Barèges, de Cauterets, etc. Le premier lui paraissait parfaitement semblable à l'air fixe obtenu par la méthode de Priestley, tandis que le second avait la plus grande analogie avec celui qui se dégage lorsqu'on traite le foie de soufre par un acide.

Lavoisier. — Dès que les expériences de Black et de Cavendish furent connues en France, Lavoisier se proposa de les répéter, de les varier et de les étendre. Il travaillait déjà depuis plusieurs années sur ce sujet, sans avoir rien publié, lorsque parut en Angleterre l'ouvrage de Priestley. Les amis de Lavoisier craignant qu'il ne fût prévenu sur beaucoup de points par le chimiste anglais, et qu'il perdît ainsi le fruit de ses travaux, le pressèrent de faire connaître ses recherches.

Lavoisier qui, en 1772, venait de constater l'augmentation de poids du soufre et du phosphore après leur combustion, avait pris la précaution de déposer un pli cacheté à l'Académie. « J'étais jeune, a-t-il dit plus tard, j'étais nouvellement entré dans la carrière des sciences ; j'étais avide de gloire, et je crus devoir prendre quelques précautions pour m'assurer la propriété de ma découverte. Il y avait, à cette époque, une correspondance habituelle entre les savants de France et ceux d'Angleterre ; il régnait, entre les deux nations, une sorte de rivalité, qui donnait de l'importance aux expériences nouvelles, et qui portait quelquefois les écrivains de l'une ou de l'autre nation à les contester à leur véritable auteur. Je crus donc devoir déposer, le 1er novembre 1772, l'écrit suivant, cacheté, entre les mains du secrétaire de l'Académie. Ce dépôt a été ouvert à la séance du 5 mai suivant, et mention en a été faite en tête de l'écrit. Il était conçu en ces termes :

« Il y a environ huit jours que j'ai découvert que le soufre, en brûlant, loin « de perdre de son poids, en acquérait au contraire ; c'est-à-dire que d'une li- « vre de soufre on pouvait retirer beaucoup plus d'une livre d'acide vitrioli- « que, abstraction faite de l'humidité de l'air ; il en est de même du phosphore : « cette augmentation de poids vient d'une quantité prodigieuse d'air qui se fixe « pendant la combustion et qui se combine avec les vapeurs.

« Cette découverte, que j'ai constatée par des expériences que je regarde « comme décisives, m'a fait penser que ce qui s'observait dans la combustion « du soufre et du phosphore pouvait bien avoir lieu à l'égard de tous les « corps qui acquièrent du poids par la combustion et la *calcination* ; et je me « suis persuadé que l'augmentation de poids des *chaux* métalliques tenait à la « même cause. L'expérience a complétement confirmé mes conjectures ; j'ai fait

« la réduction de la litharge dans des vaisseaux fermés, avec l'appareil de « Hales, et j'ai observé qu'il se dégageait, au moment du passage de la chaux « en métal, une quantité considérable d'air, et que cet air formait un volume « mille fois plus grand que la quantité de litharge employée. Cette découverte « me paraissant une des plus intéressantes de celles qui aient été faites depuis « Stahl, j'ai cru devoir m'en assurer la propriété, en faisant le présent dépôt « entre les mains du secrétaire de l'Académie, pour demeurer secret jusqu'au « moment où je publierai mes expériences.

« A Paris, ce 1er novembre 1772.

« Signé : LAVOISIER. »

Lavoisier présenta, en 1773, à l'Académie des Sciences, ses *Nouvelles recherches sur l'existence d'un fluide élastique fixé dans quelques substances, et sur les phénomènes qui résultent de son dégagement ou de sa fixation*. On ne saurait donner un meilleur résumé de ce travail, qu'en transcrivant le rapport des commissaires de l'Académie des Sciences, chargés de l'examiner.

« M. Lavoisier ne s'est pas contenté de raisonner simplement d'après les expériences déjà connues ; il a supposé en quelque sorte que le fluide élastique n'était que soupçonné, et il a entrepris d'en démontrer l'existence et les propriétés par une suite nombreuse d'expériences.

« Pour suivre ce plan de démonstration uniquement par voie d'expériences, M. Lavoisier s'est imposé la loi de reprendre la matière dès son principe, et de refaire par conséquent la plupart des expériences qui avaient déjà été publiées sur cet objet ; et il résulte de là que celles par lesquelles il a commencé, ne sont point neuves pour le fond ; mais indépendamment de l'utilité et même de la nécessité qu'il y a de bien constater des faits de l'importance de ceux-ci, M. Lavoisier les a mis en quelque sorte dans la classe des faits tout nouveaux, et se les est rendus propres par la précision et la scrupuleuse exactitude avec laquelle il en a constaté toutes les circonstances.

« Les expériences publiées par MM. Black, Jacquin, Priestley et autres, ajoutées à celles du célèbre Hales, avaient appris que les effervescences observées dans la dissolution des terres calcaires non calcinées, et des alcalis fixés non caustiques, lorsqu'on les combinait avec un acide quelconque, étaient dues au dégagement d'une quantité considérable d'un fluide élastique, qu'on a pris d'abord pour de l'air de l'atmosphère, peut-être chargé de quelques substances hétérogènes ; on savait encore que les propriétés des terres calcaires et des alcalis dépouillés de ce fluide par la calcination ou autrement, étaient très différentes de ce qu'elles étaient auparavant, et que ces substances se trouvaient alors privées particulièrement de celles de produire de l'effervescence avec les acides ; on savait enfin que le fluide, dégagé des effervescences dont il s'agit, pouvait se combiner avec l'eau, avec d'autres matières, et simplement se recombiner de nouveau avec les terres calcaires et les alcalis qui en avaient été dépouillés, et que les dernières substances reprenaient alors leurs premières propriétés, et en particulier celle de faire une grande effervescence avec tous les acides. Ces connaissances étaient assurément très importantes et très précieuses

pour la chimie, et méritaient d'autant plus d'être appuyées de toutes les preuves dont elles étaient susceptibles, qu'il y en avaient plusieurs qui étaient contestées. C'est cette vérification que M. Lavoisier a entreprise ; il ne s'est pas contenté de vérifier toutes les belles expériences qui nous les ont procurées ; il a fait cette vérification de la manière la plus propre à leur donner toute l'évidence et toute la certitude qu'on pouvait désirer. A l'aide de plusieurs instruments de physique, ingénieusement imaginés et perfectionnés, il est parvenu à déterminer la diminution de poids que souffrent les terres calcaires et les alcalis, privés de leur fluide élastique par leur combinaison avec un acide ; à mesurer et à peser la quantité de ce fluide ; enfin à reconnaître l'augmentation de poids qui arrivait à ces mêmes terres et alcalis, lorsqu'ils étaient rétablis dans leur premier état par leur réunion avec toute la quantité de fluide élastique qu'ils sont capables de reprendre ; et ce qu'il y a de plus satisfaisant dans les expériences de M. Lavoisier, c'est que ces diminutions et augmentations de poids se sont trouvées aussi justes et aussi correspondantes que puissent le permettre des expériences de physique faites avec toute l'exactitude dont elles sont susceptibles.

« Nous ne pouvons entrer ici dans le détail de ces expériences, parce qu'il serait impossible de les faire connaître sans transcrire l'ouvrage presque tout entier ; mais nous croyons devoir assurer à l'Académie, qui nous a chargé de les vérifier, que M. Lavoisier les a répétées presque toutes avec nous, et nous joignons à ce rapport la notice que nous en avons prise à mesure qu'elles se faisaient, signée et paraphée de nous ; on y verra, ainsi que dans l'ouvrage de M. Lavoisier, qu'il a soumis tous les résultats à la mesure, au calcul et à la balance, méthode rigoureuse, qui, heureusement pour l'avancement de la chimie, commence à devenir indispensable dans la pratique de cette science.

« Indépendamment des expériences déjà connues et publiées, dont l'ouvrage de M. Lavoisier contient la vérification avec toutes les circonstances que nous venons d'indiquer, ce même ouvrage en renferme beaucoup de neuves, et qui sont propres à l'auteur : il a soupçonné que le même fluide, qui par sa présence ou son absence changeait si considérablement les propriétés des terres et des alcalis, pouvait influer aussi sur les différents états des métaux et de leurs terres, et il s'est engagé sur ces objets dans une nouvelle suite d'expériences du même genre, c'est-à-dire faites avec la même exactitude que celles dont nous venons de parler : mais il annonce que la partie de ce travail qui concerne la cause de l'augmentation de poids des métaux par précipitation, n'est encore qu'ébauchée, quoique les expériences soient déjà très multipliées, et il se contente à cet égard d'exposer celles qui sont le plus essentiellement liées avec son objet principal, réservant les autres pour un mémoire particulier.

« Les expériences portent M. Lavoisier à croire que le fluide élastique se joint aux terres des métaux dans leurs dissolutions, précipitations et calcinations, et que c'est à son union qu'est dû l'état particulier des précipités et chaux métalliques, et surtout l'augmentation de leur poids.

« Les dissolutions du mercure et du fer dans l'acide nitreux ; la comparaison des poids des précipités de ces deux métaux, faits par la craie ou par la chaux, s'accordent assez bien avec cette nouvelle idée.

« On sait que dans le moment où se fait la révivification de la chaux d'un métal, lorsqu'on le fond avec de la poudre de charbon, il y a un gonflement et une véritable effervescence, assez considérable même, pour obliger à modérer beaucoup le feu dans l'instant de cette réduction : M. Lavoisier a fait cette opération dans des vaisseaux clos, et dans un appareil propre à retenir et à mesurer la quantité de fluide élastique qui se dégageait ; il l'a trouvée très considérable, et à peu près correspondante à la diminution du poids du métal réduit.

« Les calcinations qu'il a faites du plomb, de l'étain et de l'alliage de ces deux métaux, au foyer du grand verre ardent, sous des récipients plongés dans de l'eau ou du mercure, et disposés de manière à pouvoir mesurer la quantité d'air absorbé dans ces expériences, lui ont fait connaître qu'il y a, en effet, une diminution d'air sous le récipient, et elle est assez proportionnée à la portion du métal qui a été calciné. Il en a été de même de l'espèce de calcination par la voie humide, qui transforme en rouille certains métaux, et le fer en particulier, que M. Lavoisier a choisi pour son expérience. Ces tentatives lui ont donné lieu d'observer qu'il se dégage un peu d'eau dans la réduction du minium, même par le charbon le plus exactement calciné ; que la calcination des métaux, sous des récipients clos, n'a lieu que jusqu'à un certain point, et s'arrête ensuite sans pouvoir se continuer, même à l'aide de la chaleur la plus violente et la plus soutenue, et plusieurs autres phénomènes singuliers, qui lui ont fait naître des idées neuves et hardies ; mais M. Lavoisier, loin de se livrer à des conjectures, se contente de les proposer, une seule fois en deux mots, avec toute la réserve qui caractérise les physiciens éclairés et judicieux.

« L'examen des propriétés des fluides élastiques dégagés, soit dans les effervescences des terres et des alcalis avec les acides, soit dans celles des réductions métalliques, et la comparaison des effets qu'elles sont capables de produire sur les corps embrasés, sur l'eau de chaux et sur les animaux, ont fourni à M. Lavoisier la matière de beaucoup d'expériences intéressantes ; il ne s'est pas contenté d'éprouver ces fluides tels qu'ils sortent immédiatement des premières opérations ; il les a filtrés en quelque sorte à travers différentes liqueurs, telles que l'eau distillée et l'eau de chaux, contenues dans plusieurs bouteilles, communiquant ensemble par des siphons, et placées à la suite l'une de l'autre. Ces fluides ainsi filtrés ont été soumis aux mêmes épreuves que ceux qui ne l'avaient pas été ; et il a résulté de tout ce travail, que le fluide élastique, dégagé par la réduction du minium, a exactement les mêmes propriétés que celui qui s'exhale pendant les effervescences de la combinaison des terres calcaires et des alcalis avec les acides ; qu'ils ont l'un et l'autre la propriété de précipiter l'eau de chaux, d'éteindre les corps allumés et de tuer les animaux en un instant. M. Lavoisier pense que ces fluides sont composés l'un et l'autre d'une partie susceptible de se combiner avec l'eau, avec la chaux et autres substances, et d'une autre partie beaucoup plus difficile à fixer, susceptible jusqu'à un certain point d'entretenir la vie des animaux, et qui paraît se rapprocher beaucoup par sa nature de l'air de l'atmosphère ; que cette portion d'air commun est un peu plus considérable dans le fluide élastique, dégagé des réductions métalliques, que dans celui qui est dégagé de la craie ; que c'est dans la partie susceptible de se

combiner, que réside la propriété nuisible de ce même fluide, puisque M. Lavoisier a observé qu'il fait périr les animaux, d'autant moins promptement qu'il en a été dépouillé davantage ; enfin que rien ne met encore en état de décider si la partie combinable du fluide élastique des effervescences et des réductions est une substance essentiellement différente de l'air, ou si c'est l'air même auquel il a été ajouté, ou dont il a été retranché quelque chose, et que la prudence exige de suspendre encore son jugement sur cet article.

« Après toutes ces recherches, M. Lavoisier a voulu répéter les expériences de MM. Priestley, Cavendish et Rouelle, sur les propriétés et la vertu dissolvante de l'eau imprégnée de fluide élastique, dégagé des effervescences ; il y a joint l'examen de celles de l'eau, imprégnée du fluide élastique des réductions métalliques ; il a fait avec ces deux eaux gazeuses, les dissolutions de terre calcaire qui lui ont réussi comme aux physiciens que nous venons de nommer : ces eaux se sont aussi comportées de même avec la plupart des dissolutions métalliques, qu'elles ont plutôt éclaircies que précipitées ; enfin, elles ont donné une très légère teinte rougeâtre au sirop de violettes.

« Ces eaux gazeuses ont été ensuite saturées de craie, et elles ont présenté des effets fort différents ; elles ont très légèrement verdi le sirop de violettes, n'ont point précipité certaines dissolutions métalliques, en ont précipité d'autres plus ou moins promptement et abondamment, et enfin ont été précipitées elles-mêmes par les alcalis fixes et volatils, caustiques et non caustiques.

« L'ouvrage est terminé par des expériences sur la combustion du phosphore dans des vaisseaux clos. M. Lavoisier a bien constaté que, dans une grande quantité d'air non renouvelée, il ne peut brûler qu'une quantité limitée de phosphore, laquelle est d'environ six à sept grains sous un récipient contenant cent-neuf pouces cubes d'air ; que, par l'effet de cette combustion, il y a une diminution ou absorption d'environ un cinquième de cet air, et une augmentation correspondante dans le poids de l'acide phosphorique. Comme les acides et celui du phosphore en particulier sont très avides de l'humidité, et qu'il pouvait se faire que cette augmentation fût due à la partie aqueuse qu'on sait être toujours mêlée avec l'air ; que d'ailleurs on pouvait croire aussi que cette même partie aqueuse était nécessaire à l'entretien de la combustion, et que le phosphore cessait de brûler dès que l'air était expulsé ; M. Lavoisier a disposé son appareil de manière qu'il pouvait introduire dans le récipient de l'eau réduite en vapeur, dans le temps qu'il voulait de la combustion du phosphore ; et ayant fait cette épreuve de toutes les manières, il en a résulté que l'eau ne contribuait en rien à la combustion du phosphore, ni au dégagement de son acide, et il est resté très probable que tous ces phénomènes sont dus à la partie fixable de l'air. Le phosphore, le soufre, la poudre à canon, différents mélanges de soufre et de nitre, ont refusé constamment de brûler et de détoner dans le vide de la machine pneumatique, malgré l'application souvent réitérée du foyer d'un verre ardent de trois pouces de diamètre.

« Enfin, l'air dans lequel le phosphore avait cessé de brûler sous la cloche, faute de renouvellement, éprouvé sur les animaux, ne les a pas fait périr, comme celui des effervescences et des réductions métalliques, quoiqu'il éteignît

la bougie dans le moment même où il en touchait la flamme ; circonstance remarquable, qui indique qu'il y a encore bien des choses importantes à découvrir sur la nature et les effets de l'air et des fluides élastiques qu'on obtient dans les combinaisons et les décompositions de beaucoup de substances. »

Nous n'ajouterons à ce rapport que les deux observations suivantes :

1° Pour réduire le minium, Lavoisier le mélangeait avec du charbon en poudre, mettait le mélange dans une coupelle placée sur un support dont la base reposait dans un vase rempli d'eau ; il recouvrait ensuite le support avec une cloche et, en aspirant l'air avec un siphon, il forçait l'eau à s'élever dans la cloche jusqu'à une certaine hauteur qu'il marquait avec une bande de papier.

Il introduisait ensuite dans la cloche une certaine quantité d'huile, qui venait former une nappe à la surface de l'eau, afin d'empêcher le contact du fluide élastique avec l'eau contenue dans la cloche. Alors, au moyen d'une lentille, il concentrait les rayons du soleil sur le mélange de minium et de charbon ; le minium se réduisait, et il se formait de l'acide carbonique, résultant de l'union de l'oxygène du minium avec le charbon, qui restait sous la cloche et faisait baisser le niveau de l'eau.

« Il paraît prouvé, d'après ces expériences, dit Lavoisier, que ce n'est pas le charbon seul qui produit le dégagement du fluide élastique observé ; ce n'est pas non plus le minium seul, puisque d'après les expériences de M. Hales, il ne donne que très peu d'air ; la majeure partie du fluide élastique dégagé résulte donc de l'union du charbon en poudre avec le minium. Cette dernière observation nous conduit insensiblement à des réflexions très importantes sur l'usage du charbon et des matières charbonneuses en général dans les réductions métalliques. Servent-elles, comme le pensent les disciples de M. Hales, à rendre au métal le phlogistique perdu? ou bien ces matières entrent-elles dans la composition même du fluide élastique? C'est sur quoi il me semble que l'état actuel de nos connaissances ne nous permet pas de nous prononcer. »

Lavoisier, un peu plus tard, répondra à ces diverses questions (*Mémoire sur la nature du principe qui se combine avec les métaux pendant leur calcination* et *Mémoire sur la combustion en général*).

2° On s'étonne que Lavoisier, dont les expériences sont ordinairement si exactes, ait pu annoncer que l'air dans lequel le phosphore a brûlé ne fait pas périr les animaux comme celui des effervescences et des réductions métalliques (en présence du charbon), et que cette erreur ait été sanctionnée par Macquer, Le Roy, Cadet et Trudaire, les rapporteurs désignés par l'Académie pour examiner le travail de Lavoisier.

Lavoisier avait donné, en 1772, un mémoire sur la *Destruction du diamant par le feu*, dans lequel il exposait ses expériences sur cette pierre précieuse. En faisant brûler un diamant placé sous une cloche reposant sur l'eau, au moyen d'une lentille, il avait constaté, après l'expérience, que l'air renfermé dans la cloche troublait l'eau de chaux. Il se demanda si la production d'*air fixe* était due à la simple vaporisation du diamant, ou à la combinaison de la vapeur du diamant avec l'air ; mais il avouait qu'il lui était impossible, jusque là, de

répondre d'une façon positive. Il observa, en outre, que le diamant chauffé dans l'*air fixe* ne fait que se boursouffler, sans brûler, et que le charbon, chauffé dans l'air atmosphérique ou dans l'*air fixe*, se comporte exactement comme le diamant.

Dans son *Mémoire sur la calcination de l'étain dans les vaisseaux fermés, et sur la cause de l'augmentation de poids qu'acquiert le métal pendant cette opération*, lu à l'Académie des Sciences en 1774, Lavoisier commence par réfuter la théorie de Boyle qui attribuait cette augmentation de poids à la pénétration de la flamme à travers le verre. Si cette augmentation de poids provenait réellement du feu, elle devrait avoir lieu pour le total de l'appareil, tandis qu'elle n'a lieu que pour le métal. Cette objection avait déjà été faite, cent ans auparavant, par le Père Chérubin d'Orléans : « Pour prouver la prétendue perméabilité du verre par cette expérience, dit celui-ci, Boyle devait, avant que d'ouvrir la retorte, la peser avec tout ce qu'elle contenait, afin de reconnaître si l'air extérieur (qu'il dit y faire irruption dedans avec bruit, lorsqu'on l'ouvre) n'a point causé de changement au premier poids que l'on aurait observé avant d'ouvrir la retorte ; et le trouvant exactement le même, alors il aurait légitimement pu inférer le reste, et en conséquence, sa prétendue perméabilité du verre, qu'il n'a pu absolument sans cela : ce défaut était absolument essentiel en son expérience ; et, en effet, il aurait sans doute trouvé repesant la retorte, après l'avoir ouverte, qu'elle pesait davantage qu'auparavant, et je le prouve néanmoins. Je remarque : 1° que le métal s'était en partie calciné et réduit en chaux dans le vaisseau par l'action du feu ; 2° que lorsqu'il a ouvert la retorte, rompant son col, l'air extérieur y a fait irruption avec bruit, etc..... »

Dans le mémoire cité plus haut, Lavoisier décrit deux expériences faites avec soin. Après avoir introduit dans une cornue huit onces d'étain, sous forme de petits lingots, il étira son col à la lampe, la pesa et la plaça sur le feu jusqu'au moment où le métal commença à fondre, afin de laisser sortir une portion de l'air dilaté par le tube capillaire ; il ferma ensuite hermétiquement la cornue en fondant son extrémité capillaire à la lampe, sans l'enlever du feu ; cette opération avait pour but de diminuer les chances de rupture de l'appareil par l'air fortement dilaté. Il pesa ensuite la cornue ainsi préparée, la replaça sur le feu et chauffa jusqu'à ce que la calcination du métal ne fît plus de progrès. Il laissa refroidir la cornue et la repesa ; il constata ainsi que son poids n'avait pas varié. Il brisa alors l'extrémité du tube capillaire pour y laisser rentrer l'air, et pesa de nouveau la cornue. La différence de poids entre les deux dernières pesées indiquait le poids de l'air rentré dans la cornue. La différence entre le poids accusé par la première pesée et celui de la dernière pesée indiquait le poids de l'*air* combiné au métal pendant la calcination.

Lavoisier avertit que ces expériences sont dangereuses, et qu'il est prudent de se couvrir la figure avec un masque en fer-blanc portant des œillères en verre épais ; il recommande aussi de faire très exactement les pesées, en opérant avec des balances excessivement sensibles.

Voici les nombres trouvés dans l'expérience indiquée ci-dessus :

La cornue employée contenait 43 pouces cubiques d'air ou vingt et un grains ;

il en sortit 12 pouces ou 5 grains 2/3 avant la fermeture hermétique; les 8 onces d'étain fondu se calcinèrent en se recouvrant d'une pellicule et en présentant un grand nombre de flocons noirs légers. Après le refroidissement de la cornue, il rentra 3,13 grains d'air lorsqu'on l'ouvrit; ces 3,13 grains d'air se retrouvèrent dans l'augmentation de poids de l'étain; un cinquième de l'air avait donc disparu.

Dans la seconde expérience, Lavoisier employa une cornue beaucoup plus grande, qui avait 250 pouces cubiques de capacité ou qui contenait 120 grains d'air; il en sortit 34,87 grains par la dilatation; après la calcination, il rentra 10,06 grains d'air; le poids de l'étain se trouva augmenté de 10 grains; il y eut donc environ un huitième de l'air d'absorbé.

Lavoisier tira de ces deux expériences les conclusions suivantes : 1° On ne peut calciner qu'une quantité déterminée d'étain dans une quantité donnée d'air; 2° cette quantité est proportionnellement plus grande dans un grand vase que dans un petit; 3° les cornues, scellées hermétiquement, ne présentent aucune différence de poids avant et après la calcination; l'augmentation de poids de l'étain ne vient donc ni du feu, ni d'une matière extérieure comme le pensait Boyle; 4° dans la calcination de l'étain, l'augmentation du poids de ce métal est égale à la quantité d'air qu'il absorbe.

Lavoisier annonça, en outre, que, d'après quelques circonstances de ces expériences, il pensait que la portion d'air absorbée par les métaux était un peu plus dense que l'air atmosphérique, que l'air atmosphérique contenait deux parties différentes, l'une susceptible de se combiner avec les métaux, l'autre ne s'y combinant pas; que la totalité de l'air n'était pas respirable; que c'était la portion respirable qui se combinait avec les métaux; que la portion restante était une espèce de *mofette*, ne pouvant servir ni à la respiration, ni à la calcination; que, lorsqu'on calcinait les métaux, on faisait une espèce d'analyse de l'air.

A la suite de son mémoire, il inséra l'extrait d'une lettre de Beccaria, à lui adressée, dans laquelle une expérience faite par ce physicien confirmait complètement les siennes.

En 1775, Lavoisier lut devant l'Académie un *Mémoire sur la nature du principe qui se combine avec les métaux pendant leur calcination et qui en augmente le poids*, dans lequel il prouve que l'air qui se dégage des *chaux* métalliques fortement chauffées est le plus respirable et le plus propre à la combustion, que le charbon qui sert à leur réduction se détruit tout entier et se combine avec le fluide élastique contenu dans la chaux métallique, et que l'*air fixe* qui en résulte n'y était pas véritablement contenu. Il appuya ses affirmations sur les expériences suivantes :

Il chauffa une once de *précipité per se* (oxyde rouge de mercure) mélangé avec 48 grains de charbon en poudre; il obtint ainsi 64 pouces cubiques d'*air fixe*, tuant les animaux, éteignant les bougies et précipitant l'eau de chaux; il en conclut que le précipité *per se* est une véritable chaux métallique.

Dans une seconde expérience, il chauffa une once de ce précipité *per se* dans une cornue recourbée de deux pouces de capacité, et recueillit ainsi 78 pouces

cubiques d'*air*, tandis qu'il restait dans la cornue 7 gros 18 grains de mercure réduit.

Cet air ne s'unissait pas aux alcalis, ne précipitait pas l'eau de chaux, était plus propre à la respiration, à la calcination et à la combustion que l'air atmosphérique ; c'est cet air qui se fixe aux métaux pendant leur calcination.

Il annonce à la fin de cet opuscule, qu'il fera connaître, dans un autre mémoire, la formation de l'*air fixe* par le charbon et l'air éminemment respirable.

L'année suivante (20 avril 1776), Lavoisier lut à l'Académie des sciences son *Mémoire sur l'existence de l'air dans l'acide nitreux, et sur les moyens de décomposer et de recomposer cet acide*, dans lequel il démontre que l'acide nitreux contient de l'*air vital*.

« C'est un fait généralement reconnu aujourd'hui, dit-il, qu'il se dégage de presque toutes les solutions métalliques dans les acides, des émanations élastiques, des espèces d'air dont les propriétés diffèrent suivant la nature des acides à l'aide desquels on est parvenu à les former.

« Ce n'est point du métal que proviennent les différentes espèces d'air, ainsi que j'aurai plusieurs occasions de le faire voir ; elles sont dues à la décomposition de l'acide lui-même, et j'ai entrevu qu'il pouvait en résulter un moyen simple d'analyser les acides ; il m'a semblé, par exemple, qu'en faisant dissoudre du mercure dans l'acide nitreux, en recueillant les différents principes qui s'échappent de cette combinaison, enfin en observant attentivement les phénomènes qu'elle présente depuis le premier instant de la dissolution jusqu'à ce que le mercure, après avoir successivement passé par l'état de sel mercuriel et de précipité rouge, reparaisse enfin sous sa forme métallique, j'acquerrais infailliblement des lumières sur la nature des principes qui entrent dans la composition de l'acide nitreux.....

« J'ai pris, en conséquence, un petit matras à long col et étroit, que j'ai courbé à la lampe, de manière que l'extrémité de ce col pût s'engager sous une cloche de cristal pleine d'eau et plongée dans un vase plein d'eau ; j'y ai introduit deux onces d'acide nitreux légèrement fumant, dont le poids était à celui de l'eau distillée dans le rapport de 131,607 à 100,000 ; j'y ai ajouté 2 onces 1 gros de mercure, et j'ai chauffé légèrement pour accélérer la dissolution.

« Comme l'acide était fort concentré, l'effervescence a été vive et le dégagement très rapide ; j'ai reçu l'air qui se dégageait dans différentes cloches, afin de pouvoir reconnaître les différences qui pourraient se rencontrer entre celui du commencement et celui de la fin de l'effervescence, en supposant qu'il y en eût. Lorsque l'effervescence a été finie et que tout le mercure a été dissous, j'ai continué de faire chauffer dans le même appareil : bientôt il a succédé à l'effervescence un mouvement d'ébullition, pendant lequel la production d'air a continué presqu'en aussi grande abondance qu'auparavant ; j'ai continué ainsi jusqu'à ce que tout le fluide ayant passé ou par la voie de distillation ou sous forme de vapeurs élastiques ou d'air, il ne m'est plus resté dans le matras que du sel mercuriel blanc, sous forme pâteuse plus sèche qu'humide, et qui commençait à jaunir à la surface. La quantité d'air obtenue jusqu'à cette époque était de 190 pouces cubiques environ, c'est-à-dire de près de quatre pintes ; tout

cet air était de nature uniforme et ne différait en rien de ce que M. Priestley a nommé *air nitreux*.

« En continuant l'opération, je me suis aperçu qu'il s'élevait du sel mercuriel des vapeurs rouges semblables à celles de l'acide nitreux ; mais cette circonstance n'a pas duré longtemps, et l'air contenu dans la partie vide du matras a recouvré sa transparence. Ayant mis à part l'air qui avait passé pendant la durée des vapeurs rouges, il s'est trouvé 10 à 12 pouces d'un air fort différent de celui qui avait passé jusqu'alors et qui ne paraissait différer de l'air commun que parce que les lumières y brûlaient un peu mieux. En même temps, le sel mercuriel s'était converti en un beau précipité rouge, et, ayant continué de le pousser à un degré de feu modéré, j'en ai obtenu, en sept heures de temps, 224 pouces cubiques d'un air beaucoup plus pur que l'air commun, dans lequel les lumières brûlaient avec une flamme beaucoup plus grande, beaucoup plus large et beaucoup plus vive, et qu'à tous ces caractères je n'ai pu méconnaître pour être le même que j'avais retiré de la chaux de mercure, connue sous le nom de *mercure précipité per se*, et que M. Priestley a retiré d'un grand nombre de substances en les traitant par l'esprit de nitre. A mesure que cet air s'était dégagé, le mercure s'était réduit, et j'ai retrouvé, à quelques grains près, les 2 onces 1 gros de mercure que j'avais employés dans la dissolution ; cette petite perte pouvait provenir d'un peu de sublimé jaune et rouge qui s'était attaché au dôme de la cornue.

« Le mercure étant sorti de cette expérience comme il y était entré, c'est-à-dire sans altération, ni dans sa qualité, ni même sensiblement dans son poids, il est évident que les 426 pouces cubiques d'air que j'avais obtenus ne pouvaient avoir été produits que par la décomposition de l'acide nitreux ; j'étais donc en droit d'en conclure que 2 onces d'acide nitreux sont composés : 1° de 190 pouces d'air nitreux ; 2° de 12 pouces d'air commun ; 3° de 224 pouces d'air, meilleur que l'air commun ; 4° de flegme ; mais comme il était prouvé, d'après les expériences de M. Priestley, que la petite portion d'air que j'avais obtenue dans l'état d'air commun ne pouvait être autre chose qu'un air meilleur que l'air commun, dont la qualité supérieure avait été altérée par un mélange d'air nitreux dans la transition ou passage de l'un à l'autre, je puis rétablir la quantité de ces deux airs, telle qu'elle était avant leur mélange, et supposer que les 12 pouces d'air commun que j'ai obtenus étaient dûs à un mélange de 36 pouces d'air nitreux et de 14 pouces d'air meilleur que l'air commun.

Après avoir fait l'analyse de l'acide nitreux, Lavoisier en opéra la synthèse :

« Il était donc évident que l'acide nitreux, par sa combinaison avec le mercure, avait été résolu en deux airs, qui, séparément, n'étaient point acides ; il ne s'agissait plus que de remêler ensemble ces deux airs, et de voir s'il en résultait un acide, et si cet acide serait celui du nitre. J'ai, en conséquence, rempli d'eau un tube qui était fermé par un bout, et dont la longueur était divisée en portions égales en volume par un trait de lime : j'ai renversé ce tube ainsi rempli d'eau dans un autre vase également rempli d'eau ; j'y ai introduit sept parties et un tiers de l'air nitreux ci-dessus, et j'y ai mêlé tout à la fois quatre parties de l'air plus pur que l'air commun, que j'avais mesurées dans un autre

tube séparé; dans le premier instant du mélange, les onze parties et un tiers d'air ont occupé 12 à 13 mesures, mais, l'instant d'après, les deux airs se sont pénétrés, se sont combinés, il s'est formé des vapeurs très rouges d'esprit de nitre fumant, qui ont été sur le champ condensées par l'eau, et, en quelques secondes, les onze parties et un tiers d'air ont été réduites à un tiers de mesure environ, c'est-à-dire à la trente-quatrième partie de leur volume originaire.

« L'eau contenue dans le tube s'est trouvée sensiblement acide à la suite de cette opération, ou plutôt elle n'était autre chose qu'un acide nitreux faible; en saturant d'alcali, j'en ai obtenu du véritable nitre par évaporation. »

En 1877, Lavoisier étudia la formation de l'acide phosphorique dans un mémoire intitulé : *Sur la combustion du phosphore de Kunckel et sur la nature de l'acide qui résulte de cette combustion.* Voici le résumé des expériences et des résultats qui y sont contenus :

1° Il ne se brûle que 1 grain de phosphore par 16 à 18 pouces cubiques d'air; le phosphore s'éteint ensuite;

2° De nouveau phosphore, introduit sous la cloche, ne s'y allume plus;

3° Il se forme des flocons blancs et comme neigeux d'acide phosphorique;

4° D'abord l'air se dilate, ensuite il diminue d'un cinquième ou d'un sixième de son volume;

5° Ces flocons acides pèsent deux fois et demi le phosphore brûlé; ainsi 1 grain de phosphore donne deux grains et demi d'acide phosphorique;

6° La quantité d'air absorbé répond à cette augmentation, puisque pour chaque grain de phosphore brûlé, il y a trois pouces cubiques d'air absorbé, qui pèsent à peu près un grain et demi;

7° L'air ainsi diminué est plus léger que l'air atmosphérique, il ne peut servir ni à la respiration ni à la combustion, et c'est de la *mofette atmosphérique*;

8° En ajoutant à cet air un cinquième de son volume *d'air déphlogistiqué*, tiré du plomb ou du mercure réduits en chaux, on en refait de l'air respirable, et servant à la combustion, comme il était avant la combustion de phosphore;

9° On peut défaire et refaire ainsi l'air atmosphérique plusieurs fois par ce procédé, en ayant soin d'ajouter à chaque fois un peu plus d'air pur, parce que la proportion de *mofette* augmente;

10° L'air atmosphérique contient environ un quart d'air déphlogistiqué, et le phosphore n'absorbe qu'un cinquième du volume de l'air atmosphérique;

11° L'air est donc composé d'un quart d'air déphlogistiqué et de trois quarts de *mofette*, espèce de gaz encore inconnu.

Dans ses *Expériences sur la respiration des animaux et sur les changements qui arrivent à l'air en passant par leur poumon* (lu le 3 mars 1777 à l'Académie), Lavoisier indique, dès le commencement, les expériences qu'il institua pour déterminer la composition de l'air atmosphérique.

« J'ai renfermé, dit-il, dans un appareil convenable, et dont il serait difficile de donner une idée sans le secours de figures, 50 pouces cubiques d'air commun; j'ai introduit dans cet appareil 4 onces de mercure très pur, et j'ai procédé à la calcination de ce dernier, en l'entretenant, pendant douze jours, à un degré de chaleur presque égal à celui qui est nécessaire pour le faire bouillir.

« Il ne s'est rien passé de remarquable pendant le premier jour; le mercure, quoique non bouillant, était dans un état d'évaporation continuelle : il tapissait l'intérieur des vaisseaux de gouttelettes, d'abord très fines, qui allaient ensuite peu à peu en augmentant, et qui, lorsqu'elles avaient acquis un certain volume, retombaient d'elles-mêmes au fond du vase. Le second jour, j'ai commencé à voir nager, sur la surface de mercure, de petites parcelles rouges, qui, en peu de jours, ont augmenté en nombre et en volume; enfin, au bout de douze jours, ayant cessé le feu et laissé refroidir les vaisseaux, j'ai observé que l'air qu'ils contenaient était diminué de 8 à 9 pouces cubiques, c'est-à-dire environ d'un sixième de son volume; en même temps, il s'était formé une portion assez considérable, et que j'ai évalué environ à 45 grains de mercure précipité *per se*, autrement dit de chaux de mercure.

« Cet air, ainsi diminué, ne précipitait nullement l'eau de chaux; mais il éteignait les lumières, il faisait périr en peu de temps les animaux qu'on y plongeait, il ne donnait presque plus de vapeurs rouges avec l'air nitreux, il n'était plus sensiblement diminué par lui; en un mot, il était dans un état absolument méphitique.

« On sait, par les expériences de M. Priestley et par les miennes, que le mercure précipité *per se* n'est autre chose qu'une combinaison de mercure, avec un douzième environ de son poids, d'un air beaucoup meilleur et beaucoup plus respirable, s'il est permis de se servir de cette expression, que l'air commun : il paraissait donc prouvé que, dans l'expérience précédente, le mercure, en se calcinant, avait absorbé la partie la meilleure, la plus respirable de l'air, pour ne laisser que la partie méphitique ou non respirable ; l'expérience suivante m'a confirmé de plus en plus cette vérité.

« J'ai soigneusement rassemblé les 45 grains de chaux de mercure qui s'étaient formés pendant la calcination précédente; je les ai mis dans une très petite cornue de verre, dont le col, doublement recourbé, s'engageait dans une cloche remplie d'eau, et j'ai procédé à la réduction sans addition. J'ai retrouvé, par cette opération, à peu près la même quantité d'air qui avait été absorbée par la calcination, c'est-à-dire 8 à 9 pouces cubiques environ, et, en recombinant ces 8 à 9 pouces avec l'air qui avait été vicié par la calcination du mercure, j'ai rétabli ce dernier assez exactement dans l'état où il était avant la calcination, c'est-à-dire dans l'état d'air commun; cet air, ainsi rétabli, n'éteignait plus les lumières, il ne faisait plus périr les animaux qui le respiraient, enfin, il était presque autant diminué par l'air nitreux que l'air atmosphérique.

« Voilà l'espèce de preuve la plus complète à laquelle on puisse arriver en chimie, la décomposition de l'air et sa recomposition, et il en résulte évidemment : 1° que les cinq sixièmes de l'air que nous respirons sont, ainsi que je l'ai déjà annoncé dans un précédent mémoire, dans l'état de mofette, c'est-à-dire incapable d'entretenir la respiration des animaux, l'inflammation et la combustion des corps ; 2° que le surplus, c'est-à-dire un cinquième seulement du volume de l'air de l'atmosphère est respirable; 3° que, dans la calcination du mercure, cette substance métallique absorbe la partie salubre de l'air, pour ne laisser que la mofette ; 4° qu'en rapprochant ces deux parties de l'air ainsi sé-

parées, la partie respirable et la partie méphitique, on refait de l'air semblable à celui de l'atmosphère.

« Ces vérités premières sur la calcination des métaux vont nous conduire à des conséquences simples sur la respiration des animaux, et, comme l'air qui a servi quelque temps à l'entretien de cette fonction vitale a beaucoup de rapport avec celui dans lequel les métaux ont été calcinés, les connaissances relatives à l'un vont naturellement s'appliquer à l'autre.

« J'ai mis un moineau franc sous une cloche de verre remplie d'air commun et plongée dans une jatte pleine de mercure ; la partie vide de la cloche était de 34 pouces cubiques ; l'animal n'a paru nullement affecté pendant les premiers instants, il était seulement un peu assoupi ; au bout d'un quart d'heure, il a commencé à s'agiter, sa respiration est devenue pénible et précipitée, et, à compter de cet instant, les accidents ont été en augmentant ; enfin, au bout de 55 minutes, il est mort avec des espèces de mouvements convulsifs. Malgré la chaleur de l'animal, qui, nécessairement avait dilaté, pendant les premiers instants, l'air contenu dans la cloche, il y a eu une diminution sensible de volume ; cette diminution était d'un quarantième environ à la fin du premier quart d'heure ; mais, loin d'augmenter ensuite, elle s'est trouvée un peu moindre au bout d'une demi-heure, et, lorsque après la mort de l'animal, l'air contenu sous la cloche a eu repris la température du lieu où se faisait l'expérience, la diminution ne s'est plus trouvée que d'un soixantième tout au plus.

« Cet air qui avait été ainsi respiré par un animal, était devenu fort différent de l'air de l'atmosphère ; il précipitait l'eau de chaux ; il éteignait les lumières ; il n'était plus diminué par l'air nitreux ; un nouvel oiseau que j'y ai introduit n'y a vécu que quelques instants ; enfin, il était entièrement méphitique, et, à cet égard, il paraissait assez semblable à celui qui était resté après la calcination du mercure.

« Cependant un examen plus approfondi m'a fait apercevoir deux différences très remarquables entre ces deux airs, je veux dire entre celui qui avait servi à la calcination du mercure et celui qui avait servi à la respiration du moineau franc ; premièrement, la diminution de volume avait été beaucoup moindre dans ce dernier que dans le premier ; secondement, l'air de la respiration précipitait l'eau de chaux, tandis que l'air de la calcination n'y occasionnait aucune altération.

« Cette différence, d'une part, entre ces deux airs, et, de l'autre, la grande analogie qu'ils présentaient, à beaucoup d'égards, m'a fait présumer qu'il se compliquait dans la respiration deux causes, dont probablement je ne connaissais encore qu'une seule, et, pour éclaircir mes soupçons à cet égard, j'ai fait l'expérience suivante.

« J'ai fait passer sous une cloche de verre remplie de mercure et plongée dans du mercure, 12 pouces d'air vicié par la respiration, et j'y ai introduit une petite couche d'alcali fixe caustique ; j'aurai pu me servir d'eau de chaux pour le même usage, mais le volume qu'il aurait été nécessaire d'employer aurait été trop considérable et aurait nui au succès de l'expérience.

« L'effet de l'alcali caustique a été d'occasionner dans le volume de cet air

une diminution de près d'un sixième ; en même temps, l'alcali a perdu sa causticité ; il a acquis la propriété de faire effervescence avec les acides ; et il s'est cristallisé sous la cloche même en rhomboïdes très réguliers ; propriétés que l'on sait ne pouvoir lui être communiquées qu'autant qu'on le combine avec l'espèce d'air ou de gaz connue sous le nom d'*air fixe*, et que je nommerai dorénavant *acide crayeux aériforme* ; d'où il résulte que l'air vicié par la respiration contient près d'un sixième d'un acide aériforme, parfaitement semblable à celui qu'on retire de la craie.

« Loin que l'air qui avait été ainsi dépouillé de sa partie fixable par l'alcali caustique eût été rétabli par là dans l'état d'air commun, il s'était, au contraire, rapproché davantage de l'air qui avait servi à la calcination du mercure, ou plutôt il n'était plus qu'une seule et même chose ; comme lui, il faisait périr les animaux, il éteignait les lumières ; enfin, de toutes les expériences de comparaison que j'ai faites avec ces deux airs, aucune ne m'a paru laisser apercevoir entre eux la moindre différence.

« Mais l'air qui a servi à la calcination du mercure n'est autre chose, comme on l'a vu plus haut, que le résidu méphitique de l'air de l'atmosphère, dont la partie éminemment respirable s'est combinée avec le mercure pendant la calcination ; donc l'air qui a servi à la respiration, lorsqu'il a été dépouillé de la portion d'acide crayeux aériforme qu'il contient, n'est également qu'un résidu d'air commun privé de sa partie respirable ; et, en effet, en ayant combiné avec cet air environ un quart de son volume d'air éminemment respirable, tiré de la chaux du mercure, je l'ai rétabli dans son premier état, et je l'ai rendu aussi propre que l'air commun, soit à la respiration, soit à l'entretien des lumières, de la même manière que je l'avais fait avec l'air qui avait été vicié par la calcination des métaux.

« Il résulte de ces expériences que, pour ramener à l'état d'air commun et respirable l'air qui a été vicié par la respiration, il faut opérer deux effets : 1° enlever à cet air par la chaux ou par un alcali caustique, la portion d'acide crayeux aériforme qu'il contient ; 2° lui rendre une quantité d'air éminemment respirable, ou déphlogistiqué, égale à celle qu'il a perdue. La respiration, par une suite nécessaire, opère l'inverse de ces deux effets, et je me trouve, à cet égard, conduit à deux conséquences également possibles, et entre lesquelles l'expérience ne m'a pas mis encore en état de prononcer.

« En effet, d'après ce qu'on vient de voir, on peut conclure qu'il arrive de deux choses l'une par l'effet de la respiration : ou la portion d'air éminemment respirable contenue dans l'air de l'atmosphère est convertie en acide crayeux aériforme en passant par le poumon ; ou bien il se fait un échange dans ce viscère : d'une part, l'air éminemment respirable est absorbé, et, de l'autre, le poumon restitue à la place une portion d'acide crayeux aériforme presque égale en volume. »

Les conclusions de Lavoisier sont les suivantes :

On peut dit-il regarder comme prouvé :

« 1° Que la respiration n'a d'action que sur la portion d'air pur, d'air éminemment respirable, contenue dans l'air de l'atmosphère ; que le surplus, c'est-à-

dire la partie méphitique, est un milieu purement passif, qui entre dans le poumon et en ressort à peu près comme il y était entré, c'est-à-dire sans changement et sans altération ;

« 2° Que la calcination des métaux dans une portion donnée d'air de l'atmosphère n'a lieu, comme je l'ai déjà annoncé plusieurs fois, que jusqu'à ce que la portion de véritable air, d'air éminemment respirable, qu'il contient, ait été épuisée et combinée avec le métal ;

« 3° Que, de même, si l'on enferme des animaux dans une quantité donnée d'air, ils y périssent lorsqu'ils ont absorbé ou converti en acide crayeux aériforme la moyenne partie de la portion respirable de l'air, et lorsque ce dernier est réduit à l'état de mofette ;

4° Que l'espèce de mofette qui reste après la calcination des métaux ne diffère en rien, d'après toutes les expériences que j'ai faites, de celle qui reste après la respiration des animaux, pourvu toutefois que cette dernière ait été dépouillée, par la chaux ou par les alcalis caustiques, de sa partie fixable, c'est-à-dire de l'acide crayeux aériforme qu'elle contenait ; que ces deux mofettes peuvent être substituées l'une à l'autre dans toutes les expériences, et qu'elles peuvent être ramenées toutes deux à l'état de l'air atmosphérique par une quantité d'air éminemment respirable égale à celle qu'ils ont perdue.

« Une nouvelle preuve de cette dernière vérité, c'est que, si l'on augmente ou si l'on diminue, dans une quantité donnée d'air de l'atmosphère, la quantité de véritable air, d'air éminemment respirable qu'elle contient, on augmente ou on diminue dans la même proportion la quantité de métal qu'on peut y calciner, et, jusqu'à un certain point, le temps que les animaux peuvent y vivre. »

Nous arrêterons là l'analyse des mémoires de Lavoisier, non parce que les suivants sont moins importants ou moins intéressants que ceux qui viennent d'être cités, mais parce que, à partir de cette époque, la chimie pneumatique est créée, et qu'elle est assise sur des bases scientifiques solides que l'on ne parviendra pas à ébranler.

Travaux des chimistes contemporains de Lavoisier. — Pendant que Lavoisier accomplissait ces mémorables travaux, l'étude de la chimie se poursuivait avec une grande activité, tant en France qu'à l'étranger.

Bayen. — En 1774, Bayen, ayant traité 6 onces et demie de mercure par l'acide nitrique, et converti ensuite le sel mercuriel en précipité rouge, constata que le métal avait augmenté de 3 gros 24 grains. En réduisant par le feu une once de précipité *per se*, il recueillit 54 grains de fluide élastique.

Bayen insiste sur la formation du précipité *per se* par la calcination du mercure à l'air ; le métal a manifestement, pendant cette opération, acquis un principe nouveau, car il pèse plus qu'auparavant. Ce ne sont pas les particules ignées qui pénètrent le métal, ni l'*acidum pingue* de Meyer qui s'y unit ; le feu de nos fourneaux, dit Bayen, pourrait bien n'être qu'une cause instrumentale dont l'effet est de disposer le métal et le fluide élastique à la combinaison, ainsi qu'on le remarque dans une infinité d'autres opérations de ce genre, et notamment

dans les fourneaux d'affinage, dans lesquels l'air versé par les gros soufflets sur la surface du métal fondu opère, avec une vitesse incroyable, la calcination du plomb. C'est donc dans l'air que les métaux puisent le principe qui les calcine en les augmentant de poids.

On voit que Bayen avait une idée exacte de la calcination, et qu'il était, sur ce sujet, de l'avis de J. Rey, dont il avait tiré l'ouvrage de l'oubli quelque temps auparavant.

Bayen avait enfermé souvent dans ses vaisseaux le gaz oxygène, il l'avait mesuré, il avait constaté qu'il est plus lourd que l'air, et cependant il n'eut jamais l'idée d'en examiner les propriétés. Il lui aurait suffi de plonger une bougie allumée dans le gaz qui résulte de la décomposition du précipité *per se* par la chaleur, pour découvrir l'oxygène. « Lui-même, disait Fourcroy en 1796, en repassant dans son esprit les circonstances de ces expériences, est encore aujourd'hui frappé de cette singularité. »

Priestley. — Mais la découverte de l'oxygène était réservé à Priestley. Le 1er août 1774, le chimiste anglais, voulant extraire l'air de différentes substances, exposa au foyer d'une lentille, de 12 pouces de diamètre et de 20 pouces de foyer, une certaine quantité de précipité *per se* enfermé sous une cloche reposant sur le mercure. Il plongea dans le gaz ainsi obtenu une bougie allumée, et fut grandement surpris de voir la flamme y briller avec éclat ; il constata, en outre, que ce gaz était plus propre à la respiration que l'air ordinaire. D'après la théorie qu'il s'était formée sur l'influence de l'air dans la combustion et la respiration, il donna à ce gaz le nom d'*air déphlogistiqué*.

Voici le résumé des principales découvertes de Priestley, qui intéressent la chimie pneumatique :

En 1772, en traitant le cuivre par l'acide nitrique, il découvrit l'air nitreux (bioxyde d'azote) ; il constata que ce gaz est irrespirable et qu'il a la propriété de devenir rutilant au contact de l'air.

A la même époque, il obtint l'azote en faisant brûler du charbon, allumé au moyen d'une lentille, dans une cloche reposant sur la cuve à eau.

En mettant le bioxyde d'azote en contact avec de la limaille de fer humide, il recueillit du protoxyde d'azote ; mais il confondit ce gaz avec l'oxygène.

Il prépara pour la première fois l'acide chlorhydrique gazeux ; il recueillit ce gaz sur la cuve mercure et fit connaître ses principales propriétés. Il obtint également, le premier, le gaz ammoniac et l'acide sulfureux.

En examinant les produits gazeux de la distillation du bois, il recueillit l'hydrogène bicarboné, mais il confondit ce gaz avec l'*air inflammable* (hydrogène) ; il ne put pas non plus nettement distinguer l'oxyde de carbone, qui se produisait dans cette même opération, d'avec les autres gaz inflammables.

Après avoir décrit la découverte de l'oxygène par Priestley, Fourcroy porte le jugement suivant sur le chimiste anglais :

« En parlant ici d'une des plus importantes découvertes de Priestley, l'ordre devrait nous conduire à parler de suite et sans interruption de ses travaux ; mais malgré toute l'admiration qu'ils nous inspirent, malgré le brillant et juste éclat

dont le nom de ce physicien célèbre est environné, et tout en reconnaissant les grands services qu'il a rendus à la science, et les nouveautés dont il l'a enrichie, nous nous trouvons dans une impossibilité presque absolue de rendre un compte exact de ses découvertes successives et d'offrir même un tableau propre à en donner une idée suffisante à ceux de nos lecteurs qui ne les connaîtraient pas. Tout en contribuant singulièrement à l'amélioration et à l'agrandissement de la physique de l'air, Priestley s'est placé, pour ainsi dire, hors de rang, et presque au-delà de l'histoire de la science; il n'est pas possible de l'atteindre; ses pas sont souvent immenses, mais toujours irréguliers : il a tant multiplié ses expériences, que leur récit offre mille oppositions, mille contrastes, et même des contrariétés au milieu desquelles la vérité semble échapper sans cesse. L'expérience d'aujourd'hui contredit celle d'hier; pour rectifier perpétuellement et corriger de premiers aperçus, Priestley détruit ce qu'il a bâti ; ses théories marchent avec la même incertitude; elles sont vacillantes et mobiles comme les résultats de ses expériences ; c'est une richesse de faits nouveaux tellement pressés, qu'il ne lui a jamais été possible de les disposer méthodiquement ; et comme ses idées ont varié avec ses découvertes, comme elles ont suivi les oscillations perpétuelles de ses recherches, il n'est pas plus permis encore à l'historien de saisir la chaîne qui les lie, et d'en offrir une série méthodique, qu'il ne l'a été à l'auteur lui-même de les présenter dans un ordre capable de les rapprocher, de les comparer, d'en faire un tout d'une seule pièce. Ce désordre ou plutôt cet inarrangement qui tient à la nature même des recherches du célèbre Priestley, au mode qu'il avait adopté pour les publier à mesure qu'elles se présentaient à lui, au goût qu'il avait pour les expériences, à la rapidité même qui distinguait ses travaux, et plus encore peut-être au peu d'habitude qu'il avait en chimie proprement dite, comme il nous l'apprend lui-même; ce désordre, dis-je, est très singulièrement frappant pour celui qui vient de parcourir et d'étudier toute la suite des travaux de Lavoisier. Ici tout est régulier, méthodique, ordonné; tout marche avec précision : on voit dans toute la série d'un immense travail la même pensée mère qui plane sur les détails, qui les rapproche, qui les lie, qui les rapporte à un centre commun. Dans les ouvrages de Priestley au contraire, une foule d'expériences, de découvertes s'offre de toutes parts ; vous êtes accablé, étourdi par le nombre et la diversité des faits nouveaux, mais en même temps frappé de leur incohérence, de leur opposition, de leur contrariété ; vous faites de vains efforts pour rapprocher, pour réunir tant de résultats différents, tant de pièces éparses. Les recherches de Lavoisier vous éclairent également dans une route droite et large, où vos pas sont assurés et certains ; les expériences de Priestley ouvrent à vos yeux mille routes nouvelles, mais sans communication entre elles, sans rendez-vous commun, sans que vous puissiez apercevoir où vous allez, et quand vous vous reposerez : l'un vous appelle et vous entraîne dans un chemin bien tracé, vers un but que vous apercevez toujours ; l'autre vous promène dans des sentiers irréguliers, dans des détours dont vous n'apercevez jamais l'issue ; on peut exactement comparer le travail de Lavoisier à un écheveau formé d'un seul fil qu'on dévide avec facilité, et celui de Priestley à un peloton composé d'un grand nombre de fils différents par la grosseur, la couleur, l'étendue, et qui n'ont presque aucune liaison, aucun rapport entre eux.

« Cette comparaison ne doit rien faire perdre de l'admiration que méritent les expériences de Priestley : leur nombre immense, leurs résultats différents, leur peu de rapport même entre elles, en ôtant à l'historien la possibilité d'en offrir un tableau régulier et suivi, lui impose le devoir d'en parler souvent, de revenir sans cesse sur ses découvertes, de le faire paraître perpétuellement sur les routes historiques qu'il parcourt ; et tel est en effet le véritable point de vue sous lequel nous devons faire envisager ici l'influence que Priestley a exercé dans la révolution chimique : sa présence est, pour ainsi dire, constante à tous les points, à toutes les scènes, à tous les actes de cette révolution : souvent même il commence les époques par quelque découverte brillante et singulière, comme celles de l'air nitreux, de l'air déphlogistiqué, des airs acides, de l'air alcalin ; mais il ne suit pas la route qu'il a ouverte ; d'autre s'y engagent et s'y avancent plus loin, ou en changent même la direction, tandis que Priestley découvre une autre carrière, qu'il livre sur le champ à l'exploitation de tous les physiciens. Le nom de cet homme célèbre est donc attaché à presque toutes les découvertes modernes sur les fluides élastiques ; il a participé à presque toutes ; mais il ne les a presque jamais poussées aussi loin que ceux qui les ont reprises après lui ; il a fourni des matériaux immenses à l'édifice que les Français ont élevé ; il n'y a presque pas une pierre de cet édifice qui ne doive porter son nom, mais il n'a ni donné aucun dessin qui pût servir à ce monument, ni concouru à son ordonnance, ni contribuer à en lier les différentes parties : au contraire même, il s'est quelque temps opposé à son élévation, il a combattu contre son établissement, il a même cru que ses fondements étaient peu solides, et une partie de ses derniers travaux a été consacrée à cette opposition ; mais la théorie française est sortie plus forte et plus brillante de cet honorable combat, et la postérité n'oubliera pas avec quelle générosité, avec quelle noblesse, les chimistes français, en luttant longtemps contre tous les obstacles qu'on leur a opposés, ont appelé tous les physiciens de l'Europe à partager l'honneur d'une victoire aussi remarquable. »

Bergman. — En 1773, Bergman, professeur de chimie à Upsal, publia, dans les Mémoires de l'Académie de Stockolm, une courte dissertation sur l'air fixe ; l'année suivante, il lut, à la Société des Sciences d'Upsal, un mémoire sur ce même gaz, dans lequel il décrit, avec clarté et exactitude, ses propriétés, sa préparation et ses combinaisons avec différents corps. Il donna à l'*air fixe* le nom d'*acide aérien*, et montra qu'il réagit comme un acide faible sur les matières colorantes.

Il faut remarquer au sujet de l'acidité de l'air fixe, que Hoffmann (1660-1742) avait, avant Bergman, reconnu que ce gaz, qu'il appelle *esprit minéral*, est de nature acide parce que, étant dissous dans l'eau, il rougit la teinture de tournesol. C'est en étudiant les eaux gazeuses qu'il avait découvert ce fait. Il savait que les bulles qui se dégagent de ces eaux sont dues à ce fluide élastique, et que c'est ce même fluide qui fait éclater les bouteilles remplies d'eaux gazeuses lorsqu'on les soumet à l'action de la chaleur.

Bergman préparait l'acide aérien par trois procédés différents :

1° Il attaquait du spath calcaire grossièrement pulvérisée par de l'acide sulfurique. L'appareil employé pour recueillir ce gaz était semblable à celui de Hales. Il a soin de prévenir qu'il ne faut engager l'extrémité du tube à dégagement sous la fiole pleine d'eau, que lorsque l'air atmosphérique a été entièrement chassé par le gaz qui se dégage de la réaction de l'acide sur le carbonate de chaux.

2° Il calcinait de la magnésie carbonatée dans une cornue en verre vert placée dans un creuset rempli de gypse. « J'emploie une cornue de verre, dit-il, parce que j'ai souvent observé que celles d'argile laissaient passer le fluide élastique par de petites fentes imperceptibles à l'œil. »

3° Par la fermentation. « Tous les corps fermentants sont également bons », dit Bergman ; mais il employait de préférence un mélange de 20 onces de ferment de bière et 200 pouces cubiques d'eau.

Afin d'obtenir l'acide aérien pur et exempt de l'acide minéral qu'il aurait pu entraîner mécaniquement, Bergman le faisait passer, avant de le recueillir, dans des flacons laveurs.

Les preuves que l'*air fixe* est un véritable acide sont ainsi résumées par Bergman :

« Elles résultent de ce que ce fluide élastique excite sur la langue une sensation marquée d'acide ; de ce qu'il rougit la teinture de tournesol ; de qu'il attire puissamment les alcalis, qu'il les adoucit, qu'il les sature, et même en plus grande quantité qu'une dose égale en poids des plus forts acides, qu'il les rend cristallisables et moins solubles ; que l'alcali volatil qui lui est uni devient moins odorant, moins pénétrant et concret ; que la chaux qui en est saturée perd sa solubilité et son acreté, qu'il détermine de même sa cristallisation, et qu'il la rend de nouveau soluble, lorsqu'il est assez abondant ; qu'il se comporte de même avec la terre pesante (baryte) ; qu'il constitue avec la magnésie un sel terreux cristallisable ; qu'il forme avec le fer, le zinc et la manganèse des sels dont la dissolution rougit la teinture de tournesol, comme les autres sels métalliques ; qu'il a ses attractions électives simples et composées, comme tous les acides ; qu'il précipite les dissolutions alcalines ; que, malgré sa grande volatilité, ses dernières portions adhèrent fortement à l'eau même en ébullition, et ne s'en séparent absolument qu'avec beaucoup de peine, au lieu que cette séparation se fait facilement par le froid, à peu près comme les acides faibles se concentrent au même degré de froid ; enfin qu'il est très avide des substances phlogistiques....

« L'acidité de l'air fixe étant, comme je le crois, démontrée, il y a plusieurs raisons de le nommer *acide aérien* ou *atmosphérique*. Il a en effet tellement la légèreté, la transparence, l'élasticité et les autres propriétés de l'air, que ce n'est que depuis très peu de temps qu'on a commencé à les distinguer. De plus, cet océan d'air qui environne notre terre, et qu'on appelle atmosphère, n'est jamais sans une certaine quantité d'air fixe ou libre, ou engagé dans quelque combinaison ; il se manifeste à nos yeux journellement par divers phénomènes. L'eau de chaux exposée partout à l'air libre fournit de la crême de chaux, ce qui n'arrive pas dans des bouteilles bien bouchées, et qui ne peut jamais avoir lieu qu'autant que

a surface est léchée par l'air fixe ; la chaux vive exposée longtemps à l'air recouvre à la fin tout ce qu'elle avait perdu au feu, et redevient absolument terre calcaire, au point de ne pouvoir plus servir à la préparation du mortier, qu'après qu'on l'a de nouveau privée de son acide ; la terre pesante et la magnésie pures recouvrent de même à l'air leur poids, la faculté de faire effervescence avec les acides, et toutes les autres propriétés qu'elles avaient perdues ; les alcalis purs perdent à l'air libre leur causticité, leur déliquescence ; ils y forment des cristaux qui se dissolvent avec effervescence dans les acides, et ainsi de plusieurs autres effets, qu'on ne peut attribuer qu'à l'air fixe. Or, comme tous ces effets se produisent en tout temps, en tous lieux, il faut bien qu'il y ait toujours dans l'atmosphère une grande quantité d'air fixe libre. »

Fontana. — Fontana, en 1775, essaya de prouver que l'*air fixe* n'est pas un acide ; que s'il se comportait comme un acide, s'il donnait une saveur aigrelette à l'eau, s'il rougissait la teinture de tournesol, cela provenait de ce qu'il avait entrainé, lors de sa préparation, une petite quantité d'acide vitriolique qui s'y trouvait dissous, comme l'eau se trouve en dissolution dans l'air.

Monnet. — La même année, Monnet combattit également l'opinion de Bergman sur l'acidité de l'*air fixe* ; Bergman lui répondit par une lettre, dans laquelle il montra que, loin de détruire ses assertions sur l'acidité de ce gaz, les expériences de Monnet confirmaient, au contraire, les siennes.

De Chaulnes. — En septembre 1775, le duc de Chaulnes, qui demeurait dans le voisinage de différentes brasseries, fit des expériences, analogues à celles de Priestley, sur le gaz qui se dégage de la cuve en fermentation.

Il constata que l'eau saturée d'*air fixe* rougit la teinture de tournesol ; que ce gaz en contact avec un bocal dont les parois intérieures ont été humectées par une lessive d'alcali caustique donne naissance à des cristaux. C'est par la présence dans l'air atmosphérique de l'*air fixe*, qu'il explique la cristallisation d'une lessive alcaline abandonnée au contact de l'air.

Il avait remarqué qu'on pouvait transvaser l'*air fixe*, absolument comme de l'eau, d'un bocal dans un autre.

« Ce transvasement, dit-il, présente le spectacle assez extraordinaire de verser rien, quant à l'apparence optique, avec un bocal où il n'y a rien, en prenant même beaucoup de précautions pour ne pas répandre ; et de voir cependant, en peu de secondes, un animal périr dans ce même bocal, une lumière s'y éteindre, et un sel s'y cristalliser. »

Bayen. — Bayen, en 1776, montra que le fer spathique contient de l'air fixe ; il recueillit et mesura le fluide élastique dégagé du minerai de fer par voie sèche et par voie humide.

Volta. — En 1778 parut à Paris la traduction d'un mémoire de Volta sur l'*air inflammable des marais*, dans lequel il annonçait que le lac Majeur, le lac de

Côme, l'eau des ruisseaux et des marais laissent dégager abondamment un gaz inflammable lorsqu'on en remue le fond. Il observa que les fonds vaseux, bourbeux, remplis de détritus de matières animales et végétales en putréfaction, étaient ceux qui fournissaient la plus grande quantité d'air inflammable ; il attribua la production de ce gaz à la décomposition putride de ces substances organiques. Il nomma ce gaz *air inflammable natif des marais* ; il le distingua parfaitement de celui qu'on obtient par la dissolution de certains métaux dans l'acide sulfurique, par la flamme bleu d'azur qu'il produit en brûlant. Il s'occupa beaucoup de l'inflammation de ces deux gaz par l'électricité, après leur mélange avec l'air ordinaire, et chercha à substituer ces mélanges détonants à la poudre à canon pour lancer les projectiles. En faisant détoner un mélange d'*air inflammable* (hydrogène) et d'air ordinaire dans un tube reposant sur l'eau, il vit que la diminution de volume du mélange gazeux était plus grande que le volume de l'air inflammable contenu dans le mélange ; que le gaz restant était *phlogistiqué* au point d'éteindre une chandelle. Mais cette expérience ne pouvait être convenablement expliquée qu'après la découverte de la composition de l'eau. Un peu plus tard (novembre 1778), lorsque Volta sut que l'air atmosphérique ne servait à la combustion des gaz qu'en raison de la proportion d'*air vital* qu'il renferme, il inventa un instrument destiné à déterminer cette proportion ; cet instrument est connu sous le nom d'*eudiomètre* de Volta,

Au mois d'avril 1778, toutes les expériences de Volta furent répétées avec succès, devant l'Académie, par Diétrich, à l'aide d'instruments vérifiés et essayés par Volta.

Bergman.— Bergman publia, en 1783, une dissertation *sur les précipités métalliques*, dans laquelle (paragraphe 3) il expose sa doctrine sur les gaz. Il essaya d'expliquer à l'aide du phlogistique les découvertes contemporaines de la chimie pneumatique. Il admet l'existence de huit fluides élastiques assez bien connus pour qu'il ne soit pas possible d'élever aucun doute sur leur nature particulière. Ces huit fluides élastiques sont :

Le gaz acide vitriolique (acide sulfureux) ;
— nitreux (bioxyde d'azote) ;
— muriatique (acide chlorhydrique) ;
— — déphlogistiqué (chlore) ;
— acéteux ;
— alcalin (gaz ammoniac) ;
— hépatique (hydrogène sulfuré).
— acide fluorique (fluorhydrique).

Quant aux quatre gaz suivants :

L'acide aérien (acide carbonique) ;
L'air nuisible ou vicié (azote) ;
L'air pur ou salubre (oxygène) ;
L'air inflammable (hydrogène) ;

il règne sur leur nature, d'après Bergman, une grande incertitude.

Il nous semble intéressant de rapporter ici les idées de Bergman sur les fluides aériformes, afin de montrer l'extrême différence qui sépare la théorie des *phlogisticiens* de la théorie si claire, si rationnelle proposée par Lavoisier.

« On connaît, dit-il (1), maintenant plusieurs variétés très distinctes de fluides aériformes, et il y en a huit dont la composition est démontrée au point qu'il ne peut rester de doutes à leur égard ; ce sont les gaz que l'on retire des acides vitriolique, nitreux, muriatique, fluorique, acéteux, de l'alcali et de l'hépar de soufre. Considérons-les séparément.

« L'acide vitriolique pur poussé à un grand feu se résout en vapeur, mais par le refroidissement elles retombent et forment une liqueur acide comme auparavant; mais si on y ajoute quelque substance chargée de phlogistique qui puisse devenir libre, on obtient, à l'aide du feu, une vapeur élastique qui se soutient au plus grand froid, pourvu qu'elle ne touche pas l'eau. C'est le *gas vitriolique* qui peut être en entier absorbé par l'eau, et après cela l'union du phlogistique devient si faible, qu'il se dissipe insensiblement, et qu'il ne reste plus que de l'acide vitriolique ordinaire. Ainsi nous voyons que cet acide uni à une suffisante quantité de principe inflammable, prend la forme gazeuse.

« L'acide nitreux subit la même métamorphose, et d'une manière encore plus sensible et plus intime. Que l'on y jette, par exemple, un petit morceau d'argent, il s'élève de la liqueur une infinité de bulles, qui, étant recueillies, donnent le *gas nitreux*. Les molécules acides venant à se charger d'une suffisante quantité de phlogistique à la surface du métal, prennent la forme élastique, occupent plus d'espace, traversent la liqueur en vertu de la légèreté qu'elles ont acquises, et se poussent les unes les autres des mêmes points. L'acide nitreux se sature avec plus d'avidité que les autres, c'est pourquoi le gas produit ne s'unit pas à l'eau, et laisse à peine apercevoir les caractères acides. Ces observations synthétiques s'accordent parfaitement avec l'analyse ; car si ce gaz vient à rencontrer de l'air vital, celui-ci ayant encore plus d'affinité avec le phlogistique, il l'enlève à l'acide qui recouvre sa première forme.

« Le gas nitreux varie un peu, en ce qu'il prend non seulement la quantité de phlogistique nécessaire pour masquer ses propriétés acides, mais quelquefois au-delà. Je m'en suis assuré par plusieurs expériences, il suffira de citer ici la décomposition du gas hépatique par le gas nitreux.

« L'acide *muriatique* présente d'autres phénomènes ; il recèle en lui-même du phlogistique, et par son moyen il est susceptible de prendre la forme élastique sous laquelle on le nomme *gas muriatique* ; il est permanent tant qu'il n'est pas en contact avec l'eau, mais dès qu'il vient à la toucher, il reprend, comme le gaz vitriolique, sa forme acide ordinaire. Le phlogistique s'y trouvant naturellement, il n'est pas nécessaire de lui en fournir d'ailleurs ; mais, de même que le gas nitreux, le gas acide muriatique étant raréfié, s'empare avec avidité d'une plus grande quantité de phlogistique.

« Lorsque cette portion de phlogistique, qui se trouve naturellement dans

1. *Opuscules chimiques et physiques* de Bergman, traduits par de Morveau. Dijon, 1785, tome I p. 358.

l'acide muriatique, est diminuée à un certain point, il donne un autre fluide élastique, d'un roux obscur, ayant une odeur particulière d'eau régale chaude, immiscible à l'eau, ou du moins en très petite quantité, et qui redevient acide muriatique ordinaire, en reprenant une dose suffisante de phlogistique. Je suppose qu'on a vu, répété et médité les expériences avec la chaux noire de manganèse et l'arsenic blanc, qui donnent la vraie explication de ce phénomène. On ne sait pas encore s'il n'y a pas d'autre moyen d'obtenir *l'acide muriatique déphlogistiqué*.

« L'acide *fluorique* tient du phlogistique, il n'a donc pas besoin qu'on lui en fournisse d'étranger, pour lui faire prendre la forme gazeuse ; ce gas se distingue facilement des autres par la propriété de corroder le verre, lorsqu'il est chaud.

« L'acide *acéteux* tient aussi naturellement du phlogistique, et par cette raison il fournit un fluide élastique lorsqu'il est convenablement privé d'eau. On le nomme alors gas acide acéteux.

« Tous les fluides élastiques dont il a été fait mention, paraissent n'être autre chose que les acides eux-mêmes qui ont pris plus de volume par le phlogistique. Peut-être aussi entre-t-il dans leur composition un peu de matière de la chaleur.

« Il en est de même de l'alcali volatil caustique, qui produit le *gas alcalin*.

« Il faut placer enfin au nombre des fluides élastiques dont nous connaissons les principes prochains, le *gas hépatique*, dans lequel j'ai fait voir que le soufre était uni à la matière de la chaleur par l'intermède du phlogistique.

« L'origine des autres fluides aériformes est encore tellement enveloppée de ténèbres, qu'il n'est pas possible d'établir rien de certain à leur égard. Il y en a de quatre espèces qui, suivant les opinions qu'on s'est formées de leur nature, ont été nommés air fixe, air phlogistiqué, air déphlogistiqué, air inflammable.

« Je regarde comme démontré, que le premier est d'une nature particulière et toujours acide. Le Dr Priestley croit que c'est une modification de l'acide nitreux, et même prétend que les acides nitreux et vitriolique n'en sont que des variétés ; cela se peut, mais les preuves sur lesquelles il fonde ces assertions, ne me paraissent nullement convaincantes. En effet, il a obtenu beaucoup d'air fixe ou acide méphitique, en faisant l'éther vitriolique et l'éther nitreux, mais il faut remarquer qu'il entre dans ces préparations une grande quantité d'esprit de vin ; or l'acide méphitique existe dans tous les corps des règnes organisés, et en abondance ; sur quel fondement penserait-on donc qu'un esprit tiré des végétaux pût en être entièrement privé ? Comme il est très volatil, il élude l'action du feu et demeure entier, lorsqu'il est seul en vaisseaux clos, mais en s'enflammant il fournit de l'acide méphitique, et quand on le mêle à un acide plus puissant, sa composition est détruite, et l'acide très subtil qui y était auparavant caché, se développe. D'ailleurs, quelqu'acide qu'on emploie à la préparation de l'éther, même l'acide muriatique ou l'acide acéteux, il se forme de l'acide méphitique, d'où il suit, ou qu'il est commun à tous, ce qu'on n'a pu encore prouver d'une manière convenable, ou qu'il faut l'attribuer à la destruction de l'esprit-de-vin. Au surplus, on verra bientôt que je ne regarde pas comme improbable la conjecture que l'acide méphitique dérive de l'acide nitreux.

« On appelle air *déphlogistiqué* ou air vital, celui qui est absolument nécessaire à l'entretien du feu et à la respiration des animaux. Cet air combiné avec une certaine dose de phlogistique, constitue le calorique ou matière de la chaleur, ainsi que le célèbre Schéele l'a démontré par une suite d'expériences dont j'ai répété plusieurs fois les plus importantes, et toujours avec le même succès. Cela posé, voyons à quels changements il est sujet. Le plus pur que j'ai pu obtenir ne cesse pas d'être propre à la combustion et à la respiration, ni par la flamme, ni par le gas nitreux, ni par aucune des opérations dans lesquelles il se dégage certainement du phlogistique ; il se diminue cependant, et à la fin se consomme tout entier, c'est-à-dire qu'en se chargeant de phlogistique, il se change en matière calorifique que l'on ne peut retenir, et qui traverse tous les vaisseaux.

« C'est un beau spectacle de voir plonger dans une bouteille remplie de cet air, une mèche ou un morceau de bois, dont la flamme est nouvellement éteinte, car pourvu qu'il reste encore un peu de feu en un point, il se forme sur le champ spontanément une flamme très brillante, qui s'allonge avec un certain bruit, dont l'œil a peine à soutenir l'éclat. Lorsqu'on fait cette expérience sous un récipient renversé, dont les bords soient enfoncés dans le mercure, on voit sensiblement disparaître presque la totalité de cet air, il n'en reste qu'un huitième, un dixième, quelquefois même à peine un centième, qui est en partie de l'acide méphitique, en partie de l'air nuisible, incapable de servir à la combustion et à la respiration, mais qui y était mêlé auparavant.

« Le mélange d'air vital et de gas nitreux se comporte de la même manière ; quelquefois il n'en reste presque rien, quelquefois 1/10 du volume total, et souvent aussi beaucoup plus. Ces variations dans la quantité du résidu prouvent assez qu'il y a de l'air vital de différente qualité, ou, ce qui revient au même, plus ou moins pur. Cette pureté peut se concevoir de trois manières ; en effet, ou toutes les parties sont de même nature que le tout, ou il y en a un certain nombre de très pures mêlées à d'autres impures, ou, enfin, ces parties douées chacune d'une qualité propre, composent une masse d'une qualité moyenne. Tous ces cas peuvent se rencontrer suivant les circonstances : à mon avis, le dernier s'accorde mieux avec l'ordre naturel des choses, cependant ils peuvent tous servir également à l'explication des phénomènes, et je m'arrête au second parce qu'il est le plus simple. Supposons donc que l'on mêle jusqu'au point de saturation de l'air vital au gas nitreux complet (qui, en perdant son phlogistique, se résolve tout entier en acide nitreux), tout le fluide élastique que le verre retenait disparaîtra, il engendrera de la chaleur et pénétrera les vaisseaux, pourvu cependant que l'air vital soit absolument pur, sans quoi il y aura un résidu qui fera connaître la quantité de celui qui était impur. D'après cela, on estime que l'air atmosphérique tient ordinairement environ 1/4 de très bon air et 3/4 d'air nuisible.

« Il est probable que l'air salubre peut devenir air nuisible, et cela doit se faire en général, ou parce qu'il perd quelque chose de sa substance, ou parce qu'il s'y mêle quelque matière étrangère. La dernière hypothèse est non seulement adoptée presqu'unanimement par les plus grands physiciens, mais ils

regardent encore le phlogistique comme la cause de cette altération. Mais je veux oublier pour quelques instants ces opinions, dont je conçois d'ailleurs tout le poids, et chercher la vérité avec franchise. On me pardonnera sans doute cette témérité,

« Examinons les procédés par lesquels on opère la phlogistication : que l'on place avec précaution une chandelle allumée dans l'air de la meilleure qualité, et on verra s'élever une flamme très brillante, la chandelle se consumera très rapidement, jusqu'à ce qu'il ne reste plus qu'un peu d'air qui a les caractères du gas acide méphitique, et qui vient, sans contredit, de la graisse, dans la composition de laquelle il entre en quantité. Le phlogistique dégagé par la combustion est saisi par l'air vital, produit la chaleur et pénètre les vaisseaux, et de là vient la diminution de volume que l'on observe. S'il se trouve au commencement plus ou moins d'air incapable d'entretenir le feu, il reste avec le gas acide méphitique, mais sans éprouver aucun changement, et le volume est alors moins diminué.

« J'ai indiqué plus haut la manière d'agir du *gas nitreux*.

« Que l'on fasse fondre dans un vaisseau de verre fermé, un alliage de plomb, d'étain et de bismuth, qui coule au degré de l'eau bouillante, l'air renfermé dans le vaisseau sera diminué en raison de sa bonté, et s'il est absolument pur, il y aura calcination d'une certaine portion du métal, et tout l'air élastique disparaîtra.

« Les étincelles électriques sont de petites flammes qui indiquent le dégagement du phlogistique, et qui produisent aussi la chaleur. Mais ce phlogistique est enlevé, si je ne me trompe, en partie à l'air pur ; car les étincelles électriques ôtent au gas nitreux la propriété de diminuer l'air vital ; ce qu'elles font probablement par déphlogistication. Or, l'air plus ou moins privé du principe inflammable, peut être converti, partie en gas acide méphitique, partie en gas nuisible. Je chercherai à vérifier cette conjecture par quelques expériences appropriées.

« Tous ces faits se concilient parfaitement, et prouvent que l'air pur acquiert par la phlogistication une telle subtilité, qu'il ne peut plus être contenu par les vaisseaux, ni inspiré par les poumons ; mais il ne se forme pas d'air nuisible.

« Si cette phlogistication avait lieu pendant la respiration, on observerait une semblable diminution de volume ; ce qui est démenti par les expériences exactes. J'ai enfermé des souris dans des vaisseaux placés sur le mercure, et les ayant laissé mourir, la diminution de volume n'a pas été de $\frac{1}{150}$; ce qui ne peut avoir d'autre cause que la chaleur même de l'animal, au moment où il a été introduit sous le récipient. Ainsi, ce qui se passe pendant la respiration est bien différent de ce qui se passe dans la combustion. L'air doit plutôt fournir du phlogistique aux poumons, que leur en ôter. L'air, dans lequel la flamme s'éteint peut être respiré presqu'autant de fois que l'air atmosphérique ; dans la déflagration, il se dégage abondamment du phlogistique ; mais l'air pur ne sert qu'à le dissiper ; il ne se corrompt pas, au lieu que cela arrive toujours dans la respiration. Le sang agité dans l'air salubre, ne le diminue pas, mais le rend

incapable de servir à la combustion. Si, comme les modernes le prétendent, il était d'une absolue nécessité que dans la respiration, l'air se chargeât de phlogistique, le gas inflammable serait certainement le plus dangereux de tous. Il est bien vrai qu'il fait périr les animaux; mais son effet n'est ni plus prompt, ni plus meurtrier que celui des autres fluides aériformes, quoiqu'il soit chargé de phlogistique au plus haut degré. Le célèbre Schéele eut le premier la hardiesse de remplir trente fois de suite ses poumons de ce gas retiré du fer par l'acide vitriolique. Après cela, le volume fut le même qu'auparavant; et non seulement le gas perdit la propriété de s'enflammer, mais sa nature fut tellement changée, qu'il éteignait la chandelle. J'ai répété cette expérience avec le même succès, quoique je n'aie pu respirer ce gas tout au plus qu'une vingtaine de fois. Mais le célèbre Fontana en a trouvé en dernier lieu la vraie cause; le gas inflammable, mêlé à l'air commun, peut être respiré sans danger, mais non lorsqu'il est pur.

« A mon sens, toutes les raisons alléguées jusqu'à présent n'empêchant pas encore que le principe inflammable ne puisse, dans une autre combinaison, être innocent, peut être même salubre et nécessaire à l'économie animale. Quand on réfléchira combien ce principe subtil est abondant dans tous les corps organisés, combien de matières différentes il produit par ses différentes proportions, on se persuadera facilement qu'il est nécessaire de réparer continuellement le phlogistique que le sang perd sans interruption dans les vaisseaux qu'il parcourt et par toutes ses secrétions. Il est à souhaiter que les physiciens dirigent leurs observations pour la résolution de ce problème, qu'ils imaginent des expériences appropriées à cet objet, et je suis assuré que le point fondamental sera bientôt éclairci. En attendant, puisque tous les corps organisés ont besoin de bon air pour vivre, je l'appellerai *air salubre*, ou, si l'on aime mieux, *air pur*, jusqu'à ce que sa nature déphlogistiquée soit bien prouvée; et j'appellerai de même *air vicié*, celui qu'on nomme ordinairement phlogistiqué; car il y a plutôt défaut qu'abondance de phlogistique.

« J'exposerai encore ici en peu de mots la théorie des substances aériformes, dont j'ai déjà touché quelque chose dans un discours prononcé à l'Académie royale des Sciences, en 1777, dont une partie me paraît aujourd'hui plus clairement démontrée, une autre partie seulement probable, mais qui se concilient si parfaitement l'une et l'autre, qu'elles sont dignes du moins d'être sérieusement examinées. Après cela, soit qu'elles se confirment, soit qu'elles se détruisent, la philosophie naturelle ne pourra qu'y gagner. Je serai le premier à en dénoncer l'erreur, si je la découvre par quelques nouvelles observations; en attendant, j'espère que cette exquisse pourra donner occasion à quelques expériences décisives.

« Le célèbre Priestley a fait voir, par un grand nombre d'expériences, que l'on pouvait tirer de l'air vital de presque tous les corps, par le moyen de l'acide nitreux; que, suivant les circonstances, cet air était plus ou moins mêlé, tantôt d'acide méphitique, tantôt de gas nitreux, quelquefois d'air nuisible ou phlogistiqué, et souvent de tous en même temps, qui se succédaient sans ordre constant; de sorte que le même mélange, exposé au feu en différents vaisseaux,

donnait ici tel fluide le premier, là le second, et ailleurs le dernier. Il résulte encore de ces observations que l'acide nitreux est très avide de phlogistique, et qu'il peut, suivant les proportions et la force de la combinaison, lui faire subir de grands changements; enfin, que la présence d'une certaine quantité de phlogistique dans un corps, le rend presque toujours immiscible à l'eau. Je suppose au surplus que l'on connaît les autres faits qu'il a établis.

« *L'acide nitreux ne peut-il donc pas être converti en acide méphitique par une certaine dose de phlogistique?* Le principe inflammable lui donne l'élasticité et la légèreté, affaiblit son acidité, augmente son action sur les terres solubles, change ses propriétés, ou lui en communique de nouvelles.

« Une dose un peu plus forte de phlogistique *ne peut-elle pas tempérer cette acidité au point qu'elle échappe à nos recherches ?* Que l'acide ainsi modifié soit immiscible à l'eau, qu'il ne puisse ni perdre, ni acquérir plus de phlogistique? La première de ces qualités le rend peu propre à la respiration, la dernière, peu propre à entretenir le feu, et il a les caractères de l'air qu'on appelle phlogistiqué, et que je nomme nuisible ou gâté.

« Une quantité encore plus considérable de phlogistique *peut l'adoucir complètement, et le rendre propre à la respiration et à la combustion.* Après cela, prend-il une nouvelle augmentation du principe inflammable, il se subtilise assez pour traverser les vaisseaux, il produit la chaleur, et, par cette propriété, fournit le feu et la flamme. Y a-t-il, au contraire, diminution de ce principe et, pour ainsi dire, une certaine calcination, il rétrograde et forme, suivant les circonstances, ou l'air nuisible, ou l'air méphitique.

« Les animaux à poumons paraissent avoir moins de vertu pour déphlogistiquer cet air, que les animaux à trachées et les végétaux ; en effet, les premiers le convertissent en air nuisible, et les seconds en acide méphitique. Les autres expériences que l'on a faites jusqu'à présent sur la végétation ont donné des résultats très différents; ce qui tient, si je ne me trompe, principalement des circonstances différentes dans lesquelles on a opéré. On sait que les végétaux languissent dans l'obscurité ; qu'ils deviennent transparents et sans couleur (ce qu'on appelle *étiolés*), et qu'ainsi altérés, ils sont bientôt rétablis si on les expose aux rayons du soleil. En effet, la lumière est composée de la matière de la chaleur, avec excès de phlogistique. Cet excès est d'abord absorbé; ensuite, mais plus difficilement, la portion de ce principe, qui constitue la matière même de la chaleur ; et de cette manière l'autre principe, c'est-à-dire l'air vital, devient libre. On doit donc observer des effets différents, suivant le degré de chaleur, la différente position des végétaux par rapport à la lumière et leur énergie particulière pour décomposer la lumière et la chaleur. L'eau même qui paraît la plus pure recèle souvent des corps organisés très subtils qui échappent à la vue, et qui, placés au soleil, décomposent la lumière en végétant et produisant de l'air vital.

« S'il est vrai, ce que j'avoue n'avoir pas encore vérifié avec assez d'exactitude, que les airs nuisibles, agités dans l'eau, deviennent salubres, tous, dans cette hypothèse, à l'exception du gas inflammable, se chargeraient de phlogistique. L'eau contient souvent un peu d'air vital, et nous éprouvons tous les

jours que l'on recueille de nouveau de l'air disséminé dans l'eau, à l'aide d'une longue agitation, et surtout la chaleur augmentant un peu. Ne serait-ce pas là la cause de ce qu'on appelle air corrigé? L'eau privée d'air par l'ébullition, en reprend spontanément dans l'atmosphère. Au surplus, l'eau n'est fluide que par la chaleur; elle contient une quantité qui répond à 72 degrés du thermomètre de Suède (37.6 de Réaumur). J'ai peine à croire que la matière de la chaleur se décompose par l'agitation; mais si cela était possible, avec le concours d'un air appauvri de phlogistique, il y aurait à la fois deux causes de production d'air vital : d'une part, l'air nuisible serait corrigé par le phlogistique abondant; d'autre part, la matière de la chaleur perdant son phlogistique, il y aurait une certaine quantité d'air pur mise en liberté.

« Cependant on ne peut encore décider quelle sera ici la place du *gaz nitreux*. Il tient sans doute une plus grande quantité de phlogistique que l'acide méphitique, mais plus faiblement combiné, à cause de l'humidité qui entre en même temps dans sa composition, ainsi que le célèbre Fontana l'a prouvé. On ignore encore la raison pour laquelle l'air vital, chargé d'avance de phlogistique, a néanmoins le pouvoir d'en dépouiller le gas nitreux.

« Il est très certain que le gas inflammable abonde aussi en phlogistique; mais sa composition est d'ailleurs fort peu connue. D'un côté, il ne peut exister parfait dans les corps avant sa séparation, puisqu'alors l'acide nitreux devrait aussi le dégager; d'autre part, il paraît n'avoir besoin de mélange d'aucun acide, puisqu'on le tire du fer aussi bien par l'acide muriatique que par l'acide vitriolique, et même par tous les acides, à l'exception des acides nitreux et arsénical; et ce qui est plus important, sans le secours d'aucun acide, par la seule action du feu à un degré convenable. Il est changé, par la respiration, en air nuisible; dès lors, si la théorie que je viens d'exposer est fondée, il faut en chercher le principe dans l'acide nitreux; mais, comme l'air vital, en prenant plus de phlogistique, devient matière de la chaleur, et que le gas inflammable paraît tenir plus de phlogistique que l'air vital, et cependant ne se trouve pas assez subtil pour pénétrer les vaisseaux, il faut peut-être imaginer une combinaison particulière; car il n'est pas facile de concevoir que la seule addition d'un principe aussi subtil que le phlogistique, change le tissu au point de le rendre imperméable par les pores du verre. Je ne dissimulerai pas néanmoins que le soufre, qui est plus riche en phlogistique, est plus dense que l'acide vitriolique. Au surplus, quoique le gas inflammable tienne en dissolution un peu de métal, qu'il l'enlève avec lui et le dépose enfin dans l'eau, je ne crois pas que l'on doive en conclure que cette partie métallique entre nécessairement dans sa composition. Tous les autres fluides aériformes peuvent de même se charger de matières hétérogènes, et les abandonner ensuite sans perdre les caractères qui leur sont propres,

« La nature marche par degrés insensibles; mais nous ne pouvons la suivre pas à pas; à peine pouvons-nous distinguer les gros anneaux de la chaîne. On ne peut douter que les autres fluides élastiques ne soient des substances intermédiaires de ceux qui nous sont connus, puisqu'il est certain que l'air vital, le gas nitreux et le gas inflammable ne sont pas eux-mêmes toujours au même degré de vertu et d'efficacité.

Schéele. — Dès 1770, Schéele, en examinant le spath-fluor, avait découvert l'acide fluorique (acide fluorhydrique); en 1774, dans ses recherches sur le manganèse, il avait obtenu l'acide muriatique déplogistiqué (chlore).

Son *Traité de l'air et du feu*, quoique paru seulement en 1777, était déjà rédigé avant juillet 1775, d'après ce que dit Bergman, et les expériences qu'il contient sont évidemment antérieures de quelques années.

Voici d'après Schéele, quelles sont les propriétés générales de l'air atmosphérique :

1° Le feu brûle un certain temps dans une quantité donnée d'air;

2° Si le feu en brûlant ne fournit pas de fluide aériforme, cette quantité donnée d'air se trouve diminuée d'environ un tiers à un quart, lorsque le feu s'y est éteint lui-même ;

3° L'air ne s'unit pas avec l'eau commune ;

4° Toutes les espèces d'animaux renfermés dans une quantité donnée d'air, y vivent un certain temps;

5° Les semences, comme les pois, par exemple, renfermées avec un peu d'eau dans une quantité donnée d'air, au moyen d'une chaleur médiocre, poussent des racines et s'élèvent à une certaine hauteur.

Ainsi tout fluide aériforme qui n'a pas ces propriétés (et s'il ne lui en manquait même qu'une seule) n'est pas de l'air commun.

L'air, dit ensuite Schéele, est composé de deux espèces de fluides élastiques. Pour le prouver, il fait un grand nombre d'expériences, parmi lesquelles nous citerons les suivantes :

1° « Ayant fait dissoudre une once de foie de soufre alkalin dans 8 onces d'eau, je versai quatre onces de cette dissolution dans une bouteille vide, qui pouvait contenir vingt-quatre onces d'eau ; je la fermai avec un bouchon le plus exactement qu'il me fût possible ; je renversai la bouteille ; j'en posai le col dans un petit vase plein d'eau ; je la laissai pendant quinze jours dans cette position. Pendant cet intervalle, la dissolution perdit une partie de sa couleur rouge, et il se précipita quelque peu de soufre. Ce temps révolu, je pris la bouteille ; je la tins la tête plongée dans un grand bassin d'eau et le corps au-dessus de l'eau; je la débouchai dans cette position sous l'eau, qui s'y éleva rapidement ; je la fermai, la retirai de l'eau, et trouvai que le fluide qu'elle contenait pesait dix onces. Si l'on en déduit les quatre onces de dissolution sulfureuse, il reste six onces. Il s'était donc perdu dans quinze jours six parties d'air sur vingt-quatre.

2° « Je mis dans un matras mince, qui contenait trente onces d'eau, neuf grains de phosphore urineux ; j'en fermai l'ouverture hermétiquement. Je chauffai avec une lumière la place du matras où était le phosphore qui, en commençant à se fondre, s'enflamma tout de suite ; le matras se remplit d'un nuage blanc qui s'attacha à ses parois ; c'était l'acide concret du phosphore sous la forme de fleur blanche. Lorsque le matras fut refroidi, je l'ouvris en le tenant renversé sous l'eau. L'air extérieur força l'eau d'y entrer jusqu'à la concurrence de neuf onces.

3° « Ayant laissé dans le même matras bien bouché plusieurs morceaux de phosphore pendant six semaines, ou jusqu'à ce qu'il eut cessé de luire, je trouvai qu'il s'était perdu un tiers d'air.

Schéele conclut que la présence du phlogistique, cette base inflammable élémentaire, est prouvée par chacune de ses expériences, et que l'air est composé de deux fluides différents, dont l'un ne manifeste aucune affinité pour le phlogistique, tandis que l'autre qui forme entre la troisième et la quatrième partie de toute la masse de l'air, est proprement destiné à l'attirer.

Schéele, en 1778, (*Expériences sur la quantité d'air pur qui se trouve dans notre atmosphère)* détermina la composition de l'air atmosphérique en employant un mélange de limaille de fer et de soufre humide. Il plaçait ce mélange dans une petite coupelle supportée par une tige reposant au milieu d'un vase contenant de l'eau, et le recouvrait au moyen d'une cloche plongeant dans l'eau du vase. L'*air vital* était absorbé par le mélange de soufre et de limaille de fer ; l'eau, par conséquent, montait dans la cloche. De l'élévation de l'eau dans la cloche, Schéele en conclut que l'air atmosphérique renferme $\frac{9}{33}$ de son volume d'air pur.

« L'air, dit-il, est donc un mélange de deux fluides élastiques bien distincts, dont l'un s'appelle air vicié ou corrompu, parce qu'il est absolument dangereux et mortel soit pour les animaux, soit pour les végétaux ; l'autre s'appelle *air pur* ou *air du feu*, parce qu'il est tout-à-fait salutaire et qu'il entretient la respiration. »

« Lorsque Schéele présenta, en 1775, à Bergman son ouvrage rédigé et terminé, dit Fourcroy, les principales découvertes de Priestley sur l'air vital, et surtout celles de Lavoisier sur la combustion, lui étaient entièrement inconnues. Seul, avec le secours de son génie, il avait projeté depuis longtemps et entièrement exécuté un ouvrage sur un sujet qui avait tant occupé et illustré Boerhaave ; il sut le traiter d'une manière bien différente et absolument nouvelle, sans presque aucun des appareils ingénieux que les chimistes français et anglais ont commencé à imaginer à l'époque où Schéele mettait la dernière main à son ouvrage ; cet habile homme se servait de fioles ordinaires, de vessies, de jarres, de bocaux renversés, de cucurbites même, presque à la manière de Mayow, à la fin du XVIIe siècle ».

Malheureusement, Schéele était un fervent adepte du phlogistique, et, d'expériences étonnantes comme habileté et précision, il tirait des conclusions erronées, pour défendre ce mythe qui a tant tourmenté les chimistes du XVIIIe siècle.

— « Toutes les fois qu'il ne s'agit que des faits, Scheele est infaillible.

« Mais il n'en est plus de même quand il arrive à poser des théories générales : alors on voit avec regret que son imagination l'emporte, qu'elle l'entraîne à des écarts que l'on était loin d'attendre d'un esprit si droit, et l'on ne peut méconnaître le secours que des études mathématiques préparatoires lui auraient fourni pour ses recherches de philosophie naturelle. Ainsi, lorsqu'il a voulu s'élever à la théorie de l'air et du feu, il a créé un ouvrage que les contemporains plaçaient bien au-dessus de ses mémoires, mais que la postérité juge autrement.

« Il y établit, il est vrai, la véritable composition de l'air, qu'il présente comme formé de deux principes, dont l'un est absorbable par les sulfures alcalins et un

certain nombre d'autres corps, tandis que le second, qu'il nomme *air corrompu*, reste intact; son analyse de l'air est même exacte. D'un autre côté, ayant obtenu l'oxygène en décomposant par le feu le nitre, l'acide nitrique, le peroxyde de manganèse, l'oxyde de mercure, l'oxyde d'argent, il décrit très bien toutes les propriétés de ce gaz, qu'il désigne sous le nom d'*air du feu*. Jusque là tout est bien, il est encore dans le domaine des faits; mais cherche-t-il à s'élever plus haut, il tombe dans des théories où l'on à peine à concevoir qu'un esprit si pénétrant ait pu se jeter. Pour lui, la chaleur et la lumière sont composées de phlogistique et d'air du feu; il suppose pesants le phlogistique et l'air du feu, et, par une bizarrerie dont on ne saurait se rendre compte, il admet que, de leur combinaison, peut résulter un corps sans pesanteur; il s'imagine que ce produit devient assez subtil pour traverser le verre et s'évanouir, d'abord sous forme de chaleur, puis à l'état de lumière. Enfin, pour expliquer la remarque qu'il avait faite, que l'azote, son *air corrompu*, était un peu plus léger que l'air, il le regarde comme dilaté par la production énorme de chaleur qui s'est produite, pendant la combustion du corps qui s'est emparé de l'oxygène et dont il croit que cet air corrompu garde toujours quelque chose.

« Ainsi Schéele, avec des expériences dont le nombre, la variété, l'exactitude, vous étonnent à chaque instant, arrive à des conclusions si erronées et si étranges, que Lavoisier les a dissipées d'un souffle.

« C'est que Schéele, comme Becher, comme Stahl, attache la plus grande importance aux modifications de la forme des corps, et presque aucune aux modifications de leur poids. D'où résulte que Schéele demeure infaillible tant qu'il se borne à traiter les questions où les modifications de la matière se bornent à la forme, et qu'il erre à chaque pas dès qu'il aborde celles qui exigent la notion du poids, l'emploi de la balance » (Dumas, *Philosophie chimique*).

Comme conclusion de ce chapitre, nous rapporterons ici les paroles de Fourcroy sur l'influence exercée par les travaux de Lavoisier sur la chimie pneumatique ;

« De 1777 à 1785, dit-il, malgré les grands efforts et les nombreux mémoires de Lavoisier, il était bien véritablement seul de son opinion sur l'exclusive influence de l'air dans les opérations naturelles ; tout en admettant la base de ses expériences et la vérité de ses résultats, les chimistes, témoins de leur exactitude et de leur mérite, ne renonçaient point encore à l'existence du phlogistique; et la théorie qu'ils suivaient dans leurs ouvrages, leurs mémoires et leurs démonstrations, n'était toujours qu'un accord plus ou moins forcé entre celle de Stahl et l'action de l'air. C'était pour les bons esprits, pour les têtes les plus froides et les plus exercées à la culture des sciences, une sorte de neutralité qui résistait non aux découvertes, mais au renversement total de l'ancien ordre d'idées; ce parti sage attendait, pour adopter un changement total, une victoire encore plus décisive sur la marche de la nature, et il devait ne la trouver qu'à l'époque de la décomposition et de la recomposition de l'eau.

« Quoique cette dernière découverte, une des plus brillantes qui puisse honorer l'esprit humain, ait dû lever les doutes et dissiper les incertitudes d'une grande partie des chimistes, il s'en est cependant trouvé quelques-uns qui ne se

sont point encore rendus, qui ont même tiré de cette étonnante expérience de nouveaux sujets d'opposition et de difficultés, et qui en ont fait une objection à la doctrine pneumatique. On reconnut bien dans ce nouveau combat l'effet d'un préjugé ancien et l'influence de l'habitude. Déjà l'idée de l'air composé, formé de plusieurs fluides élastiques, répugnait à ceux qui ne voulaient pas renoncer à la doctrine des éléments; que ne dût pas faire l'annonce de la composition de l'eau, placée depuis les écoles grecques presque à la tête des principes primitifs.

« Aussi la résistance aux nouvelles idées devint-elle beaucoup plus forte encore de la part de ceux qui vivaient sous l'empire de ce préjugé ; il résulta cependant des attaques plus directes et plus violentes qu'ils portèrent alors contre la doctrine de Lavoisier, qu'elle n'eût plus que ce combat à soutenir, et que mieux défendue par la réunion des savants qui se rangèrent alors de son côté, elle sortit promptement victorieuse de cette dernière lutte, et n'eût bientôt plus rien à craindre des atteintes de ses adversaires, dont le nombre diminua successivement depuis cette époque. Ce qui pouvait lui arriver de plus heureux eût aussi lieu à la même époque : ce fût que plusieurs de ceux qui avaient pris longtemps parti contre cette doctrine pneumatique et qui l'avaient combattue avec le plus d'énergie, reconnurent enfin sa supériorité, avouèrent qu'ils étaient vaincus, qu'ils n'avaient plus rien à lui opposer, et se rangèrent parmi ses partisans les plus décidés. »

En 1803, parut à Ratisbonne un livre bizarre, ayant pour titre: *Matériaux pour servir de base à une chimie du XIXe siècle*, publié par OErsted, lequel n'était qu'un sommaire d'un ouvrage plus considérable que Winterl, professeur de chimie et de botanique à Pesth, rédigeait en latin. OErsted, dans sa préface, se plaint de l'imperfection du système de Lavoisier, qui laisse sans réponse des questions aussi importantes que celles-ci : « Pourquoi les acides et les alcalis se saturent-ils ? » — « Quel est le principe universel des métaux ? »

Winterl prétend que dans tous les règnes de la nature se trouve une substance jusqu'à présent inconnue, à laquelle il donne le nom d'*andronia*. Cette substance jouit des propriétés suivantes :

1° Elle est acide et se combine avec toutes les bases, excepté l'ammoniaque ;

2° Quand elle n'est pas en contact avec l'air vital ou avec un acide elle est fixe au feu ;

3° Elle forme des *synsomaties* (combinaisons) avec les acides, et dans cet état :

a, elle leur ôte un peu de leur capacité pour les bases ;

b, elle ne peut être séparée des acides par aucune base ;

c, elle renverse l'ordre des affinités des acides, de sorte que les bases doivent être rangées ainsi, par ordre d'affinité décroissante pour les acides : oxydes métalliques, terres, alcalis, qui est aussi l'ordre de l'andronia pure ;

d, avec l'air vital, elle donne :

1° Du gaz azote ;

2° De l'acide carbonique ;

e, avec beaucoup d'air vital et de principe acide, elle paraît donner de l'acide nitrique ;

4° Avec l'hydrogène, elle forme la matière qui constitue la plus grande partie des corps organiques, le lait, l'albumine, etc. ;

5° Avec les oxydes métalliques qui contiennent peu d'oxygène, elle donne soit de l'azote, soit de l'acide carbonique. Elle semble laisser un oxyde métallique.

L'auteur indique le procédé suivant pour préparer cette substance si extraordinaire : on fait détoner du charbon avec du nitre, on lave le résidu (silice) et on filtre ; l'*andronia* reste sur le filtre. On peut encore employer le procédé suivant : on abandonne dans une cave une solution de potasse du commerce, et, quand on suppose que l'acide carbonique de l'air a précipité toute la silice, on dissout dans quatre parties d'eau, on fait geler, on enlève la glace qui se forme, et l'*andronia*, précipité par le froid, peut être recueillie sur un filtre.

L'andronia se combine avec la potasse, la chaux, etc., et convertit cette dernière tantôt en potasse, tantôt en silice. L'*androniate de potasse* peut convertir le plomb en baryte, etc.

Mais nous occuper plus longtemps de ce fatras d'insanités serait perdre notre temps ; laissons rentrer dans l'oubli ce livre et son auteur. Que le lecteur veuille bien nous pardonner d'en avoir parlé un instant ; nous l'avons fait seulement pour montrer que, même en l'année 1803, quelques rares esprits étaient encore réfractaires aux doctrines émises par Lavoisier, vingt ans auparavant.

CHAPITRE IV

LA NOMENCLATURE ET LA NOTATION CHIMIQUES

Nomenclature.—La confusion des termes employés dans le langage chimique, jusqu'à l'époque de la réforme dont nous allons nous occuper, était extrême. Un même corps était désigné souvent par un grand nombre de noms, plus barbares les uns que les autres : ainsi le sulfate de potasse était désigné indifféremment par l'un des noms qui suivent : *panacea duplicata*, *panacea holsatica*, *sal duplicatum*, *arcanum duplicatum*, *arcanum hosteiniense*, *tartarus vitriolatus*, *nitrum vitriolatum*, *sal polychrestum Glaseri*, *vitriolatum potassinatum*. Un grand nombre des noms donnés aux substances chimiques ne reposaient que sur des analogies très éloignées. « Ainsi l'on disait : *huile* de vitriol, *beurre* d'antimoine, *foie* de soufre, *crême* de tartre, *sucre* de saturne; les chimistes semblaient avoir emprunté le langage des cuisinières » (Dumas).

« Une partie des expressions dont on se sert en chimie, disait Lavoisier, y a été introduite par les alchimistes; il leur aurait été difficile de transmettre à leurs lecteurs, ce qu'ils n'avaient pas eux-mêmes, des idées justes et vraies. De plus, leur objet n'était pas toujours de se faire entendre. Ils se servaient d'un langage énigmatique qui leur était particulier, qui, le plus souvent, présentait un sens pour les adeptes, un autre sens pour le vulgaire, et qui n'avait rien d'exact et de clair, ni pour les uns, ni pour les autres. C'est ainsi que l'huile, le mercure, l'eau elle-même des philosophes n'étaient ni l'huile, ni le mercure, ni l'eau dans le sens que nous y attachons. L'*homo galeatus*, l'homme armé, désignait une cucurbite garnie de son chapiteau; la *tête de mort*, un chapiteau d'alambic; *le pélican* exprimait un vaisseau distillatoire; le *caput mortuum*, la terre damnée, signifiait le résidu d'une distillation.

« Une autre classe de savants, qui n'ont pas beaucoup moins défiguré le langage de la chimie, sont les chimistes systématiques. Ils ont rayé du nombre des faits, ce qui ne cadrait pas avec leurs idées; ils ont, en quelque façon, dénaturé ceux qu'ils ont bien voulu conserver; ils les ont accompagné d'un appareil de raisonnement, qui fait perdre de vue le fait en lui-même; en sorte que la science n'est plus entre leurs mains que l'édifice élevé par leur imagination. »

Macquer et Baumé avaient déjà reconnu la nécessité d'apporter certaines mo-

difications aux termes employés en chimie, et essayé, dans leurs cours et dans leurs ouvrages, de réunir sous une dénomination commune les corps qui offrent entre eux quelques analogies. Ainsi ils désignaient les sels métalliques par le nom de l'acide et par celui du métal qui entrent dans leur composition; ils avaient classé sous le nom de *vitriols* tous les sels résultant de la dissolution d'un métal dans l'acide sulfurique; sous le nom de *nitres*, tous les sels dans lesquels entre l'acide nitrique.

« Il y a trois espèces de vitriols, dit Macquer dans son *Dictionnaire de chimie* : 1° le *vitriol de fer*; 2° le *vitriol de cuivre*; 3° le *vitriol de zinc*. Il serait à propos de donner la même dénomination de *vitriol* à tous les sels vitrioliques à base métallique, peut-être même conviendrait-il de comprendre sous le nom général de *vitriol*, les sels vitrioliques quelconques.....

« L'acide nitreux, combiné avec toutes les substances dont on vient de faire mention pour l'acide vitriolique, forme des sels auxquels on peut donner la dénomination générale de *nitres*, en spécifiant chaque sel par le nom de la substance unie à l'acide. »

Mais ce fut Guyton-Morveau qui fit le mieux comprendre la nécessité de réformer le langage chimique dans un petit ouvrage intitulé : *Mémoire sur les dénominations chimiques, la nécessité d'en perfectionner le système, les règles pour y parvenir, suivi d'un tableau d'une nomenclature chimique*, publié à Dijon en 1782. Il proposait de rassembler, dans les mêmes groupes et sous des noms génériques communs, les corps qui se ressemblent par leurs propriétés et leur mode de formation. Mais ce n'était là qu'un essai de nomenclature très imparfait, qui demandait de nombreuses modifications. Il est juste cependant de conserver à Guyton-Morveau le mérite d'avoir insisté sur la nécessité de fonder une nomenclature rationnelle, et d'avoir, en outre, essayé de la réaliser.

Guyton-Morveau posa, sous forme de principes, les règles qui doivent présider à la formation des noms des substances chimiques.

Premier principe. — Une phrase n'est point un nom; les êtres et les produits chimiques doivent avoir leurs noms qui les indiquent dans toutes les occasions, sans qu'il soit besoin de recourir à des circonlocutions.

Second principe. — Les dénominations doivent être, autant qu'il est possible, conformes à la nature des choses. Ainsi le nom d'*huile de vitriol* est contraire à cette règle, en ce qu'il porte le signe du caractère huileux tout à fait étranger à cette substance. Le nom d'*acide vitriolique* étant donné, tous les corps formés de ce dissolvant sont des *vitriols*; le produit de sa combinaison avec le plomb est le *vitriol de plomb* ou du *plomb vitriolé*.

Guyton-Morveau fait suivre ce principe de trois corollaires :

1° *Le nom primitif appartient de préférence à l'être le plus simple, à l'être entier, à l'être non altéré; l'expression qui modifie, qui particularise, doit venir par forme d'épithète, ou dans un ordre analogue.*

Ainsi, par le mot *antimoine*, on ne doit désigner que le métal, et non sa mine;

l'antimoine uni au soufre est l'antimoine minéralisé, la mine d'antimoine, ou mieux encore la pyrite d'antimoine.

2° *La dénomination d'un composé chimique n'est claire et exacte qu'autant qu'elle rappelle les parties composantes par des noms conformes à leur nature.*

Les êtres simples, ou considérés comme simples, doivent sans doute avoir chacun leur nom particulier ; mais ce serait surcharger la langue d'une foule de mots inutiles et embarrassants, que de créer un signe propre à chaque composition ;

3° *Les noms d'inventeurs, qui ne peuvent avoir avec les choses aucune conformité, ni individuelle, ni générique, doivent être proscrits de toute grande nomenclature.*

Qu'est-ce que le *sel de Gauber* ? Qu'est-ce que le *sel de Seignette* ? etc., etc.

Troisième principe. — Lorsqu'on n'a pas une connaissance certaine du caractère qui doit principalement déterminer la dénomination, il faut préférer un nom qui n'exprime rien à un nom qui pourrait exprimer une idée fausse.

Quatrième principe. — Dans le choix des dénominations à introduire, on doit préférer celles qui ont leurs racines dans les langues mortes les plus généralement répandues, afin que le mot soit facile à retrouver par le sens, et le sens par le mot. Ainsi, au lieu de dire *terre du spath pesant, terre pesante*, on doit dire *Barote*, de βαρος. On désignera par l'épithète *barotique* tous les sels contenant cette substance.

Cinquième principe. — Les dénominations doivent être assorties avec soin au génie de la langue pour laquelle elles sont formées. Ainsi, comme de *craie* on n'a pas fait *crayacée*, mais *crétacée*, pour qualifier les substances tirées du suif, des fourmis, de l'oseille, etc., il vaut mieux dire *sébacé, formicin, oxalin*, etc., au lieu de *suifacé, fourmieux, oseillique*, etc., comme étant plus conformes au génie de la langue française.

Guyton de Morveau fait ensuite l'application de ces principes aux dénominations des diverses substances chimiques.

Terres. — La silice, qui était alors considérée comme une terre, est appelée *quartz*. La terre qui sert de base à l'alun est désignée sous le nom d'*alumine* ; la chaux, sous celui de *calce*. La quatrième terre est la *magnésie* ; la cinquième reçoit le nom de *barote*.

Les trois dernières terres étant susceptibles de passer à un autre état par la calcination, prendront, après cette opération, les noms de *chaux* ou de *terre caustique*. On désignera par le nom d'*hépar* la combinaison de ces terres avec le soufre.

Alcalis. — L'*alcali végétal* doit être désigné par le nom de *potasse* ; l'*alcali minéral* par celui de *soude* ; l'*alcali volatil* par celui d'*ammoniac*.

Acides. — Il y a peu de choses à faire, dit Guyton, pour rectifier la nomenclature des vitriols et des nitres, ou, pour mieux dire, il n'y a qu'à y rapporter

les noms que nous venons d'assigner aux substances qui sont les bases de ces sels.

Les sels formés par l'acide marin doivent être désignés par le nom de *muriates*.

Les sels dans lesquels entre l'acide régalin (eau régale) sont appelés *régaltes*.

L'acide tiré du spath-fluor est nommé *acide fluorique*.

Les sels formés par les acides arsénical et acéteux portent le nom de *arséniates* et *acétes*; ceux provenant de l'acide tartareux sont désignés par le mot *tartres*.

L'acide *saccharin* (acide oxalique) donne les *sacchartes* ; l'acide citronien, les *citrates ;* l'acide oxalin, les *oxaltes ;* l'acide phosphorique, les *phosphates ;* l'acide formicin, les *formiates ;* l'acide sébacé, les *sébates ;* l'acide galactique, les *galactes ;* l'acide carbonique, les *méphites*.

Le système proposé par Guyton n'eut pas beaucoup de succès; en effet, ce chimiste était encore à cette époque, un des fervents adeptes du phlogistique. Il n'était pas au courant des expériences de Lavoisier, ou tout au moins n'admettait pas complètement sa théorie.

Il classait les corps en trois groupes : les acides, les sels et les base. :

Acides	Sels	Bases
Vitriolique	Vitriols	Phlogistique
Nitreux	Nitres	Calce (chaux)
Arsenical	Arséniates	Barote (baryte)
Boracin	Boraxs	Or
Fluorique	Fluors	Argent
Citronien	Citrates	Platine
Oxalique	Oxaltes	Mercure
Sébacé	Sébates	Cuivre
		Esprit-de-vin.

Les noms des acides, comme on le voit, ont des désinences variables; aucune règle ne préside à leur formation. Ces acides, par leur union avec les bases, forment des sels, dont les désinences, n'ont rien de fixe; ainsi l'acide nitreux (a. nitrique) donne les nitres; l'acide vitriolique, les vitriols, etc. Dans la colonne des bases figure au premier rang le phlogistique, puis viennent les véritables bases (chaux, baryte, etc.), et enfin les métaux. Lavoisier avait cependant déjà montré que les métaux ne pouvaient jamais faire fonction de bases, et que leurs oxydes seuls étaient capables de remplir ce rôle.

En 1786, Guyton-Morveau fit exprès un voyage à Paris pour s'appuyer des conseils de quelques chimistes de l'Académie concernant sa nomenclature, pour voir aussi et répéter les expériences de Lavoisier.

Devant l'évidence des faits, il fit de bonne grâce le sacrifice de ses idées personnelles. L'amour de la propriété littéraire, comme le dit Lavoisier, céda chez lui à l'amour de la science, et il entreprit dès lors en commun avec Lavoisier, Berthollet et Fourcroy, qui avaient été chargés par l'Académie d'examiner son ouvrage, un travail suivi et complet sur la nomenclature.

Le 18 avril 1787, Lavoisier lut devant l'Académie son *Mémoire sur la nécessité de réformer et de perfectionner la nomenclature de la chimie*. « Le travail que nous présentons à l'Académie a été entrepris en commun par M. de Morveau, par M. Berthollet, par M. Fourcroy et par moi ; il est le résultat d'un grand nombre de conférences, dans lesquelles nous avons été aidés des lumières et des conseils d'une partie des géomètres de l'Académie et de plusieurs chimistes.....

« Dans les conférences qui se sont établies, nous avons cherché à nous pénétrer tous du même esprit : nous avons oublié ce qui avait été fait, ce que nous avions fait nous-mêmes, pour ne voir que ce qu'il y avait à faire ; et ce n'est qu'après avoir passé plusieurs fois en revue toutes les parties de la chimie, après avoir profondément médité sur la métaphysique des langues, et sur le rapport des idées avec les mots, que nous avons hasardé de nous former un plan ».

Il y a trois choses à distinguer dans toute science physique, dit Lavoisier. « La série des faits qui constitue la science ; les idées qui rappellent les faits ; les mots qui les expriment. Le mot doit faire naître l'idée ; l'idée doit peindre le fait ; ce sont trois empreintes d'un même cachet, et comme ce sont les mots qui conservent les idées et qui les transmettent, il en résulte qu'il serait impossible de perfectionner la science, si on n'en perfectionnait le langage, et que quelque vrais que fussent les faits, quelque justes que fussent les idées qu'ils auraient fait naître, ils ne transmettraient encore que des impressions fausses, si on n'avait pas des expressions exactes pour les rendre. La perfection de la nomenclature de la chimie, envisagée sous ce rapport, consiste à rendre les idées et les faits dans leur exacte vérité, sans rien supprimer de ce qu'ils présentent, surtout sans y rien ajouter ; elle ne doit être qu'un miroir fidèle ; car nous ne saurions trop le répéter, ce n'est jamais la nature, ni les faits qu'elle présente, mais notre raisonnement qui nous trompe.

« Il est temps de débarrasser la chimie des obstacles de toute espèce qui retardent ses progrès ; d'y introduire un véritable esprit d'analyse, et nous avons suffisamment établi que c'était par le perfectionnement du langage, que cette réforme devait être opérée. Nous sommes bien éloignés sans doute de connaître tout l'ensemble, toutes les parties de la science ; on doit donc s'attendre qu'une nomenclature nouvelle, avec quelque soin qu'elle soit faite, sera loin de son état de perfection ; mais pourvu qu'elle ait été entreprise sur de bons principes, pourvu que ce soit une méthode de nommer, plutôt qu'une nomenclature, elle s'adoptera naturellement aux travaux qui seront faits dans la suite ; elle marquera d'avance la place et le nom des nouvelles substances qui pourront être découvertes, et elle n'exigera que quelques réformes locales et particulières.

« Nous serions en contradiction avec tout ce que nous venons d'exposer, si nous nous livrions à de grandes discussions sur les principes constituants des corps et sur leurs molécules élémentaires. Nous nous contenterons de regarder ici comme simples toutes les substances que nous ne pouvons pas décomposer ; tout ce que nous obtenons en dernier résultat par l'analyse chimique. Sans doute un jour ces substances, qui sont simples pour nous, seront décomposées à leur tour, et nous touchons probablement à cette époque pour la terre siliceuse et pour les alcalis fixes ; mais notre imagination n'a pas dû devancer les faits, et nous n'avons pas dû en dire plus que la nature ne nous en apprend.

« Ce sont ces substances, que nous appellons sans doute improprement substances simples, que nous avons cru devoir nommer les premières ; la plupart portent déjà des noms dans l'usage de la société ; et, à moins que nous n'y ayons été forcés par des motifs très déterminants, nous nous sommes fait une loi de les conserver. Mais lorsque ces noms entraînaient des idées évidemment fausses, lorsqu'ils pouvaient faire confondre ces substances avec celles qui sont douées de propriétés différentes ou opposées, nous nous sommes permis d'en substituer d'autres que nous avons le plus souvent empruntés du grec. Nous avons fait en sorte d'exprimer par ces nouveaux noms la propriété la plus générale, la plus caractéristique du corps qu'ils désignaient. Nous y avons trouvé deux avantages : le premier, de soulager la mémoire des commençants, qui retiennent difficilement un mot nouveau, lorsqu'il est absolument vide de sens ; le second, de les accoutumer de bonne heure à n'admettre aucun mot sans y attacher une idée.

« A l'égard des corps qui sont composés de deux substances simples, comme leur nombre est déjà fort considérable, il était indispensable de les classer. Dans l'ordre naturel des idées, le nom de classe et de genre est celui qui rappelle les propriétés communes à un grand nombre d'individus ; celui d'espèce est celui qui ramène l'idée aux propriétés particulières de quelques individus. Cette logique naturelle appartient à toutes les sciences ; nous avons cherché à l'appliquer à la chimie.

« Les acides, par exemple, sont composés de deux substances de l'ordre de celles que nous regardons comme simples : l'une, qui constitue l'acidité et qui est commune à tous ; c'est de cette substance que doit être emprunté le nom de classe ou de genre ; l'autre, qui est propre à chaque acide, qui est différente pour chacun, qui les différencie les uns des autres, et c'est de cette substance que doit être emprunté le nom spécifique.

« Mais, dans la plupart des acides, les deux principes constituants, le principe acidifiant et le principe acidifié, peuvent exister dans des proportions différentes qui constituent également des points d'équilibre ou de saturation ; c'est ce qu'on observe dans l'acide vitriolique et dans l'acide sulfureux ; nous avons exprimé ces deux états du même acide, en faisant varier la terminaison du nom spécifique.

« Les chaux métalliques sont composées d'un principe qui est commun à toutes, et d'un principe particulier propre à chacune ; nous avons dû également les classer sous un nom générique, dérivé du principe commun, et les différencier les unes des autres, par le nom particulier du métal auquel elles appartiennent.

« Les substances combustibles, qui, dans les acides et dans les chaux métalliques, sont un principe spécifique et particulier, sont susceptibles de devenir à leur tour un principe commun à un grand nombre de combinaisons. Les foies de soufre et toutes les combinaisons sulfureuses ont été longtemps les seuls connus en ce genre : on sait aujourd'hui que le charbon se combine avec le fer, et peut-être avec plusieurs autres métaux ; qu'il en résulte, suivant les proportions de l'acier, de la plombagine, etc. Nous avons encore rassemblé ces diffé-

rentes combinaisons sous des noms génériques, dérivés de celui de la substance commune, avec une terminaison qui rappelle cette analogie, et nous les avons spécifiées par un autre nom dérivé de leur substance propre.

« La nomenclature des êtres composés de trois substances simples présentait un peu plus de difficultés, en raison de leur nombre, et surtout parce qu'on ne peut exprimer la nature de leurs principes constituants, sans employer des noms plus composés. Nous avons eu à considérer dans les corps qui forment cette classe, tels que les sels neutres, par exemple : 1° le principe acidifiant qui est commun à tous ; 2° le principe acidifiable qui constitue leur acide propre ; 3° la base saline terreuse et métallique qui détermine l'espèce particulière de sel. Nous avons emprunté le nom de chaque classe de sel de celui du principe acidifiable commun à tous les individus de la classe ; nous avons ensuite distingué chaque espèce par le nom de la base saline terreuse ou métallique qui lui est particulière.

« Un sel, quoique composé des trois mêmes principes, peut être cependant dans des états très différents, par la seule différence de leur proportion. Le sel sulfureux de Stahl (sulfite de potasse), le tartre vitriolé (sulfate de potasse), le tartre vitriolé avec excès d'acide, sont trois sels, dont les propriétés ne sont pas les mêmes, et cependant ils sont tous trois composés de soufre, de principe acidifiable et d'alkali fixe. La nomenclature que nous proposons aurait été défectueuse, si elle n'eût pas exprimé ces différents états, et nous y sommes principalement parvenus par des changements de terminaisons que nous avons rendues uniformes pour un même état des différents sels.

« Enfin, nous sommes arrivés au point que, par le mot seul, on reconnaît sur le champ quelle est la substance combustible qui entre dans la combinaison dont il est question ; si cette substance combustible est combinée avec le principe acidifiant, et dans quelle proportion, dans quel état est cet acide, à quelle base il est uni, s'il y a saturation exacte, si c'est l'acide ou bien si c'est la base qui est en excès.

« On conçoit que nous n'avons pu remplir ces différents objets sans blesser souvent les usages reçus et sans adopter des dénominations qui paraîtront dures et barbares dans le premier moment ; mais nous avons observé que l'oreille s'accoutumait promptement aux mots nouveaux : surtout lorsqu'ils se trouvent liés à un système général et raisonné. Les noms au surplus qui sont actuellement en usage, tels que ceux de *poudre d'algaroth*, de *sel alembroth*, de *pompholix*, d'*eau phagédénique*, de *turbith minéral*, d'*éthiops*, de *colcothar*, et beaucoup d'autres, ne sont ni moins durs, ni moins extraordinaires ; il faut une grande habitude et beaucoup de mémoire pour se rappeler les substances qu'ils expriment, et surtout pour reconnaître à quel genre de combinaison ils appartiennent. Les noms d'*huile de tartre par défaillance*, d'*huile de vitriol*, de *beurres d'arsenic et d'antimoine*, de *fleurs de zinc*, etc., sont plus ridicules encore, parce qu'ils font naître des idées fausses ; parce qu'il n'existe, à proprement parler, dans le règne minéral, et surtout dans le règne métallique, ni beurre, ni huile, ni fleurs ; enfin parce que les substances qu'on désigne sous ces noms trompeurs, sont la plupart de violents poisons.

« Nous pardonnera-t-on d'avoir changé la langue que nos maîtres ont parlée, qu'ils ont illustrée, et qu'ils nous ont transmise ? Nous l'espérons d'autant plus que c'est Bergman et Macquer qui ont sollicité cette réforme. Le savant professeur d'Upsal, M. Bergman, écrivait à M. de Morveau, dans les derniers temps de sa vie, *ne faites grâce à aucune dénomination impropre. Ceux qui savent déjà entendront toujours ; ceux qui ne savent pas encore entendront plus tôt.* Appellés à cultiver le champ qui a produit pour ces chimistes de si abondantes récoltes, nous avons regardé comme un devoir de remplir le dernier vœu qu'ils ont formé. »

Guyton-Morveau lut à l'Académie, le 2 mai 1787, un *Mémoire sur le développement des principes de la nomenclature méthodique*, dont nous allons citer textuellement les passages les plus importants.

« Section première. — *Des substances qui se rapprochent le plus de l'état de simplicité.* — Lorsqu'on a changé le nom d'air déphlogistiqué en celui d'air vital, on a fait sans doute un choix bien plus conforme aux règles, en substituant à une expression fondée sur une simple hypothèse, une expression tirée de l'une des propriétés les plus frappantes de cette substance, et qui la caractérise si essentiellement, que l'on ne doit pas hésiter d'en faire usage toutes les fois que l'on aura à indiquer simplement la portion de l'air atmosphérique qui entretient la respiration et la combustion; mais il est bien démontré présentement que cette portion n'est pas toujours dans l'état gazeux ou aériforme, qu'elle se décompose dans un grand nombre d'opérations, et laisse aller, du moins en partie, la lumière et le calorique, qui sont ses principes constituants comme air vital; il fallait considérer cette substance et la désigner dans cet état de plus grande simplicité ; la logique de la nomenclature exigeait même qu'elle fût la première nommée, pour que le mot qui en rappellerait l'idée devînt le type des dénominations de ses composés ; nous avons satisfait à ces conditions en adoptant l'expression d'*oxygène*, en la tirant, comme M. Lavoisier l'a dès longtemps proposé, du grec ὀξυς, acide, et γένομαι, j'engendre, à cause de la propriété bien constante de ce principe, base de l'air vital, de porter un grand nombre des substances avec lesquelles il s'unit à l'état d'acide, ou plutôt parce qu'il paraît être un principe nécessaire à l'acidité. Nous dirons donc que l'air vital est le gaz oxygène, que l'oxygène s'unit au soufre, au phosphore pendant leur combustion, aux métaux pendant leur calcination, etc.; ce langage sera tout à la fois clair et exact.

« En appliquant les même principes à la substance aériforme que l'on a nommée gaz inflammable, on ne peut s'empêcher de reconnaître la nécessité de chercher une dénomination plus appropriée ; il est vrai que ce fluide est susceptible de s'enflammer; mais cette propriété ne lui appartient pas exclusivement, au lieu qu'il est le seul qui produise de l'eau par sa combinaison avec l'oxygène. Voilà le caractère que nous avons cru devoir saisir pour en tirer l'expression, non du gaz lui-même qui est déjà un composé, mais du principe plus fixe qui en fait la base, et nous l'avons appelé *hydrogène*, c'est-à-dire engendrant l'eau ; l'expérience ayant prouvé que l'eau n'est en effet que de l'hy-

drogène oxygéné, ou le produit immédiat de la combustion du gaz hydrogène avec le gaz oxygène, moins la lumière et le calorique qui s'en séparent (1).

« La dénomination d'air déphlogistiqué avait déjà été abandonnée par la plupart des chimistes qui avaient craint qu'elle ne fût trop expressive, longtemps même avant qu'il fût prouvé qu'elle exprimait une erreur. On sait maintenant que ce fluide, qui fait une partie si considérable de l'air atmosphérique, n'est pas de l'air vital altéré, qu'il n'a de commun avec l'air respirable que d'être comme lui en état de gaz par son union avec le calorique; en un mot, qu'en perdant cet état, il devient un élément propre à diverses combinaisons. Ses droits bien établis à la qualité d'être distinct, il lui fallait un nom particulier, et en le cherchant, nous avons également tâché d'éviter et l'inconvénient de former un de ces mots tout à fait insignifiants qui ne se relient à aucune idée connue, et qui n'offrent aucune prise à la mémoire, et l'inconvénient peut être encore plus grand d'affirmer prématurément ce qui n'est encore qu'aperçu.

« Il résulte des expériences synthétiques de M. Cavendish, confirmées par un grand nombre d'analyses, que ce principe entre dans la composition de l'acide nitreux. M. Berthollet a prouvé qu'il existait dans l'alcali volatil et dans les substances animales; il est probable que les alcalis fixes le contiennent aussi : on aurait pu d'après cela le nommer *alkaligène*, comme M. de Fourcroy l'a proposé. Mais l'analyse de ces composés n'est point assez avancée pour qu'on puisse déterminer sûrement la manière d'être de ce principe dans ces différents corps, ni en déduire une propriété uniforme et constante ; il était d'ailleurs impossible de renfermer dans un seul terme l'expression de la double propriété de former le radical d'un acide et de concourir à la production d'un alcali; il n'y avait pas de raison de considérer par préférence une de ces propriétés ; et en l'admettant seule, c'eût été donner à l'autre une sorte d'exclusion. Dans ces circonstances, nous n'avons pas cru pouvoir mieux faire que de nous arrêter à cette autre propriété de l'air phlogistiqué, qu'il manifeste si sensiblement, de ne pas entretenir la vie des animaux, d'être réellement non-vital, de l'être, en un mot, dans un sens plus vrai que les gaz acides et hépatiques, qui ne font pas comme lui partie essentielle de la masse atmosphérique, et nous l'avons nommé *azote*, de l'α privatif des Grecs et de ζωή, vie. Il ne sera pas difficile après cela d'entendre et de retenir que l'air commun est un composé de gaz oxygène et de gaz azotique.

Section II. — *Des bases acidifiables ou principes radicaux des acides.* — « La classe des substances dont le caractère principal est de passer à l'état d'acide est bien plus étendue; mais elle présente aussi plus d'uniformité, et il suffira de s'arrêter à quelques-unes de ces substances, de les suivre dans leurs diverses compositions et surcompositions, pour donner une parfaite intelligence de la nomenclature de toute cette partie.

(1) Les gaz étaient considérés par Lavoisier, à cette époque, comme résultant de la combinaison d'un corps quelconque, solide ou fluide, avec la matière du feu ou de la lumière. Ainsi l'air vital était une combinaison ignée dans laquelle la matière du feu ou de la lumière entrait comme dissolvant, et dans laquelle une autre substance entrait comme base. (Voir le chapitre *sur le phlogistique*).

« Il faut distinguer dans cette classe les acides dont les bases acidifiables sont connues, et ceux qu'on n'a pas encore décomposés, ou dont on n'est pas parvenu à recueillir séparément les principes qui constituent leurs caractères différentiels.

« Les bases acidifiables connues sont l'*azote*, base de l'acide nitreux, le *charbon*, le *soufre* et le *phosphore;* c'est sur ces bases, dont les combinaisons sont plus multipliées, plus familières, plus faciles à suivre, que nous avons établi la méthode de nommer; pour les autres, telles que les bases de l'acide marin, de l'acide du borax, de l'acide du vinaigre, etc., etc., nous nous sommes contentés de désigner l'être simple qui y modifie l'oxygène, par expression de *base acidifiable*, ou, pour abréger, de *radical* de tel acide, afin de garder la même analogie, et de pouvoir considérer à leur tour chacun de ces êtres d'une manière abstraite, sans rien hasarder sur leurs propriétés essentielles, jusqu'à ce qu'elles aient été découvertes et constatées par des expériences décisives. Il est probable que plusieurs de ces acides ont des bases composées, ou même qui ne diffèrent entre elles que par des proportions diverses des mêmes principes; quand l'analyse aura démontré leur premier élément et leur ordre de filiation, il sera juste sans doute de les ramener à ce type original; mais il ne cessera pas pour cela d'être utile d'étudier leurs propriétés, leurs attractions dans leur état actuel de composition, et nous ne pouvions dès lors nous dispenser de les comprendre dans le système de nomenclature.

« Cela posé, prenons pour exemple le soufre ou base acidifiable de l'acide vitriolique; les produits très nombreux de ses combinaisons, connue depuis longtemps, nous mettront à même de développer les règles que nous nous sommes formées, et d'en suivre l'application de la manière la plus avantageuse, pour faire connaître la progression des compositions et le système général du tableau.

« Le soufre, en se combinant avec l'oxygène, produit un acide; il est évident que, pour conserver l'idée de cette origine, pour exprimer clairement le premier degré de composition, le nom de cet acide doit être un dérivé du nom de sa base; mais cet acide se présente en deux états de saturation, et manifeste alors des propriétés différentes. Pour ne les pas confondre, il fallait affecter à chacun de ces états un nom qui, conservant toujours la racine primitive, marquât néanmoins cette différence; il fallait enfin considérer le soufre dans d'autres combinaisons directes, par exemple, avec les alcalis, les terres, les métaux : cinq terminaisons différentes adaptées à la même racine, de la manière qui a paru le plus convenable au jugement de l'oreille, distinguent les cinq états d'un même principe.

L'acide sulfurique exprimera le soufre saturé d'oxygène autant qu'il peut l'être; c'est-à-dire ce qu'on appelait acide vitriolique.

L'acide sulfureux exprimera le soufre uni à une moindre quantité d'oxygène; c'est-à-dire ce qu'on nommait acide vitriolique sulfureux volatil, ou acide vitriolique phlogistiqué.

Sulfate sera le nom générique de tous les sels formés de l'acide sulfurique.

Sulfite sera le nom des sels formés de l'acide sulfureux.

Sulfure annoncera toutes les combinaisons du soufre non porté à l'état d'acide, et remplacera ainsi, d'une manière uniforme, les noms impropres et peu concordants de foie de soufre, de hépar, de pyrite, etc.

« Il n'est personne qui n'aperçoive au premier coup d'œil tous les avantages d'une pareille nomenclature, qui en même temps qu'elle indique les diverses substances, les définit, rappelle leurs parties constituantes, les classe dans leur ordre de composition, et assigne en quelque sorte, jusqu'aux proportions qui font varier leurs propriétés.....

« Aucun être n'a reçu autant de noms différents que ce gaz, auquel M. Black donna d'abord le nom d'*air fixe*, en se réservant expressément de changer dans la suite cette dénomination, dont il ne se dissimulait pas l'impropriété. Le peu d'accord des chimistes de tous les pays sur ce sujet, nous laissait, sans doute, une liberté plus entière, puisqu'il montrait la nécessité de présenter enfin des motifs capables de décider l'unanimité : nous avons usé de cette liberté suivant nos principes. Quand on a vu former l'air fixe par la combinaison directe du charbon et de l'air vital, à l'aide de la combustion, le nom de cet acide gazeux n'est plus arbitraire, il se dérive nécessairement de son radical, qui est la pure matière charbonneuse ; c'est donc l'*acide carbonique*, ses composés avec bases sont des *carbonates* ; et, pour mettre encore plus de précision dans la dénomination de ce radical, en le distinguant du charbon dans l'acception vulgaire, en l'isolant, par la pensée, de la petite portion de matière étrangère qu'il recèle ordinairement, et qui constitue la cendre, nous lui adaptons l'expression modifiée de *carbone*, qui indiquera le principe pur, essentiel du charbon, et qui aura l'avantage de le spécifier par un seul mot, de manière à prévenir tout équivoque.

« La *plombagine*, qui n'est que du carbone uni au fer, prendra le nom de *carbure de fer*, suivant l'analogie établie.

« L'acide muriatique, tiré du latin *muria*, *muriaticum*, avait déjà pris la place d'*acide marin* dans les écrits de quelques chimistes ; mais il est bien connu qu'il forme un acide à part, en ce qu'il se charge par excès d'oxygène, et que, dans cet état, son acidité paraît plutôt diminuer qu'augmenter; ce qui vient peut-être de ce que l'oxygène retient dans cette combinaison une plus grande quantité de calorique. Quelle que fût la cause de ce phénomène, il lui fallait sans doute une dénomination appropriée à ce caractère particulier que l'on a jusqu'à ce jour désigné fort improprement par le nom d'*acide marin déphlogistiqué*. Les expressions d'*acide muriatique oxygéné*, de *muriates oxygénés*, nous ont paru les plus simples, les plus conformes à l'objet que nous nous sommes proposé de n'exprimer que les faits bien avérés. C'est en suivant toujours cette règle, que nous avons formé les noms de toutes les autres combinaisons de l'acide muriatique : le sublimé corrosif devient alors le *muriate mercuriel corrosif* ; le mercure doux, le *muriate mercuriel doux* ; le sel produit par la dissolution ordinaire d'étain dans cet acide, le *muriate d'étain* ; le beurre d'étain, le *muriate d'étain sublimé* ; la liqueur de Libavius, le *muriate d'étain fumant*.

« L'analogie nous porte à croire que l'acide muriatique a une base acidifiable, de même que les acides carbonique, sulfurique et phosphorique, qui sert également à donner un caractère propre et particulier au produit de la combinaison oxygène : nous n'avons dû désigner cette substance que par l'expression de *radical* muriatique ou principe radical muriatique, afin de ne pas donner un nom à un être inconnu, et pour nous renfermer dans l'expression de la seule propriété que nous lui connaissions, qui est en effet de produire cet acide. Nous avons eu la même circonspection par rapport à tous les acides sur lesquels nos connaissances ne sont pas plus avancées, et dont il est très possible que dans la suite on découvre les bases parmi les substances déjà nommées. Nous sommes forcés de comprendre dans cette classe jusqu'aux bases des acides végétaux et animaux dont nous n'avons pas encore d'analyse exacte, malgré la facilité avec laquelle on résout ces composés en leurs éléments . . . . . .

« De même que nous avons vu que le radical d'un acide se présentait en différents états de saturation oxygène, de même plusieurs acides formés sont susceptibles de s'unir à la même base en différentes proportions ; quelques-uns ont encore la propriété de retenir à la fois plusieurs bases : d'où il résulte 1° des sels avec excès d'acide, 2° des sels avec excès de base, 3° des sels triples ou surcomposés. La méthode devait pourvoir à ce que tous ces cas fussent clairement distingués ; nous pensons l'avoir fait de la manière la plus simple : *pour les premiers*, en ajoutant à leurs noms l'épithète *acidulé* ; *pour les seconds*, en employant le mot *sursaturé*, quelquefois en conservant seulement le nom reçu dans le commerce ; *pour les derniers*, en spécifiant l'une et l'autre base, et exprimant autant qu'il est possible adjectivement celle des bases qui vient en second ordre, pour éviter la répétition toujours embarrassante des génitifs.

Section III. — *Des substances métalliques.* — « On s'attend bien que nous n'avons pas cherché à changer le nom des métaux, surtout de ceux qui sont les plus anciennement connus, plus fréquemment employés dans les arts et dans la vie civile, appartiennent encore plus à la langue vulgaire qu'à la langue des chimistes ; nous avons seulement profité de l'occasion pour ramener à un même genre tous leurs noms, suivant le vœu du célèbre Bergman, qui en a dès longtemps donné l'exemple dans ses ouvrages écrits en latin ; nous avons senti qu'il y avait même raison, qu'il y aurait même avantage d'établir en français cette conformité entre toutes les dénominations des substances congénères ; nous avons d'autant moins hésité, qu'il ne s'agissait pour cela que de changer l'article, l'*e* muet final ne pouvant avoir plus de force pour assujettir le genre dans le molybdène, le tungstène, le manganèse et le platine que dans l'antimoine, le cuivre et le mercure.

« Le métal devant être considéré ici comme l'être simple, ce serait une sorte de contradiction de spécifier cet état par une dénomination composée. Cette réflexion décidera sans doute l'entière proscription du mot *régule*, qui n'avait été appliqué qu'à quelques métaux, et que la plupart des chimistes avaient déjà abandonné.

« Tous les métaux s'unissent à l'oxygène, mais ils ne produisent pas tous des

acides ; il n'y en a que trois de connus jusqu'à présent qui manifestent cette propriété, encore sont-ils eux-mêmes susceptibles de ce degré intermédiaire de saturation oxygène, qui paraît constituer l'état le plus habituel des métaux dans cette combinaison. Il convenait sans doute d'affecter à cet état particulier une dénomination particulière ; celle de *chaux métalliques* ne pouvait être conservée ; elle avait été donnée aux métaux calcinés sur le fondement d'une analogie supposée entre eux et la pierre calcaire calcinée, et l'on sait maintenant qu'il n'y a aucune analogie entre ces substances, ni par leur nature, ni par leur ordre de composition. Le nom de *chaux* appartenait plus anciennement à une espèce de terre réduite par le feu à son état le plus simple ; pouvait-on le laisser en même temps aux métaux pour spécifier l'altération qu'ils éprouvent en devenant partie d'un nouveau composé ? La première règle enfin d'une bonne nomenclature est de ne pas revêtir du même signe des êtres aussi essentiellement différents. Nous avons donc dû chercher une expression nouvelle, et pour la rendre conséquente à nos principes, nous avons formé le mot *oxyde*, qui d'une part rappelle la substance avec laquelle le métal est uni, qui d'autre part annonce suffisamment que cette combinaison de l'oxygène ne doit pas être confondue avec la combinaison acide, quoiqu'elle s'en rapproche à plusieurs égards. »

On fait suivre, comme on le sait, le mot oxyde du nom du métal combiné à l'oxygène ; quant aux métaux, qui forment, en se combinant à l'oxygène, des acides, on applique pour désigner ces composés, la règle indiquée plus haut pour la nomenclature des acides.

Le mot *alliage* sert à désigner la combinaison des métaux entre eux : la dénomination d'*amalgame* est affectée aux alliages du mercure.

Section IV. — *Des terres.* — « Les chimistes connaissent actuellement cinq terres qui, en même temps qu'elles se rapprochent par quelques propriétés communes, se font distinguer par des caractères propres bien constatés, et auxquelles il importe conséquemment de donner des noms particuliers.

« Les motifs qui nous avaient déterminés à ramener à un même genre les dénominations de tous les métaux, militaient à plus forte raison pour introduire cette uniformité dans la nomenclature des terres ; c'est ce que nous avons observé, et en adoptant pour celles-ci le genre féminin, nous trouvons l'avantage de le faire servir à représenter sans cesse à l'esprit les limites qui séparent ces différentes substances.

« Nous avons considéré d'autre part que plusieurs de ces terres se rencontrant le plus habituellement dans un état véritablement salin, ce n'était pas ce composé, mais la terre elle-même avant sa composition que le nom devait indiquer ; la dénomination de tout sel devant être formée, comme nous l'avons dit précédemment, de l'expression de l'acide réunie à l'expression de la base.

« Enfin, la plupart de ces terres se trouvent naturellement unies les unes aux autres, soit dans l'état de combinaison, soit dans l'état de mélange ; or, nous avons compris, en premier lieu, qu'il n'était pas possible de laisser un seul et même signe pour le simple et le composé, pour le pur et l'impur ; nous avons

pensé, en second lieu, que nous n'avions pas le droit de détourner de leur acception usuelle les noms de ces matières qui existent en grandes masses, pour les appliquer aux terres simples qu'elles recèlent; que l'agriculteur, l'artiste, le minéralogiste qui s'en occupent, réclameraient bientôt des noms qu'ils n'eussent pas besoin de modifier perpétuellement par des épithètes, ou qu'ils s'obstineraient à retenir les noms simples sans en changer la valeur, au risque de tout confondre et de ne s'entendre qu'avec eux-mêmes.

« Ces principes posés nous ont conduits à substituer la *silice* au quartz, à la terre vitrifiante, en laissant le mot *silex* en possession de représenter l'espèce déjà très composée dont on fait les pierres à fusil.

« L'argile est une des substances les plus abondamment répandues sur la surface du globe; mais l'espèce de terre de qui elle reçoit son principal caractère n'y est jamais pure, tellement que, pour examiner ses propriétés, les chimistes ont été obligés de la chercher dans cette portion de l'argile qui forme l'alun, et qu'ils ont nommée, pour cette raison, *terre base de l'alun*; de là nous avons tiré *alumine*; et tandis que dans le langage exact l'alun du commerce sera un sulfate d'alumine, le mot argile conservant son acception vulgaire, représentera un mélange terreux dont l'alumine fait la partie dominante.

« La terre qui existe dans le marbre, dans la craie, dans le spath, en état de sel carbonique, retiendra le nom de chaux. Nous avons déjà eu occasion de remarquer que l'être simple dont il s'agit ici de déterminer le signe, résidait essentiellement dans cette portion que laisse la calcination de la pierre, et qui, depuis longtemps, est appelée *chaux vive*, à cause de l'énergie avec laquelle elle tend à la combinaison; le chimiste qui en découvre le principe dans sa simplicité même et dans son isolement de tout autre corps, se dispensera d'indiquer par une seconde expression une propriété que suppose nécessairement la première.

« La quatrième terre que nous avons à nommer est la terre pesante, ou, pour mieux dire, la terre base du spath pesant; nous remplacerons ces expressions impropres ou périphrasées par le mot *baryte*, dérivé du grec βαρὺς, *pesanteur*, qui rappelle assez l'ancienne dénomination pour aider la mémoire, qui s'en écarte assez pour ne pas donner une idée fausse; ce mot, déjà naturalisé dans plusieurs langues, a été adopté par Bergman lui-même.

« La cinquième terre est la *magnésie*; elle a été longtemps appelée magnésie blanche, pour la distinguer de ce que nous avons nommé oxyde de manganèse noir, auquel on donnait aussi le nom de magnésie : nous n'avons eu qu'à retrancher l'épithète qui devenait absolument oiseuse. »

SECTION V.— *Des alcalis.* — « Parmi les substances journellement employées dans les opérations des chimistes, aucunes n'exigeaient une réforme plus entière que celles que nous continuerons de comprendre avec eux sous le nom générique d'alcalis. Combien d'erreurs funestes n'a pas fait commettre en médecine la ressemblance de sel de tartre avec crème de tartre? Est-il besoin de relever l'impropriété, le ridicule de ces expressions : *huile de tartre par défaillance, nitre fixé, alcali extemporané, alcali marin, lessive des savonniers, esprit de*

corne de cerf, etc., etc.? On ne doit pas être étonné que, pour éviter ces noms absurdes, quelques modernes aient préféré les circonlocutions d'alcali fixe végétal pur, d'alcali fixe minéral pur et d'alcali volatil pur. C'est ce que fit d'abord le célèbre professeur d'Upsal ; mais dès qu'on eut proposé d'appliquer à chacun de ces alcalis un signe particulier qui, sans le secours d'aucune épithète, pût le représenter dans l'état caustique, c'est-à-dire privé de tout acide carbonique, il sentit tous les avantages de cette méthode, et s'empressa d'adopter, dans sa dissertation latine sur les classes des fossiles, les expressions de *potassinum*, *natrum*, *ammoniacum*.

« Nous avons ajouté à ces vues de perfection de la langue chimique, en féminisant les noms de ces trois substances, pour les rapprocher en quelque sorte des terres avec lesquelles elles ont en effet plus d'analogies qu'avec les métaux. Les noms des trois alcalis, dans leur état le plus simple, seront donc la *potasse*, la *soude*, l'*ammoniaque*.

« Le mot *potasse*, dont l'origine est allemande, était déjà en usage pour désigner l'alcali fixe végétal, retiré par la lessive des cendres ; nous proposons donc d'y attacher désormais l'idée de pureté.

« Nous avons préféré l'expression de *soude* à celle de natron, non seulement parce qu'elle gardait naturellement l'analogie du gènre, mais aussi parce qu'elle se trouvait déjà bien plus avancée dans l'usage. Il n'est point de chimiste qui ne connaisse les cristaux de soude, et la substance qu'il fallait nommer est précisément ce qui constitue les cristaux de soude, abstraction faite de l'acide carbonique qui la met en état de cristaux.

« Pour former enfin l'*ammoniaque*, nous n'avons fait qu'exprimer substantivement ce que tous les chimistes exprimaient avant nous par l'épithète ammoniacal. »

Enfin, pour compléter ce travail sur la nomenclature chimique, Fourcroy dressa des tableaux en deux colonnes (noms anciens et noms nouveaux), dans lesquels on trouve la traduction des expressions adoptées par les anciens chimistes dans le nouveau langage chimique.

La réforme si logique du langage chimique, proposée par Lavoisier, Fourcroy et Guyton-Morveau, n'eut pas une approbation complète des rapporteurs, Baumé, Cadet, Darcet et Sage, chargés par l'Académie de l'examiner (Registres de l'Académie royale, 13 juin 1787).

« Ce n'est pas encore en un jour, disent-ils, qu'on réforme, qu'on anéanti presque une langue déjà entendue, déjà répandue, familière même dans toute l'Europe, et qu'on lui en substitue une nouvelle d'après des étymologies, ou étrangères à son génie, ou prises souvent dans une langue ancienne, déjà presqu'ignorée des savants, et dans laquelle il ne peut y avoir ni trace, ni notion quelconque des choses, ni des idées qu'on doit leur faire signifier.

« La théorie ancienne qu'on attaque aujourd'hui est incomplète sans doute ; mais celle qu'on lui substitue n'a-t-elle pas ses embarras, ses difficultés? Dans l'ancienne, nombre de phénomènes s'expliquent comme on peut, à l'aide du phlogistique ; c'est avec le concours de l'eau, de la terre, de l'air et du feu, suivant les ordres différents et abstraits de mixtion, de composition, de sur-

composition et d'agrégation, que se forment les acides, les alcalis, les substances métalliques, etc. Dans la nouvelle, c'est l'oxygène réuni aux bases acidifiables, qui forme ces mêmes acides; mais qui nous dira ce que c'est que l'oxygène? Ce que c'est que le radical acide? Dans l'ancienne, le soufre est l'acide vitriolique supersaturé, neutralisé par le principe de l'inflammabilité; dans la nouvelle, au contraire, le soufre est un être simple. Dans la première, lorsque le soufre brûle, c'est le phlogistique, la matière du feu, qui se dégage, et l'acide vitriolique absorbe l'eau de l'atmosphère. Dans la nouvelle, au contraire, c'est l'air qui brûle, c'est l'air pur qui se décompose, son calorique se met en liberté, et sa base, l'oxygène, s'unit au soufre, matière simple, pourtant absolument passive, et soudain il en résulte un nouvel être éminemment caustique, l'acide vitriolique. Dans l'ancienne, la causticité de l'acide est enchaînée par le phlogistique qui le sature; dans la nouvelle, c'est l'oxygène, qui convertit en un acide puissant le soufre, auquel il est combiné. Est-il donc plus naturel, est-il moins contre l'ordre des choses, contre l'analogie, de regarder le soufre, le phosphore comme des êtres simples, que l'air vital? Ou plutôt n'est-il pas plus vrai qu'ils soient composés tous deux? Lorsque le soufre et le phosphore brûlent, qu'il se dégage, nous ne disons pas de la lumière, nous ne disons pas de la chaleur, mais même du feu, quels sont les éléments de la flamme que ces êtres simples produisent? L'oxygène et l'hydrogène s'y trouvent-ils réunis? D'où vient l'hydrogène? et d'où vient cette eau qui s'y montre après la combustion si l'hydrogène n'y est pour rien?

« Dans l'ancienne théorie, l'acide sulfureux est l'acide vitriolique dégagé d'une partie du phlogistique, qui le constituait soufre et mis dans un nouvel état de combinaison avec ce même phlogistique et avec l'eau de l'atmosphère. Dans la nouvelle théorie, au contraire, l'acide sulfureux n'est que le soufre uni à une portion d'oxygène. Mais est-ce une combinaison d'acide vitriolique et de soufre franche? ou bien l'acide vitriolique n'y est-il encore, s'il est permis de le dire, que dans un état embryonné? Dans le premier cas, on peut demander ce que c'est que le phlogistique qui rend concret, solide, inodore et insipide, l'acide vitriolique dans le soufre, tandis qu'en changeant de forme, en perdant de sa quantité et avec le concours de l'eau il devient l'être le plus volatil, le plus suffocant dans l'acide sulfureux? Mais dans le second cas, qu'est-ce que c'est aussi que cet oxygène, base de l'air vital, qui s'unissant à un être simple, le soufre, forme l'acide vitriolique, tandis qu'une très petite portion de ce même oxygène, uni à ce même soufre, en fait un être gazeux, un être si volatil, en un mot, encore l'acide sulfureux?

« S'il n'est pas aisé de renoncer ainsi à tous les principes de son éducation, il est plus difficile encore, il nous semble, d'admettre brusquement qu'une foule d'êtres, que toute analogie dans l'ordre physique semble indiquer, comme étant plus ou moins composés, doivent être regardés désormais comme des substances simples, sans compter le nombre qu'on sera forcé d'en simplifier tous les jours, comme si l'on touchait encore à l'origine des choses et aux premiers instants de la création.

« Nous pensons donc qu'il faut soumettre cette théorie nouvelle, ainsi que sa

nomenclature, à l'épreuve du temps, au choc des expériences, au balancement des opinions qui en est la suite ; enfin au jugement du public, comme au seul tribunal d'où elles doivent et puissent ressortir. Alors ce ne sera plus une théorie, cela deviendra un enchaînement de vérités, ou une erreur. Dans le premier cas, elle donnera une base solide de plus aux connaissances humaines ; dans le second, elle rentrera dans l'oubli avec toutes les théories et les systèmes de physique qui l'ont précédée. »

Après tous les travaux que Lavoisier avait déjà faits à cette époque, la prudence des rapporteurs de l'Académie était certainement exagérée.

La nouvelle nomenclature n'en fut pas moins adoptée avec empressement par la plupart des chimistes. Elle fut traduite en allemand par Girtauner, en anglais, en italien par Dandolo, en espagnol par Aréjula : les professeurs s'en servirent dans leurs cours, et elle fut employée dans presque tous les ouvrages qui parurent en France. On essaya bien de se moquer des noms nouveaux ; mais malgré d'ironiques attaques, elle fut rapidement préférée au bizarre langage de l'ancienne chimie ; sa commodité, ses avantages, ses termes toujours clairs et rappelant la constitution des corps qu'ils désignaient, contribuèrent à la faire aimer. Elle est encore en usage aujourd'hui, car elle s'est facilement pliée aux progrès de la science, et n'a eu à subir que de légères modifications.

En 1805, Davy découvrit la véritable constitution des alcalis ; cette découverte capitale confirma d'une façon éclatante les idées de Lavoisier sur les sels. Mais une autre découverte du chimiste anglais vint donner tort à Lavoisier sur un point de théorie important.

Pour Lavoisier, aucun acide ne pouvait exister sans oxygène ; aussi considérait-il l'acide muriatique (acide chlorhydrique) comme résultant de la combinaison d'un radical inconnu jusqu'alors (base muriatique) avec l'oxygène. Il supposait que cette combinaison était si stable qu'on n'avait pu encore la décomposer.

« L'acide muriatique présente au surplus une circonstance très remarquable, disait Lavoisier ; il est comme l'acide du soufre et comme plusieurs autres, susceptible de différents degrés d'oxygénation ; mais l'excès d'oxygène produit en lui un effet tout contraire à celui qu'il produit dans l'acide du soufre. Un premier degré d'oxygénation transforme le soufre en un acide gazeux volatil, qui ne se mêle qu'en petite quantité avec l'eau ; c'est celui que nous désignons avec Stahl sous le nom d'acide sulfureux. Une dose plus forte d'oxygène le convertit en acide sulfurique, c'est-à-dire en un acide qui présente des qualités acides plus marquées, qui est beaucoup plus fixe, qui ne peut exister dans l'état de gaz qu'à une haute température, qui n'a point d'odeur et qui s'unit à l'eau en très grande quantité. C'est le contraire dans l'acide muriatique ; l'addition d'oxygène le rend plus volatil, d'une odeur plus pénétrante, moins miscible à l'eau, et diminue ses qualités acides. Nous avions d'abord été tentés d'exprimer ces deux degrés de saturation, comme nous l'avions fait pour l'acide du soufre, en faisant varier les terminaisons. Nous aurions nommé l'acide le moins saturé d'oxygène acide *muriateux*, et le plus saturé acide *muriatique* ; mais nous avons cru que cet acide qui présente des résultats particuliers, et dont on ne connaît

aucun autre exemple en chimie, demandait une exception, et nous nous sommes contentés de le nommer acide muriatique oxygéné. » (*Traité élémentaire de chimie*).

Davy, en 1808, essaya l'action du potassium, corps très-avide d'oxygène, sur l'acide muriatique, persuadé que si ce composé contenait de l'oxygène, celui-ci se combinerait avec le potassium, tandis que le radical inconnu serait mis en liberté ; il constata que dans toutes ses expériences il y avait un dégagement d'hydrogène. En outre, il reconnut bientôt que sans le concours de l'eau ou de ses éléments, il lui était impossible d'obtenir de l'acide muriatique avec de l'acide muriatique oxygéné (chlore) sec.

Les expériences de Davy furent répétées en France par Gay-Lussac et Thénard (1809) et donnèrent les mêmes résultats. « Ainsi dans quelques circonstances qu'on cherche à obtenir le gaz muriatique, disent les chimistes français à la fin de leur mémoire, on n'y peut parvenir qu'au moyen de l'eau. Plusieurs autres acides, tels que l'acide sulfurique et l'acide nitrique, ne peuvent exister sans eau dans leur plus grand état de concentration, et elle paraît être le lien qui réunit leurs éléments ; mais elle joue un rôle beaucoup plus important dans l'acide muriatique. Le gaz muriatique oxygéné n'est pas, en effet, décomposé par le charbon, et on pourrait d'après ce fait et ceux qui sont rapportés dans ce mémoire, supposer que ce gaz est un corps simple. Les phénomènes qu'il présente s'expliquent assez bien dans cette hypothèse ; nous ne cherchons point cependant à la défendre, parce qu'il nous semble qu'ils s'expliquent encore mieux en regardant l'acide muriatique oxygéné comme un corps composé. » (*Mémoires de la Société d'Arcueil*, tome II).

Moins gêné par le respect que tous les chimistes français avaient pour les théories de Lavoisier, Davy conclut, d'après les tentatives inutiles faites dans le but de décomposer l'acide muriatique oxygéné, que ce prétendu acide est un élément, auquel il donna le nom de *chlorine*, qui, en se combinant avec l'hydrogène, forme l'acide muriatique.

Il fallut donc créer une classe spéciale d'acides, auxquels on donna le nom d'*hydracides*, pour rappeler qu'ils résultent de l'union d'un élément avec l'hydrogène.

Alors Davy alla plus loin et voulut démontrer qu'il n'existait que des hydracides ; ainsi, pour lui, l'acide sulfurique ($SO^3 . HO$) est constitué par la combinaison d'un radical (SO^4) avec l'hydrogène ; lorsqu'on verse de l'acide sulfurique sur de la potasse, le radical (SO^4) de l'acide sulfurique se combine avec le potassium qui vient prendre la place de l'hydrogène ($SO^4 . H + KO = SO^4 . K + HO$).

L'hypothèse de Davy fut appliquée un peu plus tard par Dulong à la constitution de l'acide oxalique et des oxalates. Dulong proposa, en effet, de considérer l'acide oxalique comme une combinaison du radical C^2O^4 avec l'hydrogène ; la formule de l'acide oxalique devenait ainsi $C^2O^4 . H$.

« Il est impossible, dit M. Frémy, de ne pas reconnaître le côté ingénieux de la théorie de Davy, qui, dans bien des cas, paraît simplifier la combinaison saline en rapprochant l'action des oxacides sur les bases, de celle des hydracides.

« Aussi, cette théorie est-elle adoptée aujourd'hui par un grand nombre de chimistes : nous nous trouvons, sur ce point, partagés en deux camps : dans le premier sont placés les chimistes qui admettent la théorie de Lavoisier, on les nommes *chimistes dualistiques* ; dans le second se trouvent les *chimistes unitaires*, qui partagent les idées de Davy et de Dulong.

« La théorie de Davy présente cependant de graves inconvénients qu'il est facile de faire ressortir.

« Dans la théorie de Davy, les sels seraient représentés par les formules suivantes :

Azotates	$AzO^6 . M$
Sulfates	$SO^4 . M$
Carbonates	$CO^2 . M$
Arséniates	$AsO^6 . M.$
Etc...	

« En un mot, chaque sel contiendrait un radical suroxygéné, purement hypothétique, et dont l'existence dans le sel ne peut pas être démontrée.

« La chimie, qui doit être avant tout basée sur l'observation et sur l'expérience, entre ainsi dans la voie de l'hypothèse et tombe en quelque sorte dans les inconvénients que l'on reprochait avec tant de raison à la théorie du phlogistique » (*Encyclopédie chimique*, tome II).

Notation. — Les alchimistes eurent les premiers l'idée de représenter les corps par des symboles particuliers ; parmi ces symboles les uns étaient des signes conventionnels, les autres offraient une ressemblance complète avec les hiéroglyphes. Persuadés que les corps célestes avaient une influence particulière sur les corps animés et inanimés de notre globe, ils avaient consacré un métal particulier au Soleil, à la Lune et à chacune des planètes ; ainsi l'or était consacré au Soleil, l'argent à la Lune, le plomb à Saturne, le cuivre à Vénus, le fer à Mars, l'étain à Jupiter, le mercure à Mercure, etc.

Chacun de ces métaux étaient représentés symboliquement par le signe astrologique de la planète ou de l'astre auquel il était consacré.

L'eau était désignée par une ligne brisée, figurant les ondulations d'une masse d'eau agitée (~~~~~) ou par  un triangle disposé comme le montre la figure ci-jointe ; le premier de ces symboles est un véritable hiéroglyphe, le second n'est qu'un signe conventionnel.

Voici, d'après le Dr Hœfer, quelques-uns des signes que l'on rencontre le plus fréquemment dans les manucrits grecs, relatifs à l'alchimie :

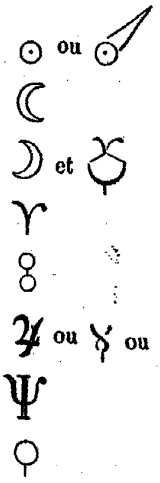


figure l'or.

— l'argent.

— le mercure.

— le soufre.

— la mine de cuivre.

— l'étain.

— le fer.

— le cuivre.

M. Berthelot, dans son ouvrage sur les *Origines de l'Alchimie*, a donné, d'après un manuscrit conservé à Saint-Marc, un tableau plus complet représentant les signes alchimiques des métaux.

Lorsqu'un chimiste découvrait une nouvelle substance, il lui assignait un nouveau symbole, en ne consultant que les caprices de son imagination. De telle sorte que les nouveaux signes, mêlés aux symboles des anciens alchimistes, avaient apporté dans la notation chimique une confusion extrême. Depuis Geoffroy jusqu'à Bergman, les tables d'affinités furent dressées en employant tous ces différents caractères, et il suffit de les consulter pour se convaincre qu'une réforme dans la notation était aussi indispensable que celle qu'on avait eu l'heureuse idée d'introduire dans le langage de la chimie.

Bergman, dans son *Traité des affinités chimiques* (1775), employa, comme caractères généraux, un triangle, un cercle, une espèce de couronne et une croix. Le triangle, modifié de différentes manières, est le signe des quatre éléments et des substances inflammables, telles que le phosphore et le soufre ; la couronne désigne les substances métalliques ; le cercle représente les sels et, avec quelques modifications, les alcalis ; la croix indique les acides.

Guyton-Morveau essaya de simplifier les caractères employés pour représenter symboliquement les corps ; ce système de notation, que nous allons donner, d'après ses *Éléments de chimie*, publiés à Dijon en 1777, est encore fort compliqué, et présente l'inconvénient d'employer des signes conventionnels qui ne rappellent que trop les symboles alchimiques.

« La plus grande opération de chimie, dit-il, soit naturelle, soit artificielle, suppose : 1° la présence d'un fluide, sans laquelle les corps resteraient éternellement juxtaposés ; 2° une force d'attraction réciproque entre deux corps, qui, faisant graviter les uns sur les autres leurs éléments respectifs, les décide à s'unir de manière à former un nouveau composé. C'est donc embrasser à la fois

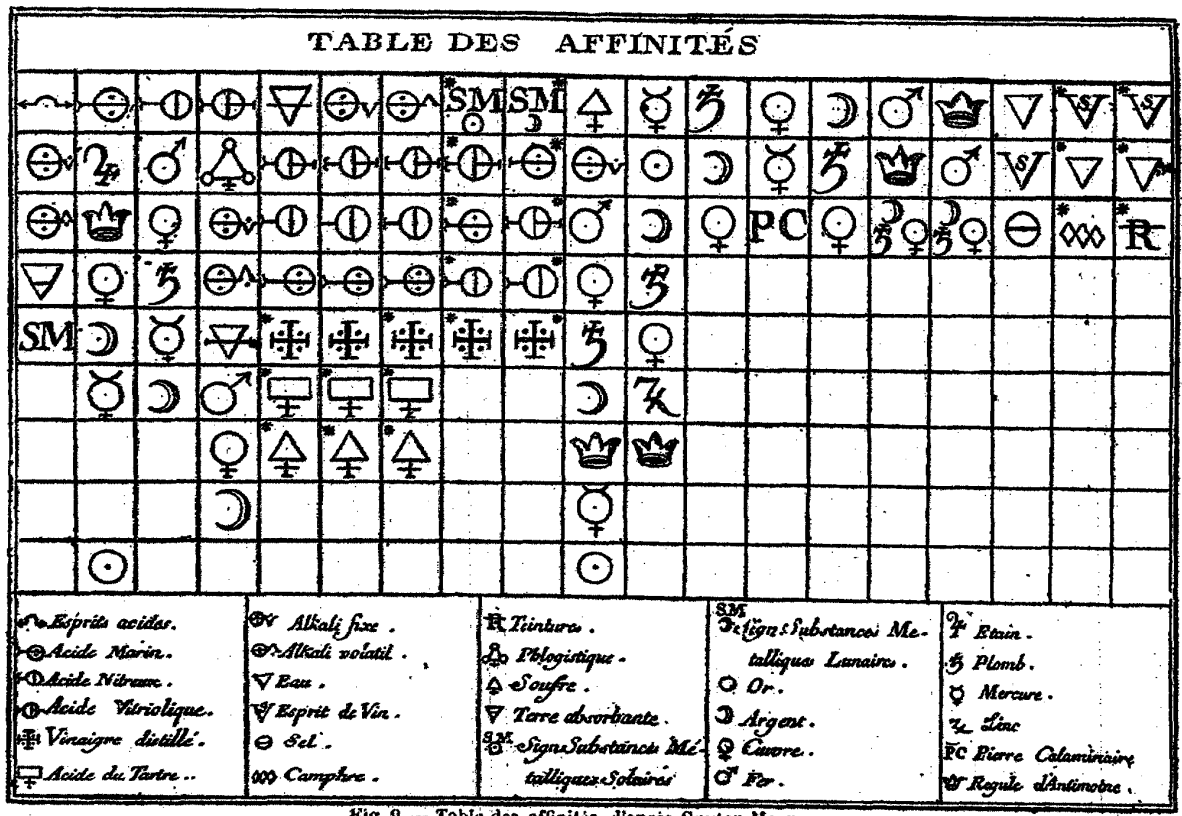


Fig. 9. — Table des affinités, d'après Guyton-Morveau.

tout le système chimique, réunir toutes les connaissances acquises, et même offrir, comme dans une espèce de mappemonde, le pays qui reste à découvrir, que de former un tableau synoptique des dissolvants, de leurs bases et des produits de leur union.

« Celui que nous avons fait dresser nous paraît réunir tous ces avantages ; le plan en est simple ; nous ne l'avons point embarrassé par des caractères toujours difficiles à expliquer, et qui s'oublient très aisément ; le nom même de la chose, qui peut s'écrire commodément dans chaque case, même avec des épithètes qui indiquent des gradations et des modifications, offrira toujours une idée plus exacte et plus facile à appréhender.

« On voit au premier coup d'œil que la ligne horizontale supérieure annonce tous les dissolvants, les plus simples d'abord, tels que le feu, l'air et l'eau, ensuite les acides, au nombre de neuf ; troisièmement, les trois espèces d'alcalis ; enfin, les cinq autres substances les plus simples, que nous avons cru devoir placer au nombre des dissolvants, parce que, d'une part, ils en font essentiellement fonction, à raison de leur fluidité, et que, de l'autre, ils ont une action marquée et particulière sur certaines substances.

« La première colonne perpendiculaire comprend tous les corps qui peuvent être dissous par ces dissolvants, ou du moins les espèces les plus simples et les plus générales de ces corps, et qui prennent alors le nom de *bases*. On ne doit pas être surpris d'y retrouver plusieurs substances placées elles-mêmes dans l'ordre des dissolvants ; il est évident que dans l'union de l'eau-forte avec le mercure, c'est ce dernier qui est dissous par l'acide, plus actif, et aussi essentiellement fluide ; il est bien certain, au contraire, que le mercure doit être lui-même considéré comme dissolvant, lorsqu'il attaque une masse solide d'or ou d'étain ; cette difformité apparente est donc la preuve la plus forte de la vérité de notre méthode qui, en admettant avec Gellert, l'action réciproque des deux corps, n'attribue la qualité de dissolvant qu'à celui qui se trouve le plus essentiellement fluide.

« La case qui se trouve correspondre avec la colonne perpendiculaire de chaque dissolvant particulier, et la colonne horizontale de chaque base, indique le produit de leur union ; ainsi l'on trouve au sommet de l'angle que forment la colonne de l'acide vitriolique et celle du fer, les mots de *vitriol martial*, qui expriment le produit de l'union de ces deux corps.

« Les cases correspondantes aux substances du même nom expriment qu'il y a simplement entre elles mélange ou affinité d'agrégation.

« On a laissé en blanc les cases correspondantes à deux corps, dont on ne connaît pas encore le produit, ou que l'on n'a pas essayé de combiner ; on a seulement distingué, par une étoile, les cases correspondantes à deux substances, entre lesquelles on a jugé, par différentes observations, qu'il n'y avait aucune attraction d'affinité ; il est très possible que l'on découvre par la suite les moyens de produire cette union dans les corps mêmes qui paraissent le plus y résister ; mais il n'en était pas moins important d'annoncer que les moyens ordinaires étaient insuffisants, qu'ils avaient été employés en vain ; cette distinction faisant partie essentielle de la science chimique.

« Enfin, lorsqu'à la suite de l'étoile l'on trouve dans la même case le nom de quelque produit, cela indique un ordre d'affinité *disposée* ou subordonnée à de certaines circonstances ; ainsi l'étoile placée dans la case qui correspond à l'acide marin et à l'argent, annonce qu'ils ne peuvent s'unir par affinité simple, ou, comme nous l'avons déjà dit, tant que la terre de l'argent est en état de métal ; mais les mots qui suivent désignent un résultat de leur combinaison, quand elle a été préparée par une autre dissolution. »

Lavoisier, dans son *Mémoire sur la dissolution des métaux* (1782), fait usage des symboles indiqués par Guyton et ses prédécesseurs, et en imagine de nouveau, pour l'oxygène et l'air nitreux.

« Soit, dit-il, une substance métallique. . . . *S.M.*
Un acide quelconque. . . . . ⌒
L'eau . . . . . ▽
Le principe oxygine . . . . . ⌖
L'air nitreux. . . . . △+
L'acide nitreux . . . . . ⊖+

« On aura pour expression générale de toute dissolution métallique :

(*S M*) (▽⌒)

« Cette formule générale variera suivant la nature de l'acide et suivant celle du métal ; ainsi par exemple, si c'est la dissolution du fer dans l'acide nitreux qu'on veut exprimer, on aura

(♂) (▽⊖+)

« Mais l'acide nitreux étant lui-même un composé, il faut, dans cette formule, y substituer sa valeur, et alors la formule prendra la forme

(♂) (▽ ⌖ △+)

« Soit supposé la quantité de fer $= a$, il est clair qu'il faudra, pour dissoudre une quantité a de fer, une quantité déterminée d'acide ; qu'il y a, par conséquent, une relation entre la quantité d'acide et celle du fer ; et qu'en nommant b cette relation, j'aurai ab pour expression de la quantité d'acide nécessaire à la dissolution.

« Il est clair encore qu'une quantité ab d'acide nitreux est composée d'une certaine portion d'eau, que je pourrai nommer. . . . . $\frac{ab}{q}$

« D'une certaine portion de principe oxygine, que je pourrai nommer . $\frac{ab}{s}$

« D'une certaine portion d'air nitreux, que je pourrai nommer. . . . . $\frac{ab}{t}$

« Enfin, je ferai observer que, pour que ces sortes de dissolutiou ne se fas-

sent pas d'une manière trop tumultueuse, il est nécessaire de couper l'acide de deux parties d'eau, d'après quoi la formule ci-dessus deviendra :

$$(a\,♂) + (2\,ab\,\nabla + \tfrac{ab}{q}\nabla) + (\tfrac{ab}{s}\Phi + \tfrac{ab}{t}\Delta\!\!\!+)$$

« Telle est la formule qui représente l'expression du dissolvant et de la substance à dissoudre avant le mélange. Mais sitôt que l'action dissolvante a lieu, le métal enlève à l'acide nitreux la quantité de principe oxygine nécessaire pour se saturer. Cette quantité est encore, pour chaque métal, dans un rapport constant avec la quantité de ce même métal, et puisque j'ai nommé a la quantité du métal, je pourrai nommer $\frac{a}{p}$ la quantité de principe oxygine nécessaire pour le saturer. Il est clair que, quand la dissolution est faite, cette quantité doit être ajoutée au fer dans la formule, et retranchée de l'expression de l'acide nitreux ; ainsi la formule deviendra :

$$(a\,♂ + \tfrac{a}{p}\Phi) + (2\,ab\,\nabla + \tfrac{ab}{q}\nabla)\,(\tfrac{ab}{s}\Phi - \tfrac{a}{p}\Phi + \tfrac{ab}{t}\Delta\!\!\!+)$$

« Et, à cause qu'il se dégage de la combinaison une quantité d'air nitreux à peu près égale en poids à celle du principe oxygine absorbée par le métal, il faut retrancher $\frac{a}{p}\Delta\!\!\!+$ de cette formule pour avoir l'expression réelle de ce qui restera après la dissolution ; et on aura :

$$(a\,♂ + \tfrac{a}{p}\Phi) + (2\,ab\,\nabla + \tfrac{ab}{q}\nabla) + \tfrac{ab}{s}\Phi - \tfrac{a}{p}\Phi + \tfrac{ab}{t}\Delta\!\!\!+ - \tfrac{a}{p}\Delta\!\!\!+)$$

« Les parenthèses expriment la manière dont sont groupées les molécules de différente nature dans la dissolution.

« Pour plus de simplification, je supposerai que, dans toutes ces dissolutions, la quantité d'acide employée est toujours d'une livre ; d'après quoi, ab deviendra égal à l'unité et la formule se réduira à ce qui suit :

$$(a\,♂ + \tfrac{a}{p}\Phi) + (2\,\nabla + \tfrac{1}{q}\nabla) + (\tfrac{1}{s}\Phi - \tfrac{a}{p}\Phi + \tfrac{1}{t}\Delta\!\!\!+ - \tfrac{a}{p}\Delta\!\!\!+)$$

C'est là l'origine des égalités chimiques, telles que nous les employons aujourd'hui.

Adet et Hassenfratz, au moment de la création de la nomenclature, imaginèrent de nouveaux caractères pour représenter les corps simples et leurs combinaisons. Suivant eux, il doit exister deux grandes classes de caractères, les uns destinés à représenter les corps simples, les autres les corps composés ; mais comme ce sont les corps simples qui forment les corps composés par leurs diverses combinaisons, ces corps exigent des caractères qui soient simples, et à l'aide desquels on puisse rendre les caractères des corps composés. Ils divisèrent les corps simples en six classes : 1° en substances qui paraissent entrer dans la composition du plus grand nombre des corps; 2° en substances alcalines et ter-

reuses; 3° en substances inflammables; 4° en substances métalliques; 5° en substances acidifiables; 6° enfin, en substances composées dont on ne connaît pas encore les composants.

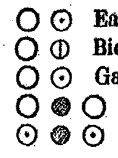
Les corps de la première classe sont représentés par une ligne droite; ceux de la deuxième, par un triangle; ceux de la troisième, par un demi-cercle; ceux de la quatrième, par un cercle; ceux de la cinquième, par un carré; ceux de la sixième, par un carré la pointe en haut. En disposant ces signes de différentes manières et en inscrivant dans le triangle, le cercle ou le carré, la première lettre du nom latin de la substance, ils représentaient ainsi tous les corps simples. En liant ensemble les caractères des substances simples, deux à deux, trois à trois, quatre à quatre, ils formaient les formules des composés binaires, ternaires et quaternaires. Pour indiquer les différentes quantités d'un corps qui s'unit avec un autre, pour former diverses combinaisons, ils faisaient varier les positions respectives des signes de ces deux corps. Ainsi la potasse étant représentée par le signe  , et le soufre par  pour exprimer la combinaison du soufre et de la potasse où il a saturation réciproque, ils écrivaient la combinaison du soufre et de la potasse où le soufre est en excès était indiquée  ; la combinaison de soufre et de potasse, où cette dernière substance prédomine était représentée ainsi  etc.

Le système proposé par Adet et Hassenfratz valait certainement mieux que ceux de Guyton et de Bergman; cependant il était encore trop compliqué et beaucoup trop peu compréhensible au premier coup d'œil.

En 1804, Dalton, pour expliquer la loi des proportions définies et la loi des proportions multiples, donna un sens précis à l'ancienne hypothèse des atomes. Il supposa que la matière est formée d'atomes possédant chacun un poids constant, que les corps simples ne renferment que des atomes de la même espèce, que les corps composés se forment par la juxtaposition d'atomes différents. Il représenta alors les corps simples par des symboles particuliers. Chacun de ces symboles n'indiquait pas une quantité quelconque du corps qu'il désignait, mais bien le poids de l'atome de ce corps comparé au poids de l'atome d'hydrogène pris comme unité. Voici les symboles de quatre corps simples avec les nombres que Dalton affectait à ceux-ci :

○	Oxygène.	6,5
⊙	Hydrogène.	1
◍	Carbone	5
◑	Azote	5

En combinant ces symboles les uns avec les autres, il représentait facilement les composés binaires, ternaires, quaternaires, etc. Comme exemples, nous citerons les formules suivantes :



Eau. 7,5
Bioxyde d'azote 11,5
Gaz oléfiant 6
Acide carbonique 18
Hydrogène carboné 7

Berzélius, en 1818, eut l'idée bien simple de représenter chaque équivalent d'un élément par la lettre initiale de son nom latin, à laquelle quelquefois il en ajoute une autre afin d'éviter toute espèce de confusion. Ce fut là une simplification très importante qui permit d'écrire les formules des corps composés et les réactions chimiques avec la plus grande netteté.

« Ces signes nous permettront, dit Berzélius, quand il s'agira d'indiquer les parties constituantes des corps composés, d'exprimer d'une manière facile à saisir au premier coup d'œil, les éléments dont les corps composés sont formés et le nombre relatif d'atomes entrés en combinaison.

« Nous choisissons pour ces signes les lettres initiales des noms latins des corps simples. Quand les noms de plusieurs corps ont la même initiale, on y ajoute la première lettre qui ne leur soit pas commune. Ainsi C signifie carbone ; *Cl* chlore ; *Cr* chrome, *Cu* cuivre ; *Co* cobalt. On n'ajoute aucune autre lettre aux initiales des métalloïdes, même quand leurs noms commencent par les mêmes lettres que ceux de quelques métaux. Le chlore, le brome et le silicium font cependant exception à cette règle, parce que leurs noms ont les mêmes initiales que le carbone, le bore et le soufre.

« Le nombre des atomes est désigné par des chiffres. Un chiffre placé à gauche multiplie tous les atomes placés à droite jusqu'au +, ou jusqu'à la fin de la formule. Un petit chiffre, placé à droite de la lettre et en haut, comme un exposant algébrique, multiplie seulement les poids atomiques placés à gauche. Ainsi, S^2O^5 signifie un atome d'acide hyposulfurique, et $2S^2O^5$ signifie deux atomes du même acide.

« Dans tous les cas où 2 atomes du radical se combinent avec 1, 3 ou 5 atomes d'oxygène, comme, par exemple, ici le soufre, la formule gagnera beaucoup en clarté, en se servant d'un signe particulier pour les atomes doubles. Ce qu'il y aurait de plus naturel, ce serait de doubler les initiales, de telle manière qu'elles restassent liées en ne formant qu'*un* signe au lieu de *deux*.

« Mais j'ai trouvé que l'on pouvait désigner ces formules avec plus de facilité et avec tout autant de clarté, en barrant l'initiale qui doit représenter deux atomes. La barre se place dans le tiers inférieur de la lettre : ainsi P signifie un atome, Ṗ un double atome de phosphore ; *As* un atome, *Ȧs* un double atome d'arsenic.

« Pour formuler les atomes composés du premier et du second ordre, on s'exprime ainsi : $CuO + SO^3$ veut dire sulfate cuivrique, et $FeO^3 + 3SO^3$ sulfate ferrique. Mais lorsqu'il s'agit d'exprimer la composition d'un sel double, c'est-à-dire un atome composé du troisième ordre, la formule deviendrait de cette manière longue et obscure ; et comme les atomes du second ordre ne sont ordinairement que des oxysels, il est facile d'indiquer le nombre des atomes d'oxygène par des points placés au-dessus des radicaux ; on peut également indiquer

le nombre des atomes du soufre par des virgules, si l'on croit qu'il résulte de l'avantage de cette dernière disposition. Ainsi, on désignera le sulfate cuivrique par $\dot{C}u\ \ddot{S}$, le sulfate ferrique par $\ddot{F}e\ \ddot{S}^3$, etc. »

Ce système abrégé de notation, qui consiste à représenter les atomes d'oxygène par des points et les doubles atomes des autres éléments par le symbole barré, n'est plus guère employé qu'en minéralogie.

La première idée de représenter les réactions chimiques par des égalités est due à Lavoisier ; outre les formules qu'il indiqua pour les dissolutions métalliques dans les acides, que nous avons données plus haut, on peut encore citer l'exemple suivant tiré de son *Mémoire sur la fermentation spiritueuse*:

« J'ai déjà fait observer, dans de précédents mémoires, que la manière de raisonner était la même pour toutes les sciences ; que les chimistes, comme les géomètres, ne pouvaient procéder que du connu à l'inconnu, par une véritable analyse mathématique, et que tous les raisonnements en matière de sciences contenaient implicitement de véritables équations.

« Citons-en un exemple. Je suppose que j'aie à analyser un sel dont je ne connais ni l'acide ni la base. J'introduis un poids connu de ce sel dans une cornue ; je verse dessus de l'acide vitriolique et je distille ; j'obtiens de l'acide nitreux dans le récipient, et je trouve dans la cornue du tartre vitriolé ; je conclus que le sel qu'on m'avait donné à examiner était du nitre.

« Mais quel est le mécanisme du raisonnement qui m'a conduit à cette conséquence? Un instant de réflexion le fera bientôt connaître. Il est clair d'abord que, si j'ai voulu faire le calcul exact des quantités, j'ai été obligé de supposer que le poids des matières employées était le même avant et après l'opération, et qu'il ne s'était opéré qu'un changement de modification. J'ai donc fait mentalement une équation dans laquelle les matières existantes avant l'opération formaient le premier membre, et celles obtenues après l'opération formaient le second, et c'est réellement par la résolution de cette équation que je suis parvenu au résultat. Ainsi, dans la circonstance que je viens de citer, l'acide du sel que je me proposais d'examiner était une inconnue, et je pouvais l'appeler x. Sa base m'était également inconnue, et je pouvais l'appeler y ; et, puisque la quantité de matière a dû être la même avant et après l'opération, j'ai pu dire $x + y +$ acide vitriolique $=$ acide nitreux $+$ tartre vitriolé $=$ acide nitreux $+$ acide vitriolique $+$ alcali fixe, d'où je conclus que $x =$ acide nitreux, $y =$ alcali fixe, et que le sel en question est du nitre.

« Ce raisonnement, dont le fil est si facile à saisir dans une opération simple, telle que celle que je viens de citer, est la même dans les opérations les plus compliquées de la chimie. »

Les symboles des éléments et les formules des corps composés de Berzélius ont rendu beaucoup plus commode l'emploi de ces égalités ou de ces équations pour indiquer les diverses réactions de la chimie.

CHAPITRE V

LES GRANDES LOIS CHIMIQUES

Loi de Lavoisier. — Loi de Wenzel. — Loi de Richter. — Loi de Proust. — Loi de Dalton. — Loi de Gay-Lussac. — Hypothèse d'Avogadro et d'Ampère. — Loi de Dulong et Petit. — Isomorphisme. — Dimorphisme. — Loi de Faraday.

Pour arriver à formuler les lois numériques qui président aux combinaisons chimiques, l'esprit humain dut faire une longue série de recherches, afin de se dégager des idées fausses qui ne l'étreignent que trop souvent. L'histoire des sciences nous montre constamment combien il lui est difficile d'atteindre la vérité, et quel temps il lui faut ensuite pour faire accepter celle-ci d'une façon définitive.

La chimie ne prit un caractère véritable d'exactitude et de précision qu'après l'établissement des lois qui régissent les réactions chimiques ; jusque-là on n'eut que de vagues notions sur les proportions pondérales des corps qui entrent dans les combinaisons.

I. Loi de Lavoisier. — *La somme des poids de deux corps qui se combinent est égale au poids de la combinaison formée.*

Cette loi, connue à juste titre sous le nom de loi de Lavoisier, découle nécessairement de la suite admirable de tous les travaux de cet illustre chimiste. Qu'il nous soit permis, à ce sujet, de citer ici les éloquentes paroles que Dumas a consacrées à la révolution complète opérée dans les idées par le créateur de la chimie moderne :

« Fort de cette longue suite d'expériences, après tant d'épreuves décisives qui ont toutes confirmé ses idées, Lavoisier demeure convaincu que dans toutes les réactions la quantité de matière employée se retrouve toujours dans les produits, sous une autre forme sans doute, mais avec le même poids. Il conçoit alors la possibilité d'établir une équation dans laquelle, en mettant d'un côté toutes les matières employées, de l'autre côté toutes les matières produites, on aura toujours l'égalité dans les poids.

« Et non seulement il conçoit cette vue nouvelle, mais il en tire immédiatement tout le parti qu'on peut en obtenir. « En effet, dit-il, je puis considérer les « matières mises en présence et le résultat obtenu comme une équation algébri- « que ; et en supposant successivement chacun des éléments de cette équation

inconnu, j'en puis tirer une valeur et rectifier ainsi l'expérience par le calcul, et le calcul par l'expérience. J'ai souvent profité de cette méthode pour corriger les premiers résultats de mes expériences et pour me guider dans les précautions à prendre pour les recommencer. »

« Tel est le premier essai de ces équations atomiques que nous écrivons si souvent aujourd'hui; seulement, par suite des progrès de la chimie, nous avons introduit des atomes là où Lavoisier parlait d'un poids quelconque; mais c'est toujours la même idée, le même point de vue. »

« La pensée première de Lavoisier reparaît donc toujours dominante et agissante : *rien ne se perd, rien ne se crée; la matière reste toujours la même*; *il peut y avoir des transformations dans sa forme, mais il n'y a jamais d'altération dans son poids.* J'emploie ces termes à dessein, ce sont ceux qu'il employait lui-même. »

II. Loi de Wenzel. — Cette loi peut s'énoncer ainsi :

1° *Les poids* b, b', b'',... *des diverses bases qui neutralisent un même poids* a *d'un acide, sont aussi ceux qui neutralisent un même poids* a' *d'un autre acide*;

2° *Les poids* a, a', a''... *des divers acides qui neutralisent un même poids* b *d'une base, sont aussi ceux qui neutralisent un même poids* b' *d'une autre base.*

Depuis longtemps déjà, on avait une notion confuse de quantités et de poids définis présidant aux combinaisons chimiques; cette notion était née de l'action des acides sur les alcalis.

Dès le VIIIe siècle, Geber indique la dose de vinaigre nécessaire pour précipiter le soufre du foie de soufre. Van-Helmont dit que, pour séparer la silice de la liqueur des cailloux, on doit ajouter la quantité d'acide exigée pour la saturation de l'alcali. L'idée de neutralité des sels était familière à Boyle. Vigani, pour démontrer qu'une chaux métallique (oxyde) se combine toujours avec la même quantité d'un même acide pour produire un sel, prit le vert-de-gris (acétate de cuivre), le soumit à la distillation, et constata que la quantité d'acide volatil qui se sépare est à peu près la même que celle qu'on devrait fournir à l'oxyde de cuivre qui reste au fond de la cornue pour le faire repasser à l'état de vert-de-gris.

Homberg, en 1699, pour faire voir que le même alcali se combine dans des proportions différentes avec des acides différents, traitait une quantité déterminée (une once) de sel de tartre calciné (potasse) avec de l'esprit de nitre en excès (acide nitrique), évaporait ensuite à siccité et pesait le résidu. L'augmentation de poids indiquait la quantité d'acide entrée en combinaison. En répétant la même opération, mais en employant différents acides, il avait dressé une table indiquant les diverses proportions d'acides susceptibles de se combiner avec le même poids d'une même base.

Boerhaave (1782) annonce qu'en versant peu à peu de l'acide sur du sel lexiviel (carbonate de potasse), on arrive à un point de la réaction où l'alcalinité disparaît, sans que la masse soit acide.

Enfin, dès le XVIIe siècle, Glaubert avait constaté que deux sels neutres conservaient leur neutralité après s'être décomposés mutuellement.

Bergman et Kirwan reprirent, au XVIIIe siècle, l'étude de cette question ; ils déterminèrent les poids relatifs des diverses bases capables de saturer un même poids d'un acide, et les poids des divers acides capables de saturer un poids constant d'une même base. Mais leurs résultats sont le plus souvent très inexacts; aussi n'en purent-ils déduire aucune loi.

Bergman (1775) dans son mémoire sur l'acide aérien (acide carbonique) chercha à déterminer les quantités des différents acides capables de saturer 100 parties d'*alcali fixe minéral* (carbonate de soude) au moyen du procédé suivant :

« Soient deux flacons, dont l'un, plus grand, contenant un poids déterminé d'alcali dissous dans l'eau, pèse, y compris cette dissolution et le bouchon, comme A ; dont l'autre, plus petit, rempli d'un acide quelconque, ait un poids égal B ; que l'on verse dans le grand flacon une portion de l'acide du petit, et qu'on les bouche légèrement l'un et l'autre ; dès que l'effervescence aura cessé, qu'on verse de nouveau de l'acide, en ayant toujours soin de fermer de suite le flacon, et que l'on continue ainsi jusqu'à la saturation. Supposons qu'après cela le poids du premier soit a, et celui du second b, il est certain que $B - b$ ayant été versé dans le grand flacon, la perte du petit devrait répondre à ce que l'autre a gagné, ou $B - b = a - A$; or c'est ce qui n'arrive pas, à moins que l'on n'emploie un alcali parfaitement caustique ; autrement on trouve toujours $B - b > a - A$, et la différence $B - b - a + A$, indique le poids de l'air fixe (acide carbonique) qui a été dégagé. Il faut que l'effervescence se fasse lentement, sans augmentation de chaleur, et que le flacon soit d'une grandeur convenable, afin d'éviter qu'il ne sorte un peu de vapeur humide avec l'air fixe, ce qui induirait en erreur.

« Si on évapore maintenant jusqu'à siccité la dissolution contenue dans le grand flacon, et qu'on calcine doucement le résidu pour enlever l'eau de cristallisation et l'acide surabondant qui peut s'y trouver, on reconnaîtra, à l'augmentation du poids connu de l'alcali et de l'air fixe qui en a été dégagé, quelle est la quantité d'acide nécessaire à la saturation de l'alcali privé d'eau et d'air. J'ai obtenu par ce procédé, les résultats suivants :

100 parties d'alcali minéral pur (soude caustique), exigent :
177 d'acide vitriolique (acide sulfurique),
135 1/2 d'acide nitreux (acide nitrique),
125 d'acide marin (acide chlorhydrique),
80 d'air fixe (acide carbonique).

100 parties d'alcali végétal pur (potasse), exigent :
78 1/2 d'acide vitriolique,
64 d'acide nitreux,
51 1/2 d'acide marin,
42 d'air fixe.

« Les quantités d'air fixe que nous avons reconnues dans les deux alcalis fixes s'accordent parfaitement avec cette progression.

« Ce que nous venons de dire des alcalis, a également lieu pour les acides privés de leur eau surabondante ; ainsi, par exemple :

100 parties d'acide vitriolique exigent :

127 1/2 d'alcali végétal pur (soude),
56 1/2 d'alcali minéral pur (potasse),
42 d'alcali volatil pur (ammoniaque).

Kirwan, afin d'exprimer en nombres l'affinité des acides pour les bases par les différentes quantités qu'ils en exigeaient pour leur saturation, commença par rechercher la quantité d'*acide réel* qui se trouve dans chacun des acides vitriolique, nitreux et muriatique, à un degré de pesanteur spécifique donné, puis détermina ensuite quel poids de différentes bases il fallait employer pour saturer un même poids de ces divers acides. Il trouva ainsi que 100 grains de ces trois acides demandent pour leur saturation :

	Potasse	Soude	Chaux	Ammoniaque	Magnésie	Alumine
Acide vitriolique. . .	215	165	110	90	80	76
Acide nitreux	215	165	96	87	75	65
Acide muriatique . .	218	158	89	79	71	55

Kirwan, pour déterminer les quantités d'acide muriatique réel contenues en dissolution dans l'eau, chargea d'acide muriatique gazeux des quantités données d'eau, observa les poids qu'elles avaient acquis en absorbant ce gaz, et en détermina les rapports avec l'accroissement de pesanteur spécifique, de façon à ne plus avoir besoin que de connaître la densité d'une semblable liqueur pour en déduire immédiatement les proportions d'eau et d'acide réel qu'elle renfermait. Mais le même procédé n'étant pas applicable aux acides nitrique et sulfurique, qui ne sont point gazeux, il chercha à déterminer la pesanteur spécifique de l'acide réel contenu dans les acides nitrique et sulfurique ordinaires, en la calculant d'après la supposition qu'à quantité égale d'acide réel, les trois acides minéraux étaient saturés par une quantité égale de potasse ; « les résultats de ces calculs s'étant trouvés d'accord avec les observations des pesanteurs spécifiques de ces acides étendus de diverses quantités d'eau connues, il en conclut la vérité du principe qu'il avait supposé. » C'est ce qui explique pourquoi on trouve dans son tableau qu'il faut 215 grains de potasse pour saturer 100 grains d'acide vitriolique, d'acide nitrique ou d'acide muriatique.

Wenzel examina un phénomène de double décomposition qu'on n'avait pu jusqu'alors expliquer. Lorsqu'on mélange des dissolutions neutres de sulfate de potasse et d'azotate de chaux, il se forme de l'azotate de potasse qui reste en dissolution, et un précipité de sulfate de chaux ; les deux sels qui ont pris naissance dans cette réaction sont neutres comme les premiers. A quelle cause faut-il attribuer la permanence de la neutralité ? Pour résoudre ce problème, Wenzel fit l'analyse des quatre sels ci-dessus, et en conclut que le phénomène de la permanence de la neutralité était dû à cette circonstance, que les rapports relatifs entre les quantités de bases qui saturent une quantité donnée du même acide sont les mêmes pour tous les acides ; en sorte que si l'on décompose de l'azotate de chaux par du sulfate de potasse, l'azotate de potasse et le sulfate de chaux qui en résultent conservent leur neutralité, parce que la quantité de potasse qui

sature un poids donné d'acide azotique est à la quantité de chaux qui sature la même quantité d'acide azotique, comme la potasse est à la chaux qui neutralise une portion donnée d'acide sulfurique.

Ainsi Wenzel trouva que 363 parties d'azotate de chaux contiennent 123 parties de chaux et 240 parties d'acide azotique. Il chercha ensuite combien il fallait d'acide sulfurique pour saturer 123 parties de chaux, et trouva qu'il était nécessaire d'en employer 181,5 parties; cette quantité d'acide pouvait aussi neutraliser 220 parties de potasse.

Il reconnut que pour précipiter 363 parties d'azotate de chaux, il faut 181,5 + 220 = 401,5 parties de sulfate de potasse; le poids de sulfate de chaux précipité est égal à 123 parties de chaux + 181,5 parties d'acide sulfurique = 304,5 parties. Par conséquent les 240 parties d'acide azotique, qui étaient combinées avec les 123 parties de chaux, se sont unies intégralement aux 220 parties de potasse du sulfate de potasse, puisque la liqueur ne renferme pas d'acide libre, ce que l'on peut facilement constater à l'aide d'un papier coloré par le tournesol.

Wenzel exposa les résultats de ses expériences, qui sont plus exacts que ceux d'aucun chimiste de son temps, dans un mémoire intitulé : *Lehre von den Verwandschasten* ou *Théorie des affinités*, publié à Dresde en 1777.

On fit à peine attention aux résultats énoncés par Wenzel.

« Quand on met en parallèle la beauté du résultat de Wenzel et l'exactitude de ses recherches avec le peu de succès que son ouvrage a obtenu, on a lieu d'en être surpris. Son livre ne fit aucun bruit dans la science; il tomba bientôt dans l'oubli, et le nom de Wenzel resta même longtemps inconnu en France. C'est que les brillantes découvertes de Lavoisier, qui occupaient alors tous les esprits, éclipsèrent complètement celles du chimiste saxon qui reposaient sur une base plus modeste, quoique non moins importante » (Dumas).

Le mémoire de Wenzel est excessivement rare ; ce que nous venons d'en dire est extrait de la *Théorie des proportions chimiques* de Berzélius, et non de l'original. Nous devons ajouter que Hess (*Journal für praktische chemie*, t. XXIV), Schweigger (*Stœchiometrische Reihen*, Halle, 1833), et Wurtz (*Théorie atomique*) dénient à Wenzel l'honneur de la découverte de la loi qui porte son nom.

« Pendant longtemps, dit Wurtz en parlant de Richter, un autre chimiste allemand, C. F. Wenzel, avait été considéré comme l'auteur de cette grande découverte. Berzélius la lui avait attribuée, Dumas la revendiqua pour lui, et tous les traités de chimie depuis cinquante ans le citent comme le précurseur de Richter. Il était plutôt l'émule des Bergman et des Kirwan. Les analyses de sels neutres qu'il a publiées étaient exactes, mais il n'a mentionné nulle part le fait de la permanence de la neutralité, après la double décomposition de deux sels neutres ; il admettait, au contraire, que, dans le phénomène dont il s'agit, la quantité de deux sels neutres qui entrent en réaction, étant calculée d'après leur composition connue, il pouvait rester, après la décomposition, un certain excès d'un des éléments. Cette opinion est contraire aux faits, et devait nécessairement éloigner son auteur de la découverte de la loi de proportionnalité. Cette loi a été annoncée quelques années plus tard par un chimiste (Richter)

beaucoup moins exercé que Wenzel, obscur et diffus, dans ses productions, mais doué d'une singulière pénétration et d'une rare persévérance. »

De la loi de Wenzel, découle l'idée d'équivalence. En effet, si nous nous reportons à l'exemple cité plus haut, nous voyons que la quantité d'acide azotique primitivement unie à la chaux neutralise la quantité de soude abandonnée par l'acide sulfurique ; et, que les mêmes poids de bases neutralisent successivement une quantité constante d'acide sulfurique. On peut donc dire que 123 parties de chaux et 222 parties de potasse *s'équivalent* par rapport à 240 parties d'acide azotique ou 181,5 parties d'acide sulfurique.

Ou, en termes plus généraux, en se reportant à l'énoncé de la loi de Wenzel, puisque les quantités b, b', b''.... de différentes bases peuvent saturer exactement une même quantité d'acide a, ces quantités sont *équivalentes*. Il en est de même des quantités a, a', a''... des différents acides qui peuvent saturer une même quantité b de base.

III. Loi de Richter. — C'est principalement à Richter, chimiste de Berlin, que l'on doit la première indication positive des proportions chimiques. Préoccupé de l'idée d'appliquer les mathématiques à la chimie, et de découvrir des relations numériques entre les quantités des corps qui se combinent, il étendit et confirma par ses expériences les travaux de Wenzel. Il exposa le résultat de ses travaux sur les proportions chimiques dans un ouvrage périodique publié par lui sous le titre de *Uber die neueren Gegenstande der Chemie* (*Sur les nouveaux objets de la chimie*), où il avait pris pour épigramme : *Dieu a tout fait avec mesure, nombre et poids*. C'est surtout dans les cahiers 7, 8 et 9, imprimés de 1796 à 1798, que l'on trouve les expériences les plus remarquables sur les proportions chimiques. « C'est là, dit Berzélius, qu'il examine le phénomène observé par Wenzel, et qu'il l'explique de la même manière que ce dernier. » Il s'attacha surtout aux phénomènes de la précipitation d'un métal dans une dissolution de sel neutre par un autre métal. Il observa que là encore la neutralité du liquide n'est pas altérée. Ainsi si l'on plonge une lame de cuivre dans une solution de nitrate d'argent, l'argent est entièrement précipité par le cuivre, sans que la liqueur devienne acide, et sans qu'on puisse observer le moindre dégagement de gaz.

Richter a donc bien reconnu, dans ses expériences sur la précipitation des métaux les uns par les autres, que *dans tout sel neutre d'un genre déterminé le rapport du poids de l'acide à celui de l'oxygène combiné dans la base est un nombre constant*.

« Mais Richter voulait conserver le langage de la théorie du phlogistique, tout en admettant les doctrines de Lavoisier, et l'on peut croire que l'obscurité de son langage, jointe à l'obscurité de ses vues, eût longtemps empêché celles-ci de se faire jour, si M. Berzélius ne se fût chargé de lui rendre justice » (Dumas).

Richter publia ensuite des tables indiquant les poids de bases qui saturent 1000 parties d'un même acide, et les poids d'acides qui forment des sels neutres avec 1000 parties d'une même base.

Il remarqua que les différentes bases suivent exactement le même ordre dans chacune des tables ; et cet ordre est, d'après lui, le suivant :

1 Alumine	4 Chaux	7 Potasse
2 Magnésie	5 Soude	8 Baryte
3 Ammoniaque	6 Strontiane	

L'ordre suivant lequel les différents acides saturent chaque base est celui-ci, toujours suivant Richter :

1 Acide fluorique	8 Acide sulfurique
2 Acide carbonique	9 Acide succinique
3 Acide sébacique	10 Acide nitrique
4 Acide muriatique	11 Acide acétique
5 Acide oxalique	12 Acide citrique
6 Acide phosphorique	13 Acide tartrique
7 Acide formique	

Richter observa, en outre, que les nombres, dans chaque table, constituent une suite, dont les rapports entre eux, est le même dans toutes les tables. En supposant par exemple que dans la table représentant les carbonates, la quantité de potasse nécessaire pour saturer 100 parties d'acide carbonique, fût trois fois celle qu'il faudrait d'alumine pour produire le même effet, la même chose aurait lieu à l'égard des sulfates, des azotates et de tous les autres genres de sels. Il faudrait trois fois autant de potasse pour saturer 100 d'acide sulfurique, d'acide nitrique, ou de tout autre acide quelconque, que cette saturation eût exigé d'alumine.

Ces faits expliquent comment, lorsque deux sels neutres se décomposent entre eux, les nouveaux sels formés sont neutres aussi, et comment il n'y a ni excès d'acide ou de base de l'un ou de l'autre côté. Les mêmes proportions de bases qui saturent un poids donné d'un acide saturent tous les autres acides; et la même proportion d'acide, nécessaire à la saturation d'une base, opère celle de tous les autres ; il s'en suit qu'on peut assigner à chaque acide et à chaque base des nombres indiquant le poids de chacun d'eux, qui saturera les nombres appliqués à tous les autres acides et bases. C'est ce qu'exécuta Fischer d'après les expériences de Richter ; et c'est aussi d'après cela que le docteur Wollaston construisit sa règle à glissoire d'équivalents chimiques.

« Lorsqu'on lit les travaux de Richter sur les proportions chimiques, dit Berzélius, on s'étonne que l'étude de ces rapports ait pu être négligée un seul instant. Cependant, il y a dans les ouvrages de Richter une circonstance qui contribue à en diminuer l'impression sur l'esprit du lecteur : c'est que les résultats numériques de ses expériences ne sont pas très exacts. Dans ses comparaisons, il part presque toujours du carbonate d'alumine, combinaison que nous savons maintenant ne pouvoir exister. Ses expériences avaient besoin d'être répétées pour détruire le soupçon, qui naît naturellement dans l'esprit du lecteur, que le désir de ce chimiste, de voir confirmer son système, avait influé sur ses résultats. D'ailleurs son style est singulier : il adopte les découvertes de

l'école antiphlogistique, sans pouvoir se résoudre à abandonner entièrement le langage des phlogisticiens ; et, en cherchant à tenir le milieu entre les deux partis, il déplut à l'un et à l'autre. »

Voici une appréciation remarquable de Richter et de ses travaux, due à la plume élégante de Wurtz, que nous nous faisons un devoir et un plaisir de citer textuellement.

« J. D. Richter était préoccupé de l'idée d'appliquer les mathématiques à la chimie, et en particulier de découvrir des relations numériques entre les quantités des corps qui se combinent. Ses efforts, dans cette direction, n'ont pas été également heureux ; car, s'il a reconnu et énoncé le premier la loi de la proportionnalité entre les quantités de bases qui s'unissent au même poids d'acide, et entre les quantités d'acides qui s'unissent au même poids de base, fait important et exact, il a cherché à démontrer, d'un autre côté, que ces quantités formaient des séries numériques dont les termes augmentent suivant des relations simples, ce qui est erroné (1).

« Mais nous n'avons pas à insister sur ce dernier point. Relevons, dans l'œuvre de Richter, les idées justes et les découvertes fondamentales qui recommandent

(1) Richter a cherché à démontrer que les quantités de bases qui saturent un même poids d'acide représentent les termes d'une progression arithmétique, et que les quantités d'acides qui se combinent à un même poids de bases forment les termes d'une progression géométrique. Ainsi, pour prendre des exemples, il trouve que 1000 parties d'acide chlorhydrique sont saturées par 734 parties d'alumine, par 858 parties de magnésie, par 1167 parties de chaux, et par 3099 de baryte. Ces nombres forment les termes d'une série a, $a + b$, $a + 3b$, $a + 19b$, dans laquelle $a = 734$ et $b = 124{,}5$. Ayant déterminé plus tard la capacité de saturation de la strontiane pour l'acide chlorhydrique, il trouve que cette base occupe dans la série précédente la place $a + 11b$, résultat qu'il a corrigé bientôt, assignant maintenant à la strontiane la place $a + 9b$.

Une relation différente mais très simple existe, d'après lui, entre les quantités d'acides qui saturent un même poids de base. Ainsi les quantités d'acide fluorique 696,4 (fluorhydrique), muriatique 1160,0, sulfurique 1630,0 et nitrique 2290,4 qui saturent 1000 de magnésie forment le premier, le second, le troisième, le quatrième et le cinquième terme d'une progression géométrique : c, cd, cd^2, cd^3, cd^4, dont le premier terme $c = 696{,}4$, et la raison $d = 1{,}1854$. De même les quantités d'acides carbonique, sébacique, oxalique, formique, succinique, acétique, citrique, tartarique nécessaires pour neutraliser une même base croissent selon une progression géométrique a, ab, ab^2, ab^3,..... Les acides métalliques, au contraire, sont soumis à une autre loi : les quantités d'acide tungstique, chromique, arsénique, molybdique, qui saturent un même poids de base forment les termes d'une progression arithmétique.

Tout cela reposait sur des données inexactes, et quelques-unes de ces erreurs n'ont pas échappé, sans doute, à l'attention des contemporains de Richter et ont contribué à discréditer ses travaux. Lui-même a été plus d'une fois dans le cas de corriger ces derniers ; mais s'il revenait sur quelques détails, il n'en maintenait pas moins les lois numériques énoncées plus haut : les nouveaux chiffres s'y pliaient toujours. Ainsi, en 1797, la soude change de place, dans la série des bases neutralisant un même poids d'acide sulfurique. Richter trouve maintenant que 1000 parties de cet acide sont saturées par 672,1 d'alcali volatil (au lieu de 638 parties), par 858,6 de soude (au lieu de 1218 parties) et par 1604,6 de potasse (au lieu de 1606). Ces nombres croissent comme les termes a, $a + b$, $a + 5b$, tandis que les nombres primitivement admis formaient les termes d'une série a, $a + 3b$, $a + 5b$.

Ce sont là de grandes imperfections dans l'œuvre de Richter, mais si l'on doit le regretter pour sa mémoire, il ne faut pas qu'elles fassent oublier les grandes vérités qu'il a eu la gloire de découvrir (Wurtz).

d'autant plus son nom à l'attention reconnaissante de la postérité qu'il est demeuré méconnu et presque ignoré de son temps.

« Le point de départ des recherches de Richter est le fait, connu de son temps, de la permanence de la neutralité dans la double décomposition de deux sels neutres. Il s'agit d'expliquer ce fait, et cette explication Richter la trouve et l'exprime clairement. Dans le premier volume, paru en 1792, de ses *Eléments de Stœchyométrie*, il s'exprime ainsi : soient A et B les poids ou *masses* de deux combinaisons (sels) neutres qui se décomposent exactement, les nouveaux corps demeurant neutres ; soient a la masse d'un élément dans A, et b celle d'un élément dans B ; les masses des deux éléments en A seront $a + A - a$, et et en B ils seront $b + B - b$. Avant la décomposition les rapports des masses (poids) dans les combinaisons neutres A et B seront :

$$\frac{a}{A-a} \quad \text{et} \quad \frac{b}{B-b}. \quad (1)$$

« Après la décomposition, les masses des éléments dans les nouveaux produits seront : $a + B - b$ et $b + A - a$, et les rapports de ces masses seront :

$$\frac{a}{B-b} \quad \text{et} \quad \frac{b}{A-a}$$

« Si donc on connaît le rapport des masses (des éléments) dans les combinaisons primitives, on connaît aussi ce même rapport dans les nouvelles combinaisons.

« Richter désigne sous le nom de *séries de masses* les quantités d'éléments analogues (acides ou bases) qui se combinent avec un même poids d'un autre élément, et il établit de telles séries dès 1793. Dans la suite de l'ouvrage que nous venons de citer il énonce clairement cette proposition : que les différentes quantités de bases qui forment des sels neutres avec 1000 parties d'acide muriatique anhydre, forment aussi des sels neutres avec un même poids (1394 parties) d'acide vitriolique anhydre. Il en résulte, suivant la formule donnée plus haut, que si l'on prend un poids A d'un muriate (chlorure) renfermant 1000 parties d'acide et un poids A — 1000 de base, et un poids B d'un sulfate renfermant 1394 d'acide sulfurique et B — 1394 d'une seconde base, cette quantité de la dernière base neutralisera aussi exactement 1000 parties d'acide muriatique, tandis que la quantité A — 1000 de la première base suffira pour neutraliser exactement 1394 parties d'acide sulfurique.

« Si donc on mêle les deux sels primitifs, le muriate et le sulfate neutres, il résultera de leur double décomposition un nouveau muriate et un nouveau sulfate également neutres. C'est ainsi que Richter explique le fait de la permanence de la neutralité, lorsque deux sels neutres échangent leurs bases et leurs acides. Il a donné, à cette époque (1793) et dans le même ouvrage, les premières « séries des masses » pour les bases alcalines et terreuses, c'est-à-dire les quantités équivalentes de bases saturant un même poids (1000 parties) d'acides sulfurique, chlorhydrique, nitrique.

(1) L'auteur écrivait $\frac{A-a}{a}$ et $\frac{B-b}{b}$. Nous avons renversé ces fractions (Wurtz).

Voici ces séries :

	A. sulfurique	A. muriatique	A. nitrique
Potasse	1606	2239	1143
Soude	1218	1699	867
Alcali volatil	638	889	453
Baryte	2224	3099	1581
Chaux	796	1107	565
Magnésie	616	858	438
Alumine	526	734	374

« Ces nombres sont loin d'être corrects, mais la loi de proportionnalité à laquelle Richter a attaché justement son nom s'en dégage pourtant. Il les a complétés et corrigés plus tard. Ayant déterminé les quantités de chaux et de potasse qui neutralisent 1000 parties d'acide fluorique (fluorhydrique), il établit que ces quantités sont, à très peu de chose près, proportionnelles à celles qui neutralisent 1000 parties d'acide muriatique. A cette occasion il affirme que « *les masses d'alcalis ou de terres alcalines, quand elles maintiennent la neutra-* « lité avec une même masse d'un quelconque des trois autres acides volatils « (sulfurique, muriatique, nitrique) conservent toujours les mêmes rapports « entre elles. » La pensée est juste, bien que la forme ne soit pas heureuse. Richter trouve rarement l'expression propre. Voici en quels termes il cherche à généraliser la loi qu'il a découverte. Il appelle *élément déterminant* la substance (l'acide par exemple) qui entre en combinaison avec une série de substances (de bases) qu'il nomme *éléments déterminés*.

« Soit P la masse d'un élément déterminant, les masses de « ses » éléments déterminés étant a, b, c, d, e, etc. ; soit Q la masse d'un autre élément déterminant, α, β, γ, δ, ε, etc. étant les masses de « ses » éléments déterminés, de telle façon cependant que a et α, b et β, c et γ, d et δ, e et ε, représentent les mêmes éléments, et que, d'autre part, $P + a$, $Q + \beta$, $P + b$ et $Q + \gamma$, $P + c$ et $Q + \alpha$, etc., se décomposent par double affinité de telle sorte que les nouveaux produits demeurent neutres, on observera que les masses a, b, c, d, e ont entre elles les mêmes rapports que les masses α, β, γ, δ, ε, etc. Voilà la découverte de Richter telle qu'il l'a exposée lui-même en 1795 dans le quatrième fascicule de ses « Mittheilungen über die neueren Gegenstände der Chemie. »

« Ce n'est pas tout. On doit à sa pénétration une autre découverte importante qui est en rapport avec celle que nous venons de mentionner.

« Il s'agit ici des sels métalliques proprement dits. Lorsque deux de ces sels se décomposent par double affinité, c'est-à-dire lorsqu'ils échangent leurs bases et leurs acides, le métal de l'un rencontre dans l'autre justement la quantité d'oxygène nécessaire pour le maintenir en dissolution dans l'acide ; en d'autres termes, les quantités de divers métaux nécessaires pour former des sels neutres, en se dissolvant dans un même poids d'acide, absorbent la même quantité d'oxygène. Dans le langage de Lavoisier cette proposition, très exacte d'ailleurs, a pris une forme plus claire, lorsqu'on a dit, plus tard, que les quantités différentes d'oxydes qui se combinent avec un même poids d'acide renferment la même quantité d'oxygène. Et Richter est allé très loin dans cet ordre d'idées.

Il admet que les rapports selon lesquels l'oxygène se combine avec d'autres corps, particulièrement avec les métaux, sont parfaitement définis, et que la quantité d'oxygène qu'un métal fixe en se dissolvant dans un acide, n'est pas toujours la même que celle qu'il absorbe lorsqu'on le chauffe à l'air. Il est conduit ainsi à distinguer divers degrés d'oxydation, notamment pour le fer et le mercure. Ce dernier forme deux oxydes capables d'engendrer des sels. Chacun de ces oxydes offre une composition parfaitement fixe, et passe avec cette composition d'un sel dans un autre, par voie de double échange. Ces recherches datent de la fin du siècle dernier, et il semble que l'influence de Lavoisier se soit fait sentir dans la manière dont elles ont été conçues et exprimées, et cela à l'insu de l'auteur et en dépit de l'opposition qu'il professait pour les doctrines du réformateur. Cette opposition même semble avoir contribué à discréditer les travaux de Richter : son heure n'était pas venue ; l'intérêt était ailleurs, et en Allemagne, comme en France et en Angleterre, les esprits étaient entraînés par le courant des idées nouvelles.

« On a quelque peine à mettre d'accord le sens et même l'énoncé des grandes découvertes de Richter avec les théories phlogistiques qu'il défendait et qui semblaient le diriger. On comprend, à la rigueur, qu'il put envisager les acides comme des corps non décomposables : il ne considérait que leurs rapports pondéraux, qui sont indépendants de leur constitution. Mais comment concilier ses opinions sur la nature des oxydes, sur la fixité de leur composition, sur l'égalité des poids d'oxygène que prennent les métaux en se dissolvant dans des quantités équivalentes d'acide, comment concilier ces notions justes et simples avec la conception erronée du phlogistique? Il faut dire que Richter avait accommodé tout cela. Pour lui, les chaux métalliques ou oxydes étaient formées par la combinaison des métaux avec de l'oxygène, combinaison donnant lieu à la perte de phlogistique impondérable. A la bonne heure, voilà une théorie du phlogistique singulièrement amendée ! Mettez chaleur au lieu de phlogistique, et vous direz vrai. Nous pouvons donc absoudre Richter de ce chef-là, mais ses contemporains étaient plus sévères, et lui-même avoue, en 1799, avoir été mis au ban de la saine raison et du bon sens, par les partisans des doctrines antiphlogistiques.

« L'auteur profond, mais embarrassé, de la grande découverte dont il s'agit, la proportionnalité qui existe entre les poids des éléments dans les combinaisons chimiques, a trouvé, fort heureusement, un commentateur clairvoyant et ingénieux. G. E. Fischer a donné en 1802 une traduction en allemand des recherches de Berthollet sur l'affinité, et s'est appliqué, dans cet écrit, à exposer et à simplifier les déductions que Richter avait tirées du fait du maintien de la neutralité après la décomposition de deux sels neutres. Il a réussi dans cette tâche, et la simplification qu'il a apportée à l'énoncé de la loi de la proportionnalité consiste en ceci : Richter avait donné pour chaque acide et pour chaque base une série de neutralisation ; il avait déterminé les quantités de bases qui saturent 1000 p. d'acide sulfurique, 1000 p. d'acide nitrique, 1000 p. d'acide chlorhydrique ; il avait indiqué, d'un autre côté, les quantités d'acides nécessaires pour saturer 1000 p. de chaque base. Tout en reconnaissant que les quan-

tités d'acides et les quantités de bases composant ces séries sont proportionnelles, il avait inutilement multiplié le nombre de ces dernières. Fischer a reconnu qu'on pouvait les condenser en une seule, en rapportant les quantités d'acides et de bases qu'elles renferment à une seule unité, 1000 p. d'acide sulfurique. De fait, il a donné la première table d'équivalents chimiques, et la voici :

Bases		Acides	
Alumine	525	Fluorique	427
Magnésie	615	Carbonique	577
Ammoniaque	672	Sébacique	706
Chaux	793	Muriatique	712
Soude	859	Oxalique	755
Strontiane	1329	Phosphorique	979
Potasse	1605	Formique	988
Baryte	2222	Sulfurique	1000
		Succinique	1209
		Nitrique	1405
		Acétique	1480
		Citrique	1683
		Tartareux	1694

« Les nombres inscrits dans ces deux colonnes représentent, en effet, des quantités équivalentes de bases et d'acides. Pour neutraliser une base quelconque de la première série par une acide quelconque de la seconde, il faut prendre de cette base et de cet acide des quantités indiquées par les nombres placés en regard du nom. Ces nombres expriment les rapports de neutralité entre les bases et les acides, et le tableau qui les renferme résume, sous une forme saisissante et commode, la composition d'un grand nombre de sels neutres.

« Le tableau qui précède fait partie d'une note de Fischer qui a été insérée dans la *Statique chimique* de Berthollet. C'est par son traducteur que ce dernier chimiste a été initié aux recherches de Richter. Il avait traité le même sujet dans le chapitre de la *Statique* intitulé : « De l'acidité et de l'alcalinité », et il avait mentionné l'opinion de Guyton de Morveau, concernant le parti que l'on pouvait tirer du maintien de la neutralité, après la décomposition de certains sels neutres, pour calculer d'avance et pour contrôler la composition des sels formés. Mais l'un et l'autre chimiste reconnaissent que Richter les avait devancés dans cette voie. Voici comment s'exprime Berthollet à ce sujet : « Les obser-
« vations précédentes me paraissent conduire nécessairement à cette consé-
« quence que je n'ai fait qu'indiquer dans mes recherches sur les lois de l'affi-
« nité, mais que Richter a établie positivement, savoir que les différents acides
« suivent des proportions correspondantes avec les différentes bases alcalines
« pour parvenir à un état neutre de combinaison ; cette considération peut être
« d'une grande utilité pour vérifier les expériences qui sont faites sur les pro-
« portions des éléments des sels et même pour déterminer celles sur lesquelles
« l'expérience n'a pas encore prononcé, et pour établir la méthode la plus sûre
« et la plus facile pour remplir cet objet si important pour la chimie. »

« Ainsi Berthollet admettait la loi de proportionnalité découverte par Richter, bien qu'il eût révoqué en doute la fixité de certaines combinaisons chimiques. Il est vrai que les sels neutres, précipités à l'état insoluble ou séparés à l'état de cristaux de leur solution, se trouvent dans des conditions physiques compatibles, selon lui, avec une composition fixe.

« Ainsi que nous l'avons fait remarquer plus haut, on doit à Richter une autre découverte importante. Il a reconnu que les quantités de divers métaux qui se dissolvent dans un même poids d'acides se combinent aussi avec le même poids d'oxygène. Cette découverte a passé inaperçue, et Gay-Lussac l'a faite de nouveau en 1808. Il en a été de même de ce fait que Richter avait établi : savoir que certains métaux, comme le fer et le mercure, peuvent se combiner en plusieurs proportions avec l'oxygène de manière à former deux degrés d'oxydation. Proust a découvert le fait une seconde fois et l'a fortement accentué dans sa discussion contre Berthollet, mais sans reconnaître que les quantités d'oxygène que renferment les différents oxydes d'un même métal augmentent dans un rapport très simple (1).

« Nous dirons donc que, dès la fin du siècle dernier et au commencement du nôtre, un certain nombre de faits exacts, concernant la composition des sels et, en général, des combinaisons chimiques avaient été découverts, mais que ces découvertes étaient isolées les unes des autres et comme éparses dans la science. Leur haute signification avait échappé aux chimistes, et le lien théorique qui les unit était encore profondément caché. Il était réservé à un savant anglais (Dalton) de les compléter par une découverte de premier ordre et de les coordonner par une hypothèse simple et féconde. »

NOTE A.

Voici la note de Fischer, insérée dans la *Statique chimique* de Berthollet, à laquelle Wurtz fait allusion dans son appréciation sur Richter :

« Le sujet que Berthollet traite à la fin de la première suite de son ouvrage sur les affinités a déjà été traité en 1792 par Richter dans sa *Stéchiométrie*, § 1ère, p. 124. Guyton en parle aussi dans les *Mémoires de l'Institut*, pour l'année 1797, sans avoir eu connaissance de l'ouvrage de Richter, qui, quoique rempli d'expériences et d'observations très intéressantes, est très peu connu en Allemagne. Mais c'est la faute de l'auteur, qui devait les séparer des hypothèses, et ne pas vouloir les mêler toujours avec des calculs qui le rendent obscur pour beaucoup de lecteurs.

« Voici comment Richter s'exprime :

« Si deux solutions neutres sont mêlées ensemble, et qu'il s'en suive une décompo-« sition, les produits qui en résulteront seront presque sans exception, également « neutres. Mais si les deux solutions, ou une des deux, n'étaient pas neutres, les pro-« duits ne le seraient pas non plus. »

« Richter n'a pas cité les exceptions, mais Berthollet en cite quelques-unes qui ont lieu dans le cas où, dans le mélange, il y a des sels métalliques : il n'y aurait peut-

(1) Proust admettait que 100 p. de cuivre se combinent avec 17 2 3 à 18 p. d'oxygène pour former le premier oxyde ou semi-oxyde de cuivre, et avec 25 p. d'oxygène pour former le second oxyde, c'est-à-dire l'oxyde noir. Les chiffres exacts sont 12,6 et 25,2. Si l'analyse des deux oxydes eût été plus correcte, Proust aurait pu reconnaître la loi des proportions multiples (Wurtz).

être d'ailleurs aucune exception. L'idée de neutralité ne semble pas applicable à ces sels; ils conservent tous un excès d'acide dans l'état liquide; leurs bases ne sont point solubles dans l'eau, et elles n'agissent point avec les acides comme des alcalis. Ce sont cependant des conditions nécessaires à la neutralité. Quoi qu'il en soit, on pourra regarder avec Richter, Guyton et Berthollet, la loi comme stable, lorsqu'il s'agira d'une base alcaline et d'un acide.

« On peut tirer de là les conclusions suivantes :

« 1° Les quantités de deux bases alcalines qui sont nécessaires pour neutraliser des parties égales d'un acide, sont en proportion des quantités de ces mêmes bases, nécessaires pour neutraliser tout autre acide.

« Soient A et B deux acides, *a* et *b* deux bases alcalines. Les deux sels neutres A*a*, B*b*, sont supposés tels que, dans leur mélange, ils changent complètement de base. Il résultera donc de cette supposition, que A d'abord neutralisé par *a*, le sera ensuite par *b*, et que, par conséquent, les quantités de *a* et de *b*, qui sont capables de neutraliser A, doivent être capables de neutraliser une autre quantité de B, qui est fixe.

« Il est clair qu'on peut changer les mots *bases* et *acides*, et que la loi est applicable à toutes les combinaisons neutres, même lorsque A*a* et B*b* ne changent pas de bases, puisqu'on pourra toujours renverser l'expérience en mêlant A*b* avec B*a*.

« 2° Si on connaît A*a*, A*b*, B*b* par l'expérience, on pourra trouver B*a* par le calcul. Richter se sert de cette conclusion pour trouver la proportion de neutralisation, lorsqu'il est difficile de la fixer immédiatement; mais il a déterminé en grande partie les proportions par l'expérience.

« 3° Lorsqu'on aura trouvé par l'expérience combien il faut d'alcali et de terre pour neutraliser 1000 parties d'acides sulfurique, nitrique ou muriatique, on verra bien que chaque table contient d'autres nombres; mais les nombres de chaque table seront entre eux dans la même proportion que les nombres de l'autre la donnent. Le même cas aurait lieu si l'on examinait combien il faut d'acide pour neutraliser 1000 parties de soude, d'ammoniaque ou de chaux.

« C'est d'après cette vue que Richter a traité la matière. Il s'est donné la peine d'examiner chaque acide, dans sa relation envers les bases, par l'expérience et le calcul, et de donner ses résultats en tables; c'est ce qui remplit la plus grande partie de ses ouvrages depuis 1791 jusqu'à 1800.

« Il semble que Richter n'ait pas fait attention que toutes ses tables peuvent être réduites dans une seule de 21 nombres, divisée en deux colonnes, au moyen desquelles on peut les réduire toutes par une règle de trois. Voici celle que j'ai calculée d'après les nouvelles tables de Richter, dont plusieurs diffèrent des précédentes. »

Nous donnons ici la table calculée par Fischer, en mettant en regard des nombres trouvés par lui, ceux qui sont adoptés actuellement :

Bases.	Nombres de Fischer.	Nombres actuels.
Alumine	525	428
Magnésie	615	500
Ammoniaque	672	»
Chaux	793	700
Soude	859	773
Strontiane	1329	1295
Potasse	1605	1177
Baryte	2222	1912

Acides.	Nombres de Fischer.	Nombres actuels.
A. sulfurique.....	1000	1000
— fluorhydrique....	427	500
— carbonique	577	550
— chlorhydrique....	712	912
— oxalique.....	755	900
— phosphorique....	979	887
— formique.....	988	925
— succinique.....	1209	1224
— nitrique	1405	1350
— acétique	1480	1375
— citrique	1683	1375
— tartrique	1694	1650

« Cette table veut dire que si l'on prend une matière de ces colonnes, par exemple a potasse de la première, à laquelle correspond le nombre 1605, les nombres de l'autre colonne montreront combien il faut de chaque acide pour neutraliser ces 1605 parties de potasse ; il leur faudra, par exemple, 427 d'acide fluorique (fluorhydrique), 577 d'acide carbonique, etc. Si l'on prend une matière de la seconde colonne, on se servira de la première colonne pour savoir combien il faut de terre ou d'alcali pour la neutraliser.

« Tous ces nombres peuvent, pour ainsi dire, être regardés comme les représentants de la force d'affinité ; et les matières d'une colonne, qui sont proches l'une de l'autre, sont en proportion inverse des deux nombres de l'autre colonne qui leur correspondent. La potasse et la soude sont en proportion de 859 à 1605 envers chaque acide ; mais il suit de l'examen de Berthollet que les nombres ne suffisent pas pour expliquer, par le calcul, les phénomènes de l'affinité simple et double.

« On voit que l'ouvrage de Richter contient des choses excellentes pour la théorie des affinités ; mais il contient aussi beaucoup d'hypothèses insoutenables, parmi lesquelles je range ce qu'il dit de la grandeur des masses.

« Richter donne à ses tables un ordre déterminé d'après la grandeur des nombres ; mais il fait des sous-divisions à chaque colonne, plaçant séparément les trois alcalis du côté des bases, ainsi que les acides fluorique, sulfurique, muriatique et nitrique du côté des acides. Il croit à la fin qu'il doit exister une autre loi dans la manière dans laquelle les nombres se suivent ; et il trouve, après de longs calculs, que ces nombres du côté des bases doivent être regardés comme faisant partie d'une progression arithmétique, et ceux du côté des acides, comme faisant partie d'une progression géométrique.

« Il est certain que les nombres des tables peuvent être regardés comme des séries en progression ; mais Richter se trompe, s'il croit y avoir trouvé la loi des proportions de neutralité, ou des forces d'affinité. C'est la propriété de tout nombre de pouvoir être considéré comme faisant partie d'une série arithmétique ou géométrique. Richter pouvait faire la même chose dans sa sous-division, comme je l'ai fait dans la table que je viens de donner. C'est encore plus facile si on prend la liberté que prend de temps en temps Richter, d'augmenter ou de diminuer un nombre pour rendre la série plus complète. »

NOTE B.

Extraits du Mémoire de Gay-Lussac sur le rapport qui existe entre l'oxydation des métaux et leur capacité de saturation pour les acides (lu à l'Institut le 5 décembre 1808),

« Je me propose de déterminer le rapport (rapport qui existe entre la quantité du métal précipité et celle du métal précipitant) et de prouver que la quantité d'acide que ces divers métaux exigent pour se saturer, est en raison directe de la quantité d'oxygène qu'ils renferment. Je suis parvenu à ce principe, non par la comparaison des proportions connues des sels métalliques, qui sont en général trop peu exactes pour qu'on puisse y reconnaître quelque loi, mais en observant la précipitation mutuelle des métaux de leurs dissolutions acides.

« Lorsqu'on précipite, en effet, une dissolution d'acétate de plomb par une lame de zinc, il se forme une belle végétation connue sous le nom d'arbre de Saturne, et qui est due à la réduction du plomb par un procédé galvanique. On obtient, en même temps, une dissolution d'acétate de zinc, aussi neutre que l'était celle de plomb, et entièrement exempte de ce dernier métal. Il ne se dégage point ou presque point d'hydrogène pendant la précipitation ; ce qui prouve que tout l'oxygène nécessaire au zinc, pour se dissoudre et saturer l'acide, lui a été fourni par le plomb.

« Si on met dans une dissolution de sulfate de cuivre, légèrement acide, de la tournure de fer bien décapée, et en grande proportion, le cuivre est précipité presqu'instantanément, la température s'élève beaucoup, et il ne se dégage aucun gaz. Le sulfate de fer qu'on obtient est celui dans lequel l'oxyde est au *minimum*, et son acidité est exactement la même que celle du sulfate de cuivre employé.

« On obtient des résultats semblables en décomposant l'acétate de cuivre par le plomb, surtout à l'aide de la chaleur. Mais puisque le zinc précipite le plomb de sa dissolution acétique, il faut en conclure qu'il précipiterait aussi le cuivre de sa combinaison avec l'acide acétique. L'expérience est ici parfaitement d'accord avec la théorie.

« On sait avec quelle facilité le cuivre précipite l'argent de sa dissolution nitrique. Tout l'oxygène dont il a besoin pour se dissoudre lui est fourni par l'oxyde d'argent, car il ne se dégage aucun gaz et l'acidité ne change pas.

« Il en est encore de même du cuivre à l'égard du nitrate de mercure, et du cobalt à l'égard du nitrate d'argent. Dans ce dernier exemple, comme dans les précédents, le métal précipitant trouve dans l'oxyde du métal qu'il précipite tout l'oxygène qui lui est nécessaire pour s'oxyder, et neutraliser au même degré l'acide de la dissolution.

« Ces faits, qui me paraissent incontestables, conduisent naturellement au principe que j'ai énoncé, savoir : que l'acide dans les sels métalliques est directement proportionnel à l'oxygène dans leurs oxydes. Car puisque le métal précipitant trouve dans celui qui est précipité tout l'oxygène dont il a besoin pour s'oxyder, et neutraliser au même degré l'acide de la dissolution, il s'en suit que la quantité d'oxygène dans chaque oxyde reste la même, et que par conséquent il se dissout d'autant moins du métal précipitant qu'il a plus d'affinité pour l'oxygène. Ainsi, si l'on suppose deux métaux dont l'un prenne deux fois plus d'oxygène que l'autre, il se dissoudra deux fois plus du second que du premier, pour neutraliser la même quantité d'acide.....

« Ainsi, je crois qu'on peut rigoureusement conclure de ces faits, que l'acide dans les sels est exactement proportionnel à l'oxygène des oxydes.

« On voit déjà, comme conséquence de ce principe, qu'en décomposant un sel métallique neutre par un métal susceptible de former aussi un sel neutre, il ne doit se dégager ni oxygène, ni acide, attendu que l'un et l'autre sont dans un rapport convenable pour former un sel neutre avec le métal décomposant. (*Mémoires de la Société d'Arcueil*, Tome 2.)

IV. Loi des proportions définies ou loi de Proust. — *Tout corps composé pour prendre naissance a toujours besoin des mêmes éléments unis dans les mêmes proportions*, ou, en d'autres termes, *les corps se combinent en proportions définies.*

La fixité des rapports suivant lesquels les corps se combinent a été reconnue et admise, vers la fin du XVIIIe siècle, par quelques chimistes seulement, par tous à partir de 1806, après la discussion célèbre qui s'établit à ce sujet entre Berthollet et Proust.

Lavoisier dit d'une manière formelle que, dans chaque oxyde, dans chaque acide, le rapport de l'oxygène est fixe, et qu'il importe de déterminer exactement ce rapport pour chaque composé oxygéné. Il admet, en outre, que la différence qui existe entre les acides du soufre et entre les composés oxygénés de l'azote, tient à la propriété possédée par ces corps simples de s'unir à l'oxygène en plusieurs proportions, de telle sorte que chaque degré d'oxydation corresponde à un rapport déterminé et constant entre les poids des deux éléments.

« Mais une circonstance remarquable que présente l'oxygénation des corps combustibles, dit Lavoisier, et, en général, d'une partie des corps qui se transforment en acides, c'est qu'ils sont susceptibles de différents degrés de saturation, et les acides qui en résultent, quoique formés de la combinaison des deux mêmes substances, ont des propriétés fort différentes qui dépendent de la différence de proportions. L'acide phosphorique, et surtout l'acide sulfurique, en fournissent des exemples. Si le soufre est combiné avec peu d'oxygène, il forme à ce premier degré d'oxygénation un acide volatil, d'une odeur pénétrante, et qui a des propriétés toutes particulières. Une plus grande proportion d'oxygène le convertit en un acide fixe, pesant, sans odeur, et qui donne dans les combinaisons des produits fort différents du premier...

« L'acide du nitre est susceptible de se présenter dans un grand nombre d'états qui dépendent du degré d'oxygénation qu'il a éprouvé, c'est-à-dire de la proportion d'azote et d'oxygène qui entrent dans sa composition. Un premier degré d'oxygénation de l'azote constitue un gaz particulier que nous continuerons de désigner sous le nom de gaz nitreux ; il est composé d'environ 2 parties en poids d'oxygène et d'une d'azote, et dans cet état il est immiscible à l'eau. Il s'en faut beaucoup que l'azote dans ce gaz soit saturé d'oxygène, il lui reste, au contraire, une grande affinité pour ce principe, et il l'attire avec une telle activité qu'il l'enlève même à l'air de l'atmosphère sitôt qu'il est en contact avec lui. La combinaison du gaz nitreux avec l'air de l'atmosphère est même devenue un des moyens qu'on emploie pour déterminer la quantité d'oxygène contenu dans ce dernier et pour juger de son degré de salubrité. Cette addition d'oxygène convertit le gaz nitreux en un acide puissant qui a une grande affinité avec l'eau et qui est susceptible lui-même de différents degrés d'oxygénation. Si la proportion de l'oxygène et de l'azote est au-dessus de trois parties contre une, l'acide est rouge et fumant : dans cet état nous le nommons acide nitreux ; on peut, en le faisant légèrement chauffer, en dégager du gaz nitreux. Quatre parties d'oxygène contre une d'azote donnent un acide blanc et sans couleur, plus fixe au feu que le précédent, qui a moins d'odeur, et dont les deux principes constitutifs sont plus solidement combinés : nous lui avons donné, d'après les principes exposés ci-dessus, le nom d'acide nitrique.

« Ainsi l'acide nitrique est l'acide du nitre surchargé d'oxygène ; l'acide nitreux est l'acide du nitre surchargé d'azote, ou, ce qui est la même chose, de gaz nitreux ; enfin, le gaz nitreux est l'azote qui n'est point assez saturée d'oxygène pour avoir les propriétés des acides. C'est ce que nous nommerons plus bas un oxyde. »

La loi de fixité a donc été expressément admise et clairement énoncée par Lavoisier ; en faisant un pas de plus, comme le remarque Wurtz, il découvrait la loi des proportions multiples. Mais ce pas décisif, il ne l'a pas fait. Et même en ce qui concerne la fixité des proportions chimiques, s'il était convaincu lui-même du fait, il n'a pas réussi à faire partager cette conviction par tous les chimistes ses contemporains.

En effet, Berthollet, son élève, dans ses *Recherches sur les lois de l'affinité*, lues en 1799 à l'Institut d'Egypte qui siégeait au Caire, et ensuite dans sa *Statique chimique* publiée en 1803, chercha à établir que les combinaisons chimiques se font en toutes proportions. Suivant lui, les éléments ont leur maximum et leur minimum, au-delà desquels ils ne sauraient se combiner ; mais, entre ces deux limites, ils le peuvent dans toutes les proportions. « Lorsque des corps se combinent dans des rapports fixes et invariables (d'après Berthollet), ces phénomènes sont dus à d'autres circonstances, telles que la cohésion, par laquelle une combinaison tend à devenir solide, et l'expansion, qui la fait passer à l'état de gaz. Les éléments qui, en se combinant, subissent une forte condensation, s'unissent toujours dans des proportions fixes ; c'est ainsi, par exemple, que le gaz oxygène et le gaz hydrogène ne se combinent jamais que dans une seule proportion ; mais lorsque, d'autre part, les éléments combinés restent au même état de densité, les combinaisons ont lieu dans toutes les proportions entre le maximum et le minimum. Suivant cette opinion, la fixité dans les rapports des éléments des acides, des sels, etc., ne dépend que de la cristallisation, de la précipitation, ou, lorsqu'ils sont à l'état de gaz, de la condensation. Berthollet fit nombre d'expériences ingénieuses pour démontrer la vérité de cette assertion, et bien que nous trouvions maintenant qu'elle n'explique pas d'une manière assez complète les faits multipliés que des travaux plus récents ont découverts, il faut avouer que ce savant a exposé ses opinions, ainsi que les preuves sur lesquels elles s'appuient, avec une clarté et une sagacité qui entraînent la conviction. Examinant ensuite les données de Richter sur les capacités de saturation des bases et des acides, il trouva d'autres nombres que ce dernier...

« La *Statique chimique* de Berthollet fit naître entre lui et Proust une discussion sur la fixité des proportions de plusieurs combinaisons, discussion aussi remarquable par la solidité des arguments produits des deux côtés que par le ton modéré avec lequel elle fut soutenue. On crut d'abord que les effets de l'action de la masse chimique, constante dans les liquides, pouvaient s'étendre à des combinaisons solides, telles que les oxydes métalliques, admettant qu'entre le maximum et le minimum d'oxydation d'un métal il pouvait y avoir un nombre infini de degrés. Proust s'appliqua principalement à prouver que cette idée était inexacte, et démontra que les métaux ne produisent, avec le soufre comme avec l'oxygène, qu'une ou deux combinaisons dans des proportions fixes et invariables, tous

les degrés intermédiaires qu'on avait cru observer n'étant, en effet, que des mélanges de deux combinaisons à proportions fixes. Proust observa que le passage d'un degré d'oxydation à l'autre se fait par des sauts déterminés d'une quantité d'oxygène à l'autre ; il essaya, pour quelques oxydes, d'en évaluer la grandeur, et s'il avait pu alors exécuter des analyses bien exactes, le rapport des multiples ne lui aurait pas échappé. Berthollet se défendit avec une sagacité qui tient en suspens l'esprit de ses lecteurs, même lorsque leur propre expérience leur parlait en faveur des opinions de Proust ; mais le grand nombre d'analyses faites depuis lors a enfin décidé la question conformément aux idées de ce dernier savant » (Berzélius, *Traité de chimie*).

En 1799, Proust, dans ses *Recherches sur le cuivre*, ayant remarqué que, lorsqu'on dissout le carbonate de cuivre naturel dans un acide, et qu'on précipite ensuite la dissolution par un carbonate alcalin, on obtient une quantité de carbonate de cuivre égale à celle du carbonate naturel qui avait été dissous, en conclut que la composition du carbonate de cuivre est fixe.

« Si 100 parties de ce carbonate (naturel), dissoutes dans l'acide nitrique, dit-il, et départies (précipitées) par les carbonates alcalins, nous donnent 100 parties de carbonate artificiel ; si la base de ces deux combinaisons est l'oxyde noir, il faut reconnaître cette main invisible qui tient pour nous la balance dans la formation des composés, et qui en façonne à son gré les attributs ; il faut en conclure que la nature n'opère pas autrement dans les profondeurs du globe qu'à sa surface ou entre les mains de l'homme. Ces proportions toujours invariables, ces attributs constants qui caractérisent les vrais composés de l'art ou ceux de la nature, en un mot ce *pondus naturæ* si bien vu de Stahl ; tout cela, dis-je, n'est pas plus au pouvoir du chimiste que la loi d'élection qui préside à toutes les combinaisons. D'après ces considérations, n'est-il pas juste de croire que le carbonate de cuivre natif ne diffère jamais de celui que l'art construit à son imitation ? Y a-t-il, en effet, quelque différence entre le carbonate de soude natif et le naturel ? Non. Pourquoi, dès lors, y en aurait-il entre ceux du cuivre ou des autres métaux, quand, d'ailleurs, aucune cause perturbatrice n'a dérangé la tendance réciproque des facteurs de ces combinaisons » (*Annales de chimie*, 1799).

Ses travaux ultérieurs sur l'étain, sur l'antimoine, sur le fer, etc. (insérés dans le *Journal de physique* de 1800 à 1806), lui permirent de généraliser cette conclusion. D'après ses recherches sur la composition des deux oxydes d'étain, des sulfures de fer, du sulfure d'antimoine, principalement, il démontra que, dans tous ces composés, le rapport en poids entre les deux éléments est constant, et que si deux corps simples sont capables de former plusieurs composés, en se combinant entre eux en diverses proportions, comme l'étain avec l'oxygène, le fer avec le soufre, on constate que dans chaque degré de combinaison le rapport dont il s'agit demeure invariable. « Il y a plus : si Proust, au lieu de calculer ses analyses pour 100 de matière, eût songé, dans les cas des combinaisons multiples entre deux éléments, à comparer les poids de l'un d'eux qui s'unissent à un même poids de l'autre, il eût certainement été frappé de la simplicité des nouveaux rapports, et la loi des proportions multiples ne lui aurait

pas échappé. Une règle de trois eût suffi pour mettre en évidence un des principes les plus importants de la chimie » (Schultzenberger).

V. Loi de Dalton. — En 1808, Dalton, professeur de chimie à Manchester, publia un ouvrage intitulé : *Nouveau système de philosophie chimique*, dans lequel on trouve formulée pour la première fois la *loi des proportions multiples*.

Dès 1802, le chimiste anglais, dans ses recherches concernant l'action de l'air sur le bioxyde d'azote en présence de l'eau, avait remarqué que l'oxygène contenu dans 100 volumes d'air se combine soit à 36, soit à 72 volumes de bioxyde d'azote, suivant les conditions de l'expérience, et qu'il reste, au-dessus de l'eau, de l'azote pur. On voit, dans cette observation, comme le remarque Wurtz, poindre en germe la loi des proportions multiples, bien qu'elle ne soit pas encore énoncée dans le mémoire qu'il publia à la suite de ses expériences.

D'après Thompson (*History of chimistry*, tome II), Dalton a tiré les fondements de sa théorie de ses recherches sur le gaz oléfiant (hydrogène bicarboné) et sur l'hydrogène protocarboné ; il remarqua que, pour une même quantité de carbone, l'hydrogène protocarboné contient deux fois plus d'hydrogène que le gaz oléfiant.

Dans son nouveau *Système de philosophie*, Dalton annonça que les corps sont formés d'atomes, et qu'un atome d'un élément peut se combiner avec 1, 2, 3, etc. atomes d'un autre élément, mais non avec des fractions d'atomes. De même un atome d'un corps composé peut se combiner avec 1, 2, 3, etc., atomes d'un autre corps composé. Il suppose que les atomes élémentaires se combinent de préférence un à un ; et toutes les fois qu'on ne connaît qu'une seule combinaison de deux substances, il la considère comme composée d'un atome de chacune d'elles. Si, au contraire, il existe plusieurs combinaisons, il regarde la première comme composée de A + B, la seconde de A + 2B, la troisième de A + 3B etc.

En 1789, un chimiste irlandais, nommé Higgins, publia un ouvrage intitulé : *A comparative view of the phlogistic and antiphlogistic theories*, dans lequel il envisageait sous un nouveau point de vue les différents degrés de combinaison qui peuvent avoir lieu entre les mêmes corps. Il regarde les corps comme composés d'atomes. Lorsqu'un nouvel atome d'oxygène s'ajoute à un oxyde, il produit un nouveau degré d'oxydation. Mais il ne parut pas lui-même attacher une grande importance à cette hypothèse, dont il ne chercha d'ailleurs à démontrer la vérité par aucune expérience. Son ouvrage attira peu l'attention et tomba bientôt dans l'oubli. Cependant, trente ans plus tard, Higgins réclama ; il voulait qu'on le considérât comme l'auteur de la loi des proportions multiples.

Higgins attribuait le même poids aux atomes qui se combinent, suivant des proportions très simples, pour former les corps composés. « Ainsi, Higgins admettait qu'une partie pondérable du soufre est combinée, dans l'acide sulfureux, avec une partie pondérable d'oxygène, et, dans l'acide sulfurique, avec deux parties pondérables d'oxygène, et que ces combinaisons peuvent être re-

présentées comme formées : la première, d'un atome de soufre avec un atome d'oxygène, la seconde, d'un atome de soufre avec deux atomes d'oxygène, les atomes de ces deux éléments possédant d'ailleurs des poids égaux. Il admettait, de même, qu'une partie pondérable d'azote était unie à deux parties pondérables d'oxygène dans le bioxyde d'azote, et à cinq parties pondérables d'oxygène dans l'acide nitrique. Il représentait, par conséquent, ces combinaisons comme formées par l'union de particules ou d'atomes, de même poids, mais unis en proportions différentes, un d'azote pour deux d'oxygène dans le bioxyde d'azote, un d'azote et cinq d'oxygène dans l'acide nitrique.

« Tout cela est parfaitement clair, mais le point de départ est erroné. Les proportions suivant lesquelles les corps se combinent, ne représentent pas des poids égaux. Ce fait était établi du temps de Higgins, et il est obligé de le reconnaître lui-même pour l'eau, dont les deux éléments s'unissent suivant des poids très inégaux ; si donc, comme il l'admettait, l'eau était formée d'un atome d'oxygène et d'un atome d'hydrogène, les atomes de ces deux éléments ne pouvaient être également pesants. La conception d'Higgins était donc entachée d'erreurs et de contradictions, et c'est vainement qu'on essayerait de le représenter comme l'un des auteurs de la théorie atomique moderne. Cet honneur appartient sans partage à Dalton » (Wurtz, *La théorie atomique*).

Dalton, au contraire, considérait les corps composés comme formés par des groupements d'atomes, en nombre déterminé, possédant des poids relatifs différents, mais fixes pour chacun d'eux. Pour indiquer symboliquement la constitution des corps, il représentait chaque atome par un petit cercle marqué d'un signe particulier.

Dans son *Nouveau système de philosophie*, il donne une table des poids atomiques d'un certain nombre de corps, que nous reproduisons ici :

	Poids atomiques de Dalton	Nombres exacts
Hydrogène.....	1	1
Azote.....	5	4,66
Carbone	5	6
Oxygène.....	7	8
Phosphore.....	9	10,3
Soufre.....	13	16
Magnésie	20	»
Chaux.....	23	»
Soude.....	28	»
Potasse.....	42	»
Strontiane.....	46	»
Baryte.....	68	»
Fer.....	38	28
Zinc.....	56	65,2
Cuivre.....	56	64,5
Plomb.....	95	104
Argent	100	108
Platine.....	100	98,5
Or.....	140	197
Mercure	167	200

Dalton, quoique connaissant les travaux de Davy, admet encore, comme on le voit dans ce tableau, les alcalis et les terres parmi les éléments.

Pour déterminer les poids relatifs des atomes, il avait choisi l'hydrogène comme unité, parce que ce gaz est le plus léger de tous les corps.

En 1808, Wollaston confirma la loi des proportions multiples en analysant les différentes combinaisons de la potasse avec l'acide oxalique ; il montra en effet que dans ces sels, si on considère comme constante la proportion de potasse, les quantités d'acide oxalique varient comme les nombres 1, 2 et 4.

Tout en acceptant ces faits, Davy rejeta l'hypothèse des atomes ; il nomma les poids atomiques de Dalton *nombre proportionnels*. Wollaston leur donna le nom d'*équivalents*, et prit, pour leur détermination, 10 d'oxygène comme unité. Dans cette première phase de développement de la théorie atomique, les expressions *poids atomiques*, *équivalents*, *nombres proportionnels*, étaient synonymes au fond.

Tous les chimistes n'admirent pas immédiatement les faits énoncés par Dalton et Wollaston concernant les proportions multiples.

Voici les objections qu'oppose Berthollet à cette loi dans son *Introduction* à la traduction française du *Système des connaissances chimiques* de Thompson (1809) :

« Il convient de considérer d'abord si c'est une propriété générale, que les combinaisons ne varient que par un rapport multiple des éléments qui les composent, si on peut la considérer comme une loi à laquelle soient soumises toutes les combinaisons.

« J'observerai premièrement qu'on ne peut pas supposer, pour soutenir cette hypothèse, une différence réelle entre la dissolution et la combinaison ; l'une et l'autre sont un effet de la même action chimique, un résultat de l'affinité dans lequel on ne peut admettre d'autre différence que celle du degré de l'énergie. Or, la vitrification présente des variations infinies de composés où l'on ne peut admettre cette loi. La plupart des alliages métalliques peuvent se faire en toutes proportions ; la combinaison mutuelle des liquides, lorsqu'il n'en résulte pas la production d'un solide, est dans le même cas ; les liquides dissolvent aussi progressivement les solides. La grande variété des combinaisons terreuses et métalliques qui forment les minéraux ne pourrait s'expliquer par des compositions soumises à cette formule, non plus que celle des substances végétales et animales, quoiqu'on y observe souvent une régularité dans les proportions. Enfin les phénomènes naturels qui sont une suite de l'état de combinaison dont ils dépendent, ne marchent point ordinairement par sauts ; ainsi le dégagement et l'absorption du calorique suivent une progression continue pendant qu'il n'y a pas de changement d'état dans les corps. Les décompositions par le feu, les distillations ne montrent pas cette irrégularité qu'on devrait trouver dans les produits, si les combinaisons étaient assujetties à des proportions distantes entre elles. Plusieurs des faits mêmes, dont on se sert pour appuyer l'hypothèse nouvelle, n'ont point la constance que l'on admet. Aussi le sulfate acidule de potasse n'est pas composé de proportions déterminées, comme on le suppose. Je viens de vérifier, comme je l'avais avancé, que par des cristallisations successives, on y

change les proportions de l'acide, en sorte qu'il est presque réduit à l'état neutre à la quatrième cristallisation. On peut faire la même observation avec d'autres sels acidules ; on fait aussi varier indéfiniment quelques oxydes métalliques.

« Cependant, il est incontestable qu'il y a plusieurs combinaisons qui sont constantes dans leur composition, et que l'on ne peut former qu'avec une certaine proportion, ou du moins, avec un petit nombre de proportions, et il est convenable d'examiner si l'hypothèse de Dalton n'est pas la plus propre à rendre raison de ce phénomène, en se bornant à la regarder comme une cause qui souvent n'a aucune influence sensible sur les combinaisons ; mais qui quelquefois amène certaines proportions plus stables, et quelquefois les détermine d'une manière absolue, indépendamment des autres causes qui ont été indiquées. »

Berzélius lui-même, en 1810, dans son *Essai sur la recherche des rapports définis et simple suivant lesquels sont unis les éléments de la nature organique*, traitait encore d'hypothèse la loi énoncée par Dalton. « Pendant que j'étais occupé de ces expériences, dit-il, je reçus le journal de Nicholson de novembre 1808 et j'y trouvai les travaux de Wollaston sur les sels acides, recherche inspirée par l'*hypothèse* de Dalton, d'après laquelle, lorsque des corps se combinent en plusieurs proportions, ces proportions se forment toujours par la simple multiplication du poids de l'un de ces corps par 1, 2, 3, 4, etc. Les expériences de Wollaston paraissent confirmer cette *hypothèse*. Cette manière d'envisager les combinaisons est destinée, si l'hypothèse de Dalton est reconnue exacte, à jeter une si vive lumière sur l'affinité chimique, qu'elle pourra être considérée comme le plus grand pas de fait jusqu'ici pour constituer la chimie en science. J'ignore la manière dont Dalton a traité cette hypothèse en détail, et sur quelles expériences il l'a fondée, par conséquent si elle sera confirmée par les miennes dans toute son étendue, ou si elle en pourra souffrir plus ou moins de modifications. »

Berzélius tira de ses propres expériences les deux conséquences suivantes :

1° Quand deux corps, par exemple A et B, peuvent être combinés en plusieurs proportions différentes, celles-ci seront, ou

$$A + B, \quad A + 1\,{}^1/_2\,(\text{ou } 2A + 3B), \quad A + 2B, \quad A + 4B.$$

Berzélius n'admettait pas, à cette époque, que la combinaison A + 3B puisse exister, ou tout au moins il ne l'avait jamais trouvé dans ses expériences. Plus tard, dans sa *Théorie des proportions multiples*, il dira : *Un atome d'un élément se combine avec un, deux, trois, etc., atomes d'un autre élément.*

2° Quand deux corps A et B ont tous les deux de l'affinité pour deux autres C et D, le C qui sature A est au D qui sature A, comme est le C au D, dont le B est saturé.

Cette deuxième proposition n'est que la loi de Wenzel et de Richter généralisée.

Si, par exemple, 100 parties de plomb au minimum prennent 15,6 parties de soufre et 7,8 d'oxygène, et si 100 parties de fer prennent 58,8 parties de

soufre, la composition de l'oxydule de fer peut être trouvée par un simple calcul ; car

15,6 : 7,8 : : 58,8 : 29,4

et 100 parties de fer prennent 29,4 parties d'oxygène.

« On peut faire de cette manière l'estimation de toutes les combinaisons binaires, de même que la composition des sels doit être trouvée par un calcul pareil, comme l'a prouvé, il y a déjà longtemps, le savant Richter. Il est évident que le résultat de la supputation sera beaucoup plus sûre que celui de l'analyse, quand il y a des données sûres pour le calcul » (*Annales de chimie*, 1810). Aussi Berzélius chercha-t-il à fixer les données fondamentales au moyen d'analyses aussi rigoureuses que possible, auxquelles il donna le nom d'*analyses normales*. Il consacra la plus grande partie de sa vie à mesurer ces données fondamentales, c'est-à-dire à déterminer les équivalents.

VI. Loi de Gay-Lussac. — C'est dans un mémoire *Sur la combinaison des substances gazeuses les unes avec les autres*, lu à la Société Philomatique le 31 décembre 1808, que Gay-Lussac annonça que les volumes des gaz qui se combinent sont entre eux dans des rapports simples, et que le volume de la combinaison formée est aussi dans un rapport simple avec la somme des volumes des gaz composants.

« Les corps possèdent à l'état solide, liquide ou gazeux, dit Gay-Lussac, des propriétés qui sont indépendantes de la force de cohésion ; mais ils en ont aussi d'autres qui paraissent modifiées par cette force, très variable dans son intensité, et qui dès lors ne suivent plus aucune loi régulière.

« La même compression appliquée à toutes les substances solides ou liquides produirait une diminution de volume différente pour chacune d'elles, tandis qu'elle serait égale pour tous les fluides élastiques. De même, la chaleur dilate tous les corps ; mais les dilatations des liquides et des solides n'ont offert jusqu'à présent aucune loi régulière, et il n'y a encore que celles des fluides élastiques qui soient égales et indépendantes de la nature de chaque gaz. L'attraction des molécules dans les solides et les liquides est donc la cause qui modifie leurs propriétés particulières, et il paraît que ce n'est que lorsqu'elle est entièrement détruite, comme dans les gaz, que les corps se trouvant placés dans des circonstances semblables, présentent des lois simples et régulières...

« Soupçonnant, d'après le rapport exact de 100 de gaz oxygène à 200 de gaz hydrogène que nous avions déterminé, M. Humbold et moi, pour les proportions de l'eau, que les autres gaz pouvaient aussi se combiner dans des rapports simples, j'ai fait les expériences suivantes.

« J'ai préparé les gaz fluoborique, muriatique et carbonique, et je les ai combinés successivement avec le gaz ammoniacal, 100 parties de gaz muriatique saturent précisément 100 parties de ce dernier gaz, et le sel qui en résulte est parfaitement neutre, soit que l'on mette l'un ou l'autre des deux gaz en excès. Le gaz fluoborique s'unit au contraire, en deux proportions avec le gaz ammoniacal. Lorsqu'on met le gaz alcalin le premier dans le tube gradué et qu'on y fait

passer ensuite l'autre gaz, on trouve qu'il se condense un volume égal de l'un et de l'autre, et que le sel formé est neutre. Mais si l'on commence par mettre le gaz ammoniacal dans le tube, et qu'on y fasse arriver ensuite bulle à bulle le gaz fluoborique, le premier se trouvera alors en excès par rapport au second, et il en résultera un sel avec excès de base, composé de 100 de gaz fluoborique et 200 de gaz ammoniacal. Si l'on met le gaz carbonique avec le gaz ammoniacal, en le faisant passer dans le tube, tantôt le premier, tantôt le second, il se forme toujours un sous-carbonate composé de 100 parties de gaz carbonique et de 200 de gaz ammoniacal.

« Cependant on peut prouver que le carbonate d'ammoniaque neutre serait composé de volumes égaux de chacun de ses composants. M. Berthollet qui a analysé ce sel obtenu en faisant passer du gaz carbonique dans le sous-carbonate, a trouvé qu'il était composé en poids de 73,34 de gaz carbonique et de 26,66 de gaz ammoniacal. Or, si l'on suppose qu'il soit composé d'un volume égal de chacun de ses composants, on trouve d'après leur pesanteur spécifique connue, qu'il contient en poids :

71,81	d'acide carbonique
28,19	d'ammoniaque.
100,00	

proportion qui diffère peu de la précédente.

« Si le carbonate d'ammoniaque neutre pouvait se former par le mélange du gaz carbonique et du gaz ammoniacal, il s'absorberait donc autant d'un gaz que de l'autre ; et puisqu'on ne peut l'obtenir qu'au moyen de l'eau, il faut en conclure que c'est l'affinité de ce liquide qui concourt avec celle de l'ammoniaque pour vaincre l'élasticité de l'acide carbonique, et que le carbonate d'ammoniaque neutre ne peut exister qu'au moyen de l'eau.

« Ainsi on doit conclure que les gaz muriatique, fluoborique et carbonique prennent exactement un volume de gaz ammoniacal semblable au leur pour former des sels neutres, et que les deux derniers en prennent le double pour former des sous-sels » (*Mémoires de la Société d'Arcueil*, t. II).

La loi de Gay-Lussac ne souffre aucune exception ; les exemples suivants en démontre l'exactitude :

2 vol. d'azote et 1 vol. d'oxygène	= 2 vol. de protoxyde d'azote.
2 vol. d'azote et 2 vol. d'oxygène	= 2 vol. de bioxyde d'azote.
2 vol. d'azote et 4 vol. d'oxygène	= 4 vol. d'acide hypoazotique.
2 vol. d'hydrogène et 1 vol. d'oxygène	= 2 vol. de vapeur d'eau.
3 vol. d'hydrogène et 1 vol. d'azote	= 2 vol. d'ammoniaque.
1 vol. d'hydrogène et 1 vol de chlore	= 2 vol. d'acide chlorhydrique.
2 vol. de chlore et 1 vol. d'oxygène	= 2 vol. d'acide hypochloreux.

etc.

Comme on le voit :

1° Les volumes de deux gaz qui se combinent sont entre eux dans des rapports simples ;

2° Le volume du composé formé, mesuré à l'état gazeux, est dans un rapport simple avec la somme des volumes des composants ;

3° Les gaz, en se combinant, ne produisent jamais un composé dont le volume soit plus considérable que la somme de leurs volumes.

« Gay-Lussac, dit Wurtz, apportait aux idées de Dalton un secours inattendu. Ces relations fixes que l'on constate entre le poids des éléments qui entrent en combinaison, les relations simples qui existent entre les poids des mêmes éléments dans les combinaisons multiples de ces éléments, on les retrouve, si l'on considère les volumes suivant lesquels les gaz se combinent. En rapprochant ces deux ordres de faits, et en poursuivant l'interprétation que Dalton avait donnée aux premiers, ne pouvait-on pas conclure que les poids relatifs des volumes gazeux qui se combinent, représentent précisément les poids relatifs des atomes, en d'autres termes, qu'il existe une relation simple entre les poids spécifiques des gaz simples et leurs poids atomiques. Gay-Lussac avait aperçu cette relation simple, Berzélius l'a précisée quelques années plus tard : Dalton l'a répudiée, méconnaissant et repoussant le solide appui que notre grand chimiste apportait à ses idées. »

Hypothèse d'Avogadro et d'Ampère. — Avogadro, chimiste italien, en s'appuyant sur la loi de Guay-Lussac, émit, en 1811 (*Journal de physique*, t. XXXIII), l'hypothèse suivante :

Des volumes égaux de gaz, pris à la même température et à la même pression, contiennent le même nombre de molécules.

Les propriétés physiques des gaz semblent, en effet, prouver qu'ils sont tous constitués de la même manière.

Ils ont sensiblement le même coefficient de dilatation, et ils se compriment tous également dans les mêmes circonstances ; leur force élastique est donc sensiblement la même pour tous. Or, comme on admet généralement que la force élastique des gaz résulte du choc de leurs molécules contre les parois des vases qui les renferment, l'explication la plus simple de leur égalité de force élastique, dans les mêmes conditions, est d'admettre, qu'à volumes égaux, la pression et la température étant les mêmes, tous les gaz renferment le même nombre de molécules.

« M. Gay-Lussac, dit Avogadro, a fait voir dans un mémoire intéressant que les combinaisons des gaz entre eux se font toujours selon des rapports très simples en volume, et que lorsque le résultat de la combinaison est gazeux, son volume est aussi en rapport très simple avec celui de ses composants ; mais les rapports des quantités de substances dans les combinaisons ne paraissent pouvoir dépendre que du nombre relatif des molécules qui se combinent et de celui des molécules composées qui en résultent. Il faut donc admettre qu'il y a aussi des rapports très simples entre les volumes des substances gazeuses, et le nombre des molécules simples ou composées qui les forme. L'hypothèse qui se présente la première à cet égard, et qui paraît même la seule admissible, est de supposer que le nombre des molécules intégrantes dans les gaz quelconques, est toujours le même à volume égal, ou est toujours proportionnel aux volumes.

« En effet, si on supposait que le nombre des molécules contenues dans un volume donné fût différent pour les différents gaz, il ne serait guère possible de concevoir que la loi qui présiderait à la distance des molécules, pût donner, en tout cas, des rapports aussi simples que les faits que nous venons de citer, nous obligent à admettre entre le volume et le nombre des molécules. Au contraire, on conçoit très bien que les molécules dans les gaz étant à une distance telle, que leur attraction différente pour le calorique puisse se borner à en condenser une quantité plus ou moins grande autour d'elles, sans que l'atmosphère formée par ce fluide ait plus d'étendue pour les unes que pour les autres, et, par conséquent, sans que la distance entre les molécules varie, ou, en d'autres termes, sans que le nombre de molécules contenu dans un volume donné soit lui-même différent. M. Dalton, à la vérité, a proposé une hypothèse directement contraire à cet égard, savoir que la quantité de calorique doit toujours être la même pour les molécules d'un corps quelconque à l'état de gaz, et que l'attraction plus ou moins grande pour le calorique, ne fasse que condenser plus ou moins cette quantité de calorique autour des molécules, et varier par là la distance entre les molécules mêmes ; mais dans l'obscurité où nous sommes sur la manière dont cette attraction des molécules sur le calorique s'exerce, rien ne nous peut déterminer *à priori*, pour l'une de ces hypothèses plutôt que pour l'autre, et on serait plutôt porté à adopter une hypothèse mixte, qui ferait varier la distance des molécules et la quantité de calorique selon des lois inconnues, si celle que nous venons de proposer n'était pas appuyée sur cette simplicité de rapport entre les volumes dans les combinaisons des gaz qui paraît ne pouvoir être autrement expliquée.

« En partant de cette hypothèse, on voit qu'on a le moyen de déterminer très aisément les masses relatives des molécules des corps qu'on peut avoir à l'état gazeux, et le nombre relatif de ces molécules dans les combinaisons ; car les rapports des masses des molécules sont alors les mêmes que ceux des densités des différents gaz, à pression et température égales, et le nombre relatif des molécules dans une combinaison est donné immédiatement par le rapport des volumes des gaz qui la forment. Par exemple, les nombres 1,10359 et 0,07321 exprimant les densités des deux gaz oxygène et hydrogène, lorsqu'on prend celle de l'air atmosphérique pour unité, et le rapport entre les deux nombres représentant par conséquent celui qui a lieu entre les masses de 2 volumes égaux de ces deux gaz, ce même rapport exprimera dans l'hypothèse proposée le rapport des masses de leurs molécules. Ainsi la masse de la molécule de l'oxygène sera environ 15 fois celle de la molécule d'hydrogène, ou plus exactement elle sera à celle-ci comme 15,074 à 1. De même la masse de la molécule de l'azote sera à celle de l'hydrogène comme 0,96913 à 0,07321, c'est-à-dire comme 13, ou plus exactement 13,238 à 1. D'un autre côté, comme on sait que le rapport des volumes de l'hydrogène à l'oxygène dans la formation de l'eau est de 2 à 1, il s'ensuit que l'eau résulte de l'union de chaque molécule d'oxygène avec deux molécules d'hydrogène. De même, d'après les proportions en volume, établies par M. Gay-Lussac dans les éléments de l'ammoniaque, des gaz oxyde d'azote et nitreux, et de l'acide nitrique, l'ammoniaque résultera de

l'union d'un molécule d'azote avec 3 d'hydrogène ; le gaz oxyde d'azote, d'un molécule d'oxygène avec 2 d'azote ; le gaz nitreux, d'un molécule d'azote avec une d'oxygène ; et l'acide nitrique, d'une d'azote avec 2 d'oxygène.

« Une réflexion paraît d'abord s'opposer à l'admission de notre hypothèse à l'égard des corps composés. Il semble qu'une molécule composée de deux ou plusieurs molécules élémentaires, devrait avoir sa masse égale à la somme des masses de ces molécules, et qu'en particulier, si dans une combinaison une molécule d'un corps s'adjoint deux ou plusieurs molécules d'un autre corps, le nombre des molécules composées devrait rester le même que celui des molécules du premier corps. D'après cela, dans notre hypothèse, lorsqu'un gaz se combine avec deux ou plusieurs fois son volume d'un autre gaz, le composé qui en résulte, s'il est gazeux, ne pourrait avoir qu'un volume égal au premier de ces gaz. Or cela n'a pas lieu en général dans le fait. Par exemple, le volume de l'eau supposée gazeuse est, comme M. Gay-Lussac l'a fait voir, double de celui du gaz oxygène qui y entre, ou, ce qui revient au même, égal à celui de l'hydrogène, au lieu d'être égal à celui de l'oxygène ; mais il se présente assez naturellement un moyen d'expliquer les faits de ce genre conformément à notre hypothèse : c'est de supposer que les molécules constituantes d'un gaz simple quelconque, c'est-à-dire celles qui s'y tiennent à une distance telle à ne pouvoir exercer leur action mutuelle, ne sont pas formées d'une seule molécule élémentaire, mais résultent d'un certain nombre de ces molécules réunies en une seule par attraction, et que lorsque des molécules d'une autre substance doivent se joindre à celles-là pour former des molécules composées, la molécule intégrante qui devrait en résulter se partage en deux ou plusieurs parties ou molécules intégrantes composées de la moitié, du quart, etc., du nombre de molécules élémentaires dont était formée la molécule constituante de la première substance, combinée avec la moitié, le quart, etc., du nombre des molécules constituantes de l'autre substance, qui devrait se combiner avec la molécule totale, ou, ce qui revient au même, avec un nombre égal à celui-ci de demi-molécules, de quarts de molécules, etc., de cette seconde substance ; en sorte que le nombre des molécules intégrantes du composé deviennent double, quadruple, etc., de ce qu'il devrait être sans ce partage, et tel qu'il le faut pour satisfaire au volume du gaz qui en résulte.

« En parcourant les différents composés gazeux plus connus, je ne trouve que des exemples de redoublement de volume relativement au volume de celui des composants, qui s'adjoint un ou plusieurs fois son volume de l'autre : on l'a déjà vu pour l'eau. De même le volume de gaz ammoniac est, comme on sait, double de celui de l'azote qui y entre. M. Gay-Lussac a fait voir aussi que le volume du gaz oxyde d'azote est égal à celui de l'azote qui en fait partie, et par conséquent double de celui de l'oxygène. Enfin, le gaz nitreux qui contient des volumes égaux d'azote et d'oxygène a un volume égal à la somme des deux gaz composants, c'est-à-dire au double du volume de chacun d'eux.

« Ainsi, dans tous les cas, il doit y avoir partage des molécules en deux ; mais il est possible que dans d'autres cas, le partage se fasse en quatre, en huit, etc. La possibilité de ce partage des molécules composées aurait pu être conjec-

turée, même *à priori* ; car sans cela les molécules intégrantes des corps composés de plusieurs substances avec des nombres relatifs de molécules un peu considérables, deviendraient une masse excessive en comparaison des molécules des corps simples ; on pouvait donc penser que la nature avait quelque moyen de les faire rentrer dans l'ordre de ces dernières, et les faits nous ont indiqué l'existence de ce moyen. D'ailleurs une autre considération paraît nous obliger d'admettre, dans quelques cas, le partage dont il s'agit ; car, comment pourrait-on concevoir sans cela une véritable combinaison entre deux corps gazeux qui se réuniraient à volumes égaux, sans qu'il y eut condensation, ainsi que cela a lieu dans la formation du gaz nitreux ? Les molécules restant à la même distance à laquelle l'attraction mutuelle des molécules de chacun des deux gaz ne pouvait s'exercer, on ne pourrait supposer qu'une nouvelle attraction eût eu lieu entre les molécules de l'un et celles de l'autre ; mais dans l'hypothèse du partage, on voit que la combinaison réduit réellement deux molécules différentes à une seule et qu'il y aurait contraction de tout le volume de l'un des gaz, si chaque molécule composée ne se divisait pas en deux molécules de même nature. M. Gay-Lussac a bien vu que d'après les faits la diminution de volume dans la combinaison des gaz ne peut représenter le rapprochement de leurs molécules élémentaires. Le partage des molécules dans les combinaisons nous explique comment ces deux choses peuvent être rendues indépendantes l'une de l'autre.

« M. Dalton, d'après les suppositions arbitraires, et qui lui ont paru les plus naturelles sur le nombre relatif des molécules dans les combinaisons, a tâché d'établir des rapports entre les masses des molécules des corps simples. Notre hypothèse nous met en état, en la supposant fondée, de confirmer ou de rectifier ses résultats par des données précises, et surtout d'assigner la grosseur des molécules composées d'après les volumes des composés gazeux dépendant en partie du partage des molécules dont ce physicien n'a eu aucune idée.

« Ainsi Dalton a supposé que l'eau se formait par l'union de l'hydrogène et de l'oxygène, molécule à molécule. Il en résulterait, d'après le rapport en poids de ces deux composants, que la masse de la molécule d'oxygène serait à celle de l'hydrogène environ comme $^1/_2$ à 1, ou, d'après les évaluations de Dalton, comme 6 à 1.

« D'après notre hypothèse le rapport est double, savoir de 15 à 1, comme on a vu. Quant à la molécule de l'eau, elle devrait avoir sa masse exprimée par 15 + 2 = 17 environ, en prenant pour unité celle de l'hydrogène, s'il n'y avait pas partage de la molécule en deux ; mais à cause de ce partage elle se réduit à la moitié $8\,^1/_2$, ou plus exactement 8,547, comme on le trouverait aussi immédiatement en divisant la densité de la vapeur aqueuse 0,625, selon Gay-Lussac, par la densité de l'hydrogène 0,0732. Cette masse ne diffère de 7, que Dalton lui assigne, que par la différence dans l'évaluation de la composition de l'eau ; en sorte qu'à cet égard le résultat de Dalton se trouvait à peu près juste par la combinaison de deux erreurs qui se compensent, celle sur la masse de la molécule de l'oxygène, et celle de n'avoir pas égard au partage.

« Dalton suppose que dans le gaz nitreux la combinaison de l'azote et de

l'oxygène se fait de molécule à molécule : nous avons vu que cela est effectivement ainsi d'après notre hypothèse. Ainsi Dalton aurait trouvé la même masse de molécules que pour nous l'azote, en prenant toujours pour unité celle de l'hydrogène, s'il n'était pas parti d'une évaluation différente de celle de l'oxygène, et s'il avait suivi précisément la même évaluation des quantités des éléments du gaz nitreux en poids ; mais en supposant la molécule de l'oxygène moindre de la moitié de la nôtre, il a dû faire aussi celle de l'azote égale à moins de la moitié de celle que nous lui avons assignée, savoir, 5 au lieu de 13. Quant à la molécule du gaz nitreux même, le défaut de la considération du partage rapproche encore le résultat de Dalton du nôtre ; il l'a fait de $6 + 5 = 11$, tandis que selon nous elle est $\frac{15 + 13}{2} = 14$ environ, ou plus exactement $\frac{15{,}074 + 13{,}238}{2} = 14{,}156$, comme on le trouverait aussi en divisant 1,03636, densité du gaz nitreux, selon Gay-Lussac, par 0,07321. Dalton a encore établi de la même manière que les faits nous l'ont donné le nombre relatif des molécules dans la composition de l'oxyde d'azote et de l'acide nitrique, et la même circonstance a rectifié le résultat de la grosseur de la molécule par rapport au premier ; il la fait de $6 + 2{,}5 = 16$, tandis que selon nous elle doit être $\frac{15{,}074 + 2 + 13{,}238}{2} = 20{,}775$, nombre qu'on obtient de même en divisant 1,52092, densité du gaz oxyde d'azote, selon Gay-Lussac, par celle du gaz hydrogène.

« Quant à l'ammoniaque, la supposition de Dalton sur le nombre relatif des molécules dans sa composition serait entièrement fautive selon notre hypothèse ; il y suppose l'azote et l'hydrogène unis molécule à molécule, tandis que nous avons vu qu'une molécule d'azote s'y adjoint trois molécules d'hydrogène. Selon lui, la molécule de l'ammoniaque serait $5 + 1 = 6$; selon nous, elle doit être $\frac{13 + 3}{2} = 8$, ou, plus exactement, 8,119, comme cela peut se déduire aussi immédiatement de la densité du gaz ammoniac. Le partage de la molécule que Dalton n'a pas fait entrer dans son calcul corrige encore ici en partie l'erreur qui résulterait de ses autres suppositions.

« Toutes les combinaisons que nous venons de parcourir résultent de l'union d'une molécule de l'un des composants avec une ou plusieurs molécules de l'autre. L'acide nitreux nous présente une autre combinaison de deux de ces mêmes substances dont nous avons parlé, dans laquelle les deux termes du rapport entre le nombre des molécules sont tous deux différents de l'unité.

« En effet, il résulte des expériences de Gay-Lussac à cet égard, que cet acide est formé d'une partie en volume d'oxygène et trois de gaz nitreux, ou, ce qui revient au même, de trois parties d'azote et cinq d'oxygène ; d'où il suivrait, d'après notre hypothèse, que sa molécule, abstraction faite de tout partage qu'il puisse y avoir, serait composée de 3 molécules d'azote et 5 d'oxygène ; mais on peut ramener cette manière de composition à la forme plus simple des précédentes, en la considérant comme le résultat de l'union d'une molécule d'oxygène

avec trois de gaz nitreux, c'est-à-dire avec trois molécules composées chacune d'une demi-molécule d'oxygène et d'une demi-molécule d'azote, ce qui renferme le partage de quelques-unes des molécules de l'oxygène qui entre dans celle de l'acide nitreux. En ne supposant point d'autre partage, la masse de cette dernière molécule serait 57,542, celle de l'hydrogène étant prise pour unité, et la densité du gaz acide nitreux serait 4,21267, la densité de l'air étant prise pour unité ; mais il est probable qu'il se fera au moins un autre partage en deux, et par conséquent une réduction de la densité à moitié ; il faut attendre que l'on ait déterminé cette densité par l'expérience ».

Ainsi Avogadro, en s'appuyant sur la loi de Gay-Lussac, admet qu'il existe un rapport simple entre les volumes des gaz et le nombre des molécules simples ou composées qu'ils renferment. D'après lui, tous les gaz contiennent, à volume égal, sous la même pression et à température égale, le même nombre de molécules intégrantes. Ces molécules se trouvent également écartées les unes des autres dans tous les gaz, et placées à des distances tellement grandes par rapport à leurs dimensions, que leur attraction devient nulle.

Par conséquent, si son hypothèse est vraie, puisque des volumes égaux des gaz renferment le même nombre de molécules, les poids relatifs de volumes égaux de différents gaz doivent représenter les poids relatifs des molécules. Les poids des molécules de l'hydrogène, de l'oxygène et de l'azote, par exemple, seront exprimés par les rapports des densités, c'est-à-dire par 1, 15, 13 (les nombres exacts sont 1, 16, 14). Mais il se présente alors une difficulté, lorsqu'il s'agit des poids moléculaires des gaz composés, difficulté qui résulte des contractions qu'éprouvent les volumes des gaz par le fait de la combinaison. « Si l'eau se formait par l'union de 2 volumes d'hydrogène et de 1 volume d'oxygène contractés en un seul volume, il est clair que le poids de cet unique volume, comparé à celui d'un volume d'hydrogène serait 17 (15 + 2) (1) ; si un volume d'ammoniaque était formé par la contraction de 3 volumes d'hydrogène et de 1 volume d'azote, le poids de ce volume d'ammoniaque devrait être de 16. Or, l'expérience donne pour la densité de la vapeur d'eau et la densité du gaz ammoniac des chiffres deux fois moins forts, savoir : 8, 5 et 8, résultat qui est en rapport avec ce fait que 2 volumes d'hydrogène et 1 volume d'oxygène se condensent en 2 volumes de vapeur d'eau, et, d'autre part, que 3 volumes d'hydrogène et 1 volume d'azote se condensent en 2 volumes d'ammoniaque. Comme 1 volume de vapeur d'eau ne renferme que 1 volume d'hydrogène et $^1/_2$ volume d'oxygène, une molécule d'eau ne peut être formée que de 1 molécule d'hydrogène et de $^1/_2$ molécule d'oxygène, et par la même raison une molécule d'ammoniaque ne peut être formée que de 1 mol. $^1/_2$ d'hydrogène et de $^1/_2$ molécule d'azote, une molécule de gaz chlorhydrique de $^1/_2$ molécule d'hydrogène et $^1/_2$ molécule de chlore. Il en résulte que la matière répandue dans l'unité de volume des gaz simples ne représente pas les dernières particules qui existent dans certaines combinaisons de ces gaz, car la matière qui existe dans l'unité de volume d'oxygène, d'azote, d'hydrogène, de chlore, doit se diviser en deux, pour former

(1) Ces nombres sont ceux d'Avogadro.

la quantité d'eau, d'ammoniaque, d'acide chlorhydrique qui existe dans l'unité de volume de ces composés. Telle est la difficulté qui se présente : il est facile de la résoudre, d'après Avogadro, en supposant que les *molécules intégrantes*, qui existent en égal nombre dans les gaz ou les vapeurs des corps simples, sont composées elles-mêmes d'un certain nombre de *molécules élémentaires*, de la même espèce, tout comme les *molécules intégrantes* des gaz et des vapeurs composés sont formées d'un certain nombre de *molécules élémentaires* d'espèce différente.

« Cette notion est fondamentale, et elle était nouvelle alors. Tandis que Dalton n'avait distingué qu'une seule espèce de dernières particules, les atomes, Avogadro admet l'existence de deux espèces de dernières particules, distinction importante que le progrès de la science a consacrée. Les molécules élémentaires d'Avogadro sont les *atomes*, les molécules intégrantes, qui sont répandues en égal nombre dans les corps gazeux, que la chaleur met en mouvement, que l'affinité sollicite, sont ce que nous appelons aujourd'hui les molécules » (Wurtz : *La Théorie atomique*).

Ampère, en 1814, sans connaître le mémoire d'Avogadro, a émis des idées analogues à celles du chimiste italien, dans une lettre adressée à Berthollet, et relative à la forme cristalline des corps.

(*Lettre de M. Ampère à M. le comte Berthollet, sur la détermination des proportions dans lesquelles les corps se combinent d'après le nombre et la disposition respective des molécules dont leurs particules intégrantes sont composées*. Annales de Chimie, 1814).

« Des conséquences déduites de la théorie de l'attraction universelle, considérée comme la cause de la cohésion, et la facilité avec laquelle la lumière traverse les corps transparents, ont conduit les physiciens à penser que les dernières molécules des corps étaient tenues par les forces attractives et répulsives qui leurs sont propres, à des distances comme infiniment grandes relativement aux dimensions de ces molécules.

« Dès lors leurs formes, qu'aucune observation directe ne peut d'ailleurs nous faire connaître, n'ont plus aucune influence sur les phénomènes que présentent les corps qui en sont composés, et il faut chercher l'application de ces phénomènes dans la manière dont ces molécules se placent les unes à l'égard des autres pour former ce que je nomme une *particule*. D'après cette notion, on doit considérer une particule comme l'assemblage d'un nombre déterminé de molécules dans une situation déterminée, renfermant entre elles un espace incomparablement plus grand que le volume des molécules...

« Dans le cas où les corps passent à l'état de gaz, leurs particules seules sont séparées et écartées les unes des autres par la force expansive du calorique à des distances beaucoup plus grandes que celles où les forces d'affinité et de cohésion ont une action appréciable, en sorte que ces distances ne dépendent que de la température et de la pression que supporte le gaz, et qu'à des pressions et à des températures égales, les particules de tous les gaz, soit simples, soit composés, sont placées à la même distance les unes des autres. Le nombre des particules est, dans cette supposition proportionnel au volume des gaz. Quelles que soient les raisons théoriques qui me semblent l'appuyer, on peut ne la considérer que comme une hypothèse; mais en comparant les conséquences qui en

sont une suite nécessaire avec les phénomènes ou les propriétés que nous observons ; si elle l'accorde avec tous les résultats connus de l'expérience ; si l'on en déduit des conséquences qui se trouvent confirmées par des expériences ultérieures, elle pourra acquérir un degré de probabilité qui approchera de ce qu'on nomme en physique *la certitude*.

« En la supposant admise, il suffira de connaître les volumes à l'état de gaz d'un corps composé et de ses composants, pour savoir combien une particule du corps composé contient de particules ou de portions de particule des deux composants. Le gaz nitreux contenant, par exemple, la moitié de son volume en oxygène et la moitié en azote, il s'ensuit qu'une particule de gaz nitreux est formée par la réunion de la moitié d'une particule d'oxygène et de la moitié d'une particule d'azote ; le gaz formé par la combinaison du chlore et de l'oxyde de carbone contenant des volumes de ces deux gaz qui sont égaux au sien, une de ses particule est formée par la réunion d'une particule de chlore et d'une particule d'oxyde de carbone ; l'eau en vapeur contenant, d'après les belles expériences de M. Gay-Lussac, un volume égal d'hydrogène et la moitié de son volume en oxygène, une de ses particules sera composée d'une particule entière d'hydrogène et de la moitié d'une particule d'oxygène ; pour la même raison, une particule de gaz oxyde d'azote contiendra une particule entière d'azote, et la moitié d'une particule d'oxygène ; enfin un volume de gaz ammoniacal étant composé d'un demi-volume d'azote et d'un volume et demi d'hydrogène, une particule de ce gaz contiendra la moitié d'une particule d'azote, et d'une particule et demie d'hydrogène.

« Si nous admettons comme la supposition la plus simple, supposition qui me paraît d'ailleurs suffisamment justifiée par l'accord des conséquences que j'en ai déduites avec les phénomènes, que les particules de l'oxygène, de l'azote et de l'hydrogène sont composées de quatre molécules, nous en conclurons que celles du gaz nitreux sont aussi composées de quatre molécules, deux d'oxygène et deux d'azote ; celles du gaz oxyde d'azote, de six molécules, quatre d'azote et deux d'oxygène ; celles de la vapeur d'eau, de six molécules, quatre d'hydrogène et deux d'oxygène ; et celles du gaz ammoniacal, de huit molécules, six d'hydrogène et deux d'azote ».

La conséquence de l'hypothèse ingénieuse d'Avogadro et d'Ampère est forcément celle-ci : c'est que le poids des atomes est proportionnel à la densité du gaz rapportée à celle de l'hydrogène prise pour unité.

Ainsi 1 litre d'oxygène pesant 16 fois plus que 1 litre d'hydrogène, mais contenant cependant le même nombre d'atomes, il s'ensuit que 1 atome d'oxygène pèse 16 fois plus que 1 atome d'hydrogène. Si donc on prend pour unité le poids de 1 atome d'hydrogène, le poids de l'atome d'oxygène sera égal à 16.

Le poids de l'atome d'un gaz simple quelconque, rapporté au poids de l'atome d'hydrogène, sera par conséquent égal à la densité de ce gaz prise par rapport à l'hydrogène.

Pour obtenir le poids atomique d'un corps volatil, il suffit de connaître sa densité gazeuse par rapport à l'hydrogène. Les densités étant prises généralement par rapport à l'air, on les transformera facilement en densités par rapport à l'hydrogène, en divisant ces densités par la densité de l'hydrogène.

DV étant la densité gazeuse du corps, 0,0693 la densité de l'hydrogène par rapport à l'air, et 1 la densité de l'hydrogène prise pour unité, on a :

$$\frac{DV}{0.0693} = \frac{x}{1} \qquad \text{d'où } x = \frac{DV}{0.0693}.$$

Lorsque le corps n'est pas assez volatil pour qu'on puisse déterminer sa densité de vapeur, il faut avoir recours à des considérations chimiques, telles que les phénomènes de substitution, d'isomorphisme, et principalement à la loi des chaleurs spécifiques.

Les poids atomiques se confondent le plus souvent avec les équivalents; quelquefois, cependant, ils sont des multiples ou des sous-multiples de ceux-ci.

VII. Loi des chaleurs spécifiques ou loi de Dulong et Petit. — Cette loi se trouve énoncée dans un mémoire inséré dans les *Annales de chimie* de 1819, et intitulé: *Recherches sur quelques points importants de la théorie de la chaleur.*

« Les considérations fondées sur l'ensemble des lois relatives aux proportions des composés chimiques permettent maintenant de se former, sur la constitution des corps, des idées qui, quoique arbitrairement établies dans plusieurs points, ne sauraient cependant être regardées comme des spéculations vagues et absolument stériles. Persuadés, d'ailleurs, que certaines propriétés de la matière se présenteraient sous des formes plus simples et se laisseraient exprimer par des lois plus régulières et moins compliquées si l'on pouvait les rapporter aux éléments dont elles dépendent immédiatement, nous avons essayé d'introduire dans l'étude de quelques-unes de ces propriétés qui paraissent plus intimement liées à l'action individuelle des molécules matérielles, les résultats les plus certains de la théorie atomistique. Le succès que nous avons déjà obtenu nous fait espérer non seulement que ce genre de considérations pourra contribuer puissamment aux progrès ultérieurs de la physique, mais que la théorie corpusculaire, à son tour, en recevra un nouveau degré de probabilité, et qu'elle y trouvera des moyens plus sûrs de discerner la vérité entre des hypothèses également vraisemblables.

« Parmi les propriétés de la matière auxquelles les considérations que nous venons d'indiquer sont applicables, nous choisirons d'abord, comme ayant plus spécialement fixé notre attention, celles qui dépendent de l'action de la chaleur. En dirigeant nos observations d'une manière convenable, nous avons été conduits à découvrir des rapports simples entre des phénomènes dont on n'avait pas encore aperçu la liaison; mais les points de vue nombreux sous lesquels ces phénomènes peuvent être envisagés, donnant aux recherches que nous avons entreprises une étendue qui ne permet pas d'en embrasser en même temps toutes les parties, nous avons pensé qu'il serait utile de faire connaître dès à présent les résultats auxquels nous sommes déjà parvenus.

« Ces premiers résultats sont relatifs aux chaleurs spécifiques. La détermination de cet élément important a été, comme l'on sait, l'objet des travaux de beaucoup de physiciens qui se sont, en général, efforcés d'étendre à un grand nombre de corps les méthodes qu'ils avaient ou imaginées ou perfectionnées.

Plusieurs d'entre eux ont, en outre, essayé de confirmer, par leurs propres expériences, quelques conséquences déduites des idées qu'ils s'étaient formées sur la nature de la chaleur et sur son mode d'existence dans les corps. Ainsi, Irvine et Crawford, admettant que la quantité de chaleur contenue dans les corps est proportionnelle à leur capacité, en ont conclu que toutes les fois que la chaleur spécifique d'un composé se trouve plus grande ou moindre que la somme de ses éléments, il doit se produire, au moment de la combinaison, une absorption ou un dégagement de chaleur. Mais ce principe, qu'Irvine avait déjà appliqué aux circonstances qui accompagnent les changements d'état d'agrégation, et dont Crawford avait fait la base de sa théorie de la chaleur animale, se trouve en opposition avec un trop grand nombre de faits pour pouvoir être adopté. Il en est de même d'une hypothèse très ingénieuse de M. Dalton. Suivant les idées de ce célèbre physicien, les quantités de chaleur unies aux particules élémentaires des fluides élastiques seraient les mêmes pour chacun d'eux. On pourrait donc, en partant de la connaissance du nombre des particules contenues dans un même poids ou dans un même volume de différents gaz, calculer les chaleurs spécifiques de ces corps. C'est ce que M. Dalton a fait. Mais les nombres qu'il a obtenus, et ceux même qu'on déduirait de plusieurs autres hypothèses mieux fondées sur la constitution des gaz, s'éloignent tant des résultats de l'expérience, qu'il est impossible de ne pas rejeter le principe sur lequel reposent ces déterminations, que M. Dalton n'a, d'ailleurs, présentées que d'une manière purement théorique. Les tentatives faites jusqu'à ce jour, pour reconnaître quelque loi dans les chaleurs spécifiques des corps, ont donc été totalement infructueuses. On n'en sera point étonné si on fait attention à l'extrême inexactitude de la plupart des mesures; car si l'on en excepte celles qui sont dues à MM. Laplace et Lavoisier, mais qui, malheureusement, sont bien peu nombreuses, et celles qui ont été prises par MM. Laroche et Bérard, mais seulement pour des fluides élastiques, on est forcé de convenir que la plupart des autres sont extrêmement erronées, comme nos propres expériences nous l'ont appris, et comme on pouvait déjà le conclure de la grande discordance des résultats obtenus, pour les mêmes corps, par divers physiciens. Il n'est pas rare, par exemple, de rencontrer, dans les tables les plus accrédités, des nombres triples ou quadruples de ce qu'ils devraient être. »

Dulong et Petit ont mesuré, par la méthode du refroidissement, la chaleur spécifique de 13 corps simples; ils ont donné les résultats de leurs expériences dans le tableau suivant:

	Chaleurs spécifiques, celle de l'eau étant prise pour unité	Poids relatifs des atomes le poids de l'atome d'oxygène étant supposé = 1.	Produit du poids de chaque atome par la capacité correspondante
Bismuth..	0,0288	13,30	0,3830
Plomb....	0,0293	12,95	0,3794
Or.....	0,0298	12,43	0,3704
Platine...	0,0314	11,16	0,3740
Etain.....	0,0514	7,35	0,3779
Argent....	0,0557	6,75	0,3759
Zinc.....	0,0927	4,03	0,3675
Tellure...	0,0918	4,03	0,3755
Cuivre ...	0,0949	3,957	0,3819
Nickel....	0,1035	3,69	0,3731
Fer.....	0,1100	3,392	0,3685
Cobalt....	0,1498	2,46	0,3780
Soufre....	0,1880	2,011	

« Pour mettre en évidence la loi que nous nous proposons de faire connaître, disent Dulong et Petit, nous avons joint dans le tableau précédent, aux chaleurs spécifiques des différents corps simples, les poids relatifs de leurs atomes. Ces poids se déduisent, comme on le sait, des rapports que l'on observe entre les quantités pondérales des substances élémentaires qui s'unissent entre elles. Le soin que l'on a mis depuis quelques années dans la détermination des proportions de la plupart des composés chimiques ne peut laisser que des incertitudes bien légères sur les données dont nous avons fait usage. Toutefois, comme il n'existe aucun moyen rigoureux de découvrir le nombre réel d'atomes de chaque espèce qui entrent dans une combinaison, on conçoit qu'il doit toujours y avoir quelque chose d'arbitraire dans la fixation du poids spécifique des molécules élémentaires; mais l'indétermination qui en résulte ne porte plus que sur deux ou trois nombres qui ont entre eux les rapports les plus simples. Les raisons qui nous ont dirigés dans notre choix seront suffisamment expliquées par ce qui va suivre.

« On peut maintenant, au moyen des données contenues dans le tableau précédent, calculer facilement les rapports qui existent entre les capacités des atomes de diverse nature. Remarquons, à cet effet que, pour passer des chaleurs spécifiques fournies par l'observation aux chaleurs spécifiques des particules elles-mêmes, il suffit de diviser les premières par les nombres de particules renfermées dans un même poids des substances que l'on compare. Or, il est clair que ces nombres de particules sont, pour des poids égaux de matière, réciproquement proportionnels aux densités des atomes. On arrivera donc au résultat cherché en multipliant chacune des capacités déduites de l'expérience

par le poids de l'atome correspondant. Ce sont ces divers produits que l'on a mis dans la dernière colonne du tableau.

« La seule inspection de ces nombres donne lieu à un rapprochement trop remarquable par sa simplicité pour n'y pas reconnaître immédiatement l'existence d'une loi physique susceptible d'être généralisée et étendue à toutes les substances élémentaires. En effet, les produits dont il s'agit, et qui expriment les capacités des atomes de différente nature, approchent tellement d'être égaux entre eux qu'il est impossible que les différences très légères qu'on y remarque ne tiennent pas aux erreurs inévitables, soit dans la mesure des capacités, soit dans les analyses chimiques, surtout si l'on fait attention que, dans certains cas, les erreurs provenant de ces deux sources peuvent être dans le même sens, et par conséquent se trouver multipliées dans le résultat. Le nombre et la diversité des substances sur lesquelles nous avons opéré ne nous permettant pas de considérer comme simplement fortuite la relation que nous venons d'indiquer, on est autorisé à en conclure la loi suivante:

« *Les atomes de tous les corps simples ont exactement la même capacité pour la chaleur.* »

Regnault, en 1840, reprit l'étude des chaleurs spécifiques, et décrivit avec beaucoup de soin ses expériences dans un mémoire intitulé: *Recherches sur la chaleur spécifique des corps simples et composés* (*Annales de chimie*, 1840).

« On voit, dit-il, que les nombres contenus dans la troisième colonne (du tableau de Dulong et Petit) diffèrent assez peu les uns des autres, pour que l'on puisse attribuer les petites variations qu'ils présentent aux erreurs inévitables des expériences. La loi de Dulong et Petit paraissait donc bien établie, elle donnait à la considération de la chaleur spécifique des corps une importance inattendue et la plaçait parmi les points les plus remarquables de la physique générale. Cependant, les anomalies n'ont pas tardé à se présenter. En effet, à l'époque où Dulong et Petit ont présenté leur travail, les poids atomiques de tous les corps simples n'étaient pas encore fixés d'une manière bien certaine; on avait souvent à choisir pour le même corps simple entre plusieurs nombres à peu près également probables, et Dulong et Petit ont naturellement donné la préférence au poids atomique qui s'accordait le mieux avec leur loi.

« Les mêmes incertitudes n'existent plus aujourd'hui. Les belles découvertes de M. Mitscherlich sur l'isomorphisme nous ont donné de nouveaux moyens pour nous guider dans le choix des poids atomiques des corps simples, et les expériences si précises de M. Berzélius ont fixé leur valeur numérique de manière à laisser peu de doute dans l'esprit des chimistes.

« Or, si l'on remplace les poids atomiques adoptés par Dulong et Petit par ceux qui sont généralement admis maintenant, on reconnaît que leur loi est loin de se vérifier d'une manière aussi satisfaisante. On peut s'en convaincre en jetant les yeux sur le tableau suivant, dans lequel on a adopté les poids atomiques de M. Berzélius:

Bismuth.	0.0288	887	25.55
Plomb.	0.0293	1295	37.94
Or.	0.0298	1243	37.04
Platine	0.0314	1233	38.72
Étain	0.0514	735	37.99
Argent	0.0557	1351	75.18
Zinc.	0.0927	403	37.36
Tellure	0.0912	806	73.50
Cuivre.	0.0949	395,7	37.55
Nickel.	0.1035	369	38.19
Fer	0.1100	339,2	37.31
Cobalt.	0.1498	369	55.28
Soufre.	0.1880	201,1	37.80

« En adoptant les nouveaux poids atomiques, la chaleur spécifique du bismuth est trop faible d'un tiers pour suivre la loi des atomes ; la chaleur spécifique de l'argent et celle du tellure sont deux fois trop grandes ; la chaleur spécifique du cobalt est trop forte environ du tiers ; enfin le platine s'écarte également du nombre théorique ; la divergence serait même beaucoup plus grande pour ce dernier métal si l'on voulait adopter le nombre 0,0335, que Dulong et Petit ont donné dans leur premier travail pour la chaleur spécifique de ce corps. Le produit de la chaleur spécifique par le poids atomique est alors 41,30.

« Dans leurs premières recherches, Dulong et Petit ont trouvé pour la chaleur spécifique de l'antimoine le nombre 0,0507, qui ne va pas non plus avec la loi des atomes, car le produit de ce nombre par le poids atomique est 40,94. Enfin, d'après M. Berzélius, la chaleur spécifique de l'arsenic trouvée par ces deux physiciens, mais qui n'a pas été publiée, serait également en contradiction avec la loi générale.

« On voit d'après cela que le nombre des corps simples dont les chaleurs spécifiques déterminées par Dulong et Petit ne satisfont pas à la loi des atomes, est au moins aussi grand que celui des substances simples qui y sont conformes, et que de nouvelles expériences sont devenues tout à fait nécessaires pour fixer les idées sur ce point important de la science. »

Regnault entreprit alors, au moyen du calorimètre, par la méthode des mélanges, de déterminer de nouveau la chaleur spécifique des corps simples. Voici les principaux résultats auxquels il est arrivé :

	Chaleurs spécifiques moyennes	Poids atomiques d'après Berzélius	Poids atomiques adoptés	Produit de la chaleur spécifique par le poids atomique
Fer.	0.11379	339,2	339,21	38,597
Zinc	0,09555	403,23	403,23	38,526
Cuivre	0,09515	395,70	395,70	37,849
Cadmium.	0.05669	696,77	696,77	39,502
Argent	0.05701	1351,61	675,80	38,527
Arsenic.	0.08140	470,04	470,04	38,261
Plomb	0.03140	1294,50	1294,50	40,647

Bismuth	0,03084	886,92	1330,37	41,034
Antimoine	0,05077	806,45	806,45	40,944
Etain des Indes. .	0,05623	735,29	735,29	41,345
Nickel	0,10863	369,68	369,68	40,160
Cobalt	0,10696	368,99	368,99	39,468
Platine laminé . .	0,03243	1233,50	1233,50	39.993
Palladium	0,05927	665,90	665,90	39,468
Or.	0,03244	1243,01	1243,01	40,328
Soufre	0,20259	201,17	201,17	40,754
Sélénium.	0,0837	494,58	494,58	41,403
Tellure	0,05155	801,76	801,76	41,549
Iode	0,05412	789,75	789,75	42,703
Urane.	0,06190	2711,36	677,84	41,960
Carbone	0,24111	76,44	152,88	36,873 (1)

« Voyons maintenant, dit Regnault, si les valeurs que j'ai obtenues pour la chaleur spécifique des corps simples confirment la loi des atomes.

« Il faut pour cela que les nombres inscrits dans la dernière colonne du tableau, et qui représentent les produits des chaleurs spécifiques par les poids atomiques correspondants, restent constants.

« Or, on voit que ces nombres varient de 38 à 42, c'est-à-dire de quantités beaucoup plus grandes que celles qui peuvent résulter des erreurs d'observation. La loi des atomes ne se vérifie donc pas d'une manière absolue; mais si l'on fait attention que les poids atomiques des substances simples inscrites dans le tableau varient de 200 à 1400, tandis que les produits des poids atomiques par les chaleurs spécifiques restent compris entre 38 et 42, on sera convaincu que la loi de Dulong et Petit doit être adoptée, sinon comme absolue, du moins comme très approchée de la vérité.

« Cette loi représenterait probablement les résultats de l'expérience d'une manière tout à fait rigoureuse, si l'on pouvait prendre la chaleur spécifique de chaque corps à un point déterminé de son échelle thermométrique, et si l'on pouvait débarrasser sa chaleur spécifique de toutes les causes étrangères qui la modifient dans l'observation. Ces causes peuvent être de différentes natures.

« Les corps qui passent par l'état de mollesse avant de se fondre complètement, renferment probablement déjà, avant leur liquéfaction, une portion de leur chaleur de fusion qui s'ajoute dans l'expérience à leur chaleur spécifique. D'un autre côté, la capacité calorifique des corps, telle que nous la déterminons par l'expérience, s'obtient d'après l'observation de la quantité de chaleur que le corps a dû absorber pour produire son élévation thermométrique; or, c'est là, à proprement parler, *sa chaleur spécifique*, plus la quantité de chaleur qu'elle

(1) Pour avoir la chaleur atomique, rapportée aux poids atomiques actuellement adoptés, il faut diviser par 12,5 les nombres contenus dans la deuxième colonne, car les poids atomiques employés par Regnault sont rapportés à l'oxygène, pris comme unité, et non à l'hydrogène. On trouve alors la chaleur atomique égale à 3,2 en moyenne.

a dû prendre pour produire sa dilatation. Cette dernière quantité de chaleur, que l'on pourrait appeler *chaleur latente de dilatation*, s'ajoute dans l'expérience à la chaleur spécifique; elle est très grande dans les corps gazeux, beaucoup plus faible dans les corps solides et liquides ; mais, dans aucun cas, elle n'est négligeable, et elle doit faire varier nécessairement, d'une manière sensible, la chaleur spécifique observée.

« Toutes ces causes d'erreur sont encore compliquées par le choix arbitraire de l'origine à partir de laquelle on compte, pour chaque corps, les élévations thermométriques, choix qui n'est déterminé par aucune propriété physique, telle que le point de fusion ou d'ébullition de la substance, mais se trouve le même pour des corps de nature complètement différente.

« L'augmentation de chaleur spécifique avec la température suffirait seule pour démontrer la nécessité de choisir pour chaque substance un point de départ en rapport avec un de ses caractères spécifiques ; puisqu'il n'y a aucune raison pour que cette augmentation, qui probablement est soumise à une certaine loi, mette en évidence cette loi ; quand on l'estime pour chaque corps, à partir d'une valeur numérique qui certainement n'occupe pas pour tous, la même position sur la courbe qui exprime cette loi en fonction de la température.

« Au reste, je me suis assuré que le calorique spécifique d'une même substance peut varier d'une manière sensible quand la densité du corps subit une variation du même ordre ; ainsi, par exemple, le cuivre, dont la densité augmente notablement par l'écrouissage, subit une diminution très marquée dans sa chaleur spécifique : celle-ci reprend sa valeur primitive dans le métal recuit. »

En résumé, Regnault a confirmé par ses expériences l'exactitude des relations découvertes par Dulong et Petit. Il proposa alors de modifier les équivalents des corps simples de façon à les faire concorder avec les chaleurs spécifiques de ceux-ci. Ayant remarqué qu'avec les équivalents, un certain nombre d'éléments avaient une chaleur atomique égale à 3,2, et d'autres une chaleur atomique égale à 6,4, il proposa de dédoubler les équivalents de ces derniers ; mais alors, l'équivalent de l'hydrogène devient, dans ce cas, égal à $^1/_2$. Afin d'éviter les fractions, il a doublé les équivalents des éléments dont la chaleur spécifique était égale à 3,2.

Regnault a donné aux équivalents ainsi modifiés, le nom d'*équivalents thermiques* ; ceux-ci coïncident avec les poids atomiques déduits de l'hypothèse d'Avogadro. La concordance est parfaite pour tous les éléments qui forment des combinaisons volatiles ; on peut donc appliquer cette loi, par analogie, à la détermination des poids atomiques des corps non volatils, et fixer les poids atomiques de ces corps au moyen de leur chaleur spécifique. En effet, soient C la chaleur spécifique d'un corps, et x son poids atomique inconnu, nous aurons :

$$C \times x = R = 6,4$$

d'où

$$x = \frac{6,4}{C}.$$

Le tableau suivant indique les chaleurs spécifiques, les poids atomiques et le

produit de ces deux valeurs, c'est-à-dire la chaleur atomique, actuellement adoptés.

	Chaleurs spécifiques	Poids atomiques	Chaleurs atomiques
Aluminium	0,2143	27,04	5,8
Antimoine	0,0523	120,0	6,3
Argent	0,0570	108,0	6,1
Arsenic cristallisé	0,0830	75,0	6,2
Bismuth	0,0305	210,0	6,5
Bore cristallisé à 233°	0,3660	11,0	4,0
Bore cristallisé à 600°	0,5 (?)	11,0	5,5
Brome solide	0,0843	80,0	6,7
Cadmium	0,0567	112,0	6,3
Carbone diamant à 958°	0,4590	12,0	5,5
Carbone graphite à 958°	0,4570	12,0	5,5
Cobalt	0,1067	58,6	6,3
Cuivre	0,0952	63,3	6,1
Etain	0,0548	118,0	6,5
Fer	0,1138	55,9	6,4
Gallium	0,0790	69,85	6,5
Indium	0,0570	113,4	6,5
Iode	0,0541	126,85	6,8
Iridium	0,0326	196,7	6,4
Lithium	0,9408	7,0	6,6
Magnésium	0,2499	24,0	6,0
Manganèse	0,1217	55,0	6,7
Mercure (solide) à — 59°	0,0319	200,0	6,4
Molybdène	0,0722	96,0	6,9
Nickel	0,1070	58,6	6,9
Or	0,0324	196,2	6,4
Osmium	0,0311	195,0	6,1
Palladium	0,0591	106,0	6,3
Phosphore ordinaire, à + 19°.	0,1890	31,0	5,9
Platine	0,0324	194,4	6,3
Plomb	0,0314	206,4	6,5
Potassium	0,1659	39,1	6,5
Rhodium	0,0580	104,1	6,0
Ruthénium	0,0611	103,5	6,3
Sélénium	0,0762	79,0	5,9
Silicium à + 232°	0,2020	28,0	5,7
Sodium	0,2934	23,0	6,7
Soufre	0,1776	32,0	5,7
Tellure	0,0474	128,0	6,1
Thallium	0,0336	203,7	6,8
Tungstène	0,0334	184,0	6,1
Zinc	0,0955	64,9	6,2

On voit par ce tableau que quelques nombres s'écartent un peu de la valeur moyenne 6,4 : il est probable que les incorrections de la vraie chaleur spécifique seraient éliminées, si les corps étaient pris dans des conditions identiques au point de vue physique, par exemple à des distances égales de leurs points de fusion. Les trois éléments qui s'écartent le plus de la loi de Dulong et Petit sont le carbone, le bore et le silicium ; mais ces trois éléments y rentrent, ainsi que l'a montré Weber, si l'on détermine leur chaleur spécifique à des températures voisines de 1000°.

Regnault, dans un second mémoire, publié dans les *Annales de Chimie* de 1841, a démontré, en outre, que :

1° *La chaleur spécifique des alliages, à une distance un peu grande de leur point de fusion, est exactement la moyenne des chaleurs spécifiques des métaux qui les composent.*

2° *Dans tous les corps composés, de même composition atomique et de constitution chimique semblable, les chaleurs spécifiques sont en raison inverse des poids atomiques.*

On nomme *chaleur moléculaire* le produit de la chaleur spécifique d'un corps composé par son poids moléculaire. En général, les chaleurs moléculaires sont à peu près égales à la moyenne des chaleurs atomiques 6,4, multipliée par le nombre d'atomes constituant la molécule. On a donc, en représentant la chaleur spécifique par C, le poids moléculaire par M, et le nombre d'atomes par n, l'expression

$$C \times M = n \times 6{,}4$$

qui permet de déduire la chaleur atomique des éléments de la chaleur moléculaire de certaines de leurs combinaisons.

« Je n'ai pas toujours adopté dans ce Mémoire, dit Regnault, les poids atomiques tels qu'ils sont admis par M. Berzélius. Ainsi on voit que le poids atomique de l'argent, par exemple, est la moitié seulement du poids atomique adopté par M. Berzélius, et que celui du bismuth est 1330 au lieu de 887.

« Le poids atomique 1351, admis par M. Berzélius pour l'argent, suppose que l'oxyde d'argent est RO, qu'il correspond au protoxyde de plomb, à l'oxyde noir de cuivre. Or les minéralogistes savent tous très bien maintenant, d'après les belles observations de MM. Gustave et Henri Rose, que le sulfure d'argent doit être regardé comme isomorphe avec le protosulfure de cuivre Cu^2S, et qu'il peut le remplacer en toutes proportions dans les fahlerz et dans les bournonites. Le protoxyde d'argent correspondrait, d'après cela, au protoxyde de cuivre, au protoxyde de mercure, et le poids atomique généralement adopté pour l'argent devra être divisé par 2.

« M. Berzélius a admis pendant longtemps, avec les autres chimistes, le nombre 1330 pour le poids atomique du bismuth, ce qui donnait au protoxyde de ce métal la formule Bi^2O^3, et le plaçait à côté du protoxyde d'antimoine ; mais depuis la découverte du peroxyde de bismuth par Stromeyer, il a cru nécessaire de changer le poids atomique adopté jusqu'ici et de le remplacer par le nombre 887, parce que l'analyse faite par ce chimiste du peroxyde de bismuth ne donnait pas de rapport simple avec le poids atomique ancien, tandis qu'avec le nouveau poids atomique on avait la série BiO et $BiO^{\frac{3}{2}}$. Le protoxyde de bismuth correspondrait d'après cela au protoxyde de plomb ; mais cette supposition répugne à toutes les analogies. Le sulfure de bismuth est loin d'être isomorphe avec le sulfure de plomb ; il présente, au contraire, d'après

M. Philipps, une forme cristalline semblable à celle du sulfure d'antimoine. Les expériences de M. Jacquelin sur quelques combinaisons du bismuth rendent extrêmement probable l'identité de composition de l'oxyde puce de Stromeyer avec l'acide antimonieux, et l'isomorphisme du chlorure de bismuth avec le protochlorure d'antimoine. Je ne crois pas qu'il puisse rester de doute après cela sur la nécessité de revenir à l'ancien poids atomique du bismuth.

« La loi de la chaleur spécifique des atomes étant bien établie donnerait un caractère décisif pour fixer la valeur des poids atomiques des substances simples dont les caractères chimiques ne sont pas assez tranchés ou pas assez complètement connus, pour pouvoir fixer le choix des chimistes entre plusieurs nombres également probables.

« Le poids atomique de l'urane adopté jusqu'ici est 2711. Ce poids atomique est énorme; il est deux fois plus grand que les poids atomiques les plus élevés des autres substances simples. D'après la chaleur spécifique de ce corps, on doit réduire le poids atomique de ce métal à 677,84, c'est-à-dire au quart; l'oxyde d'urane considéré jusqu'ici comme le protoxyde devient U^4O. Malheureusement les combinaisons de l'urane nous sont si imparfaitement connues jusqu'ici, qu'il est impossible de se servir de considérations chimiques pour établir le poids atomique de ce corps.

« Le poids atomique du carbone admis par M. Berzélius devrait être doublé; ce qui donnerait pour les combinaisons de ce corps avec l'oxygène, les formules suivantes :

Oxyde de carbone.....	CO^2
Acide oxalique.....	CO^3
Acide carbonique	CO^4

Les carbonates neutres deviennent ainsi des sous-carbonates, et les bicarbonates des carbonates neutres.

Note A

Voici un extrait d'une note de Regnault *Sur la chaleur spécifique du potassium*, insérée dans les *Annales de Chimie* de 1849.

« Les changements que l'on a apportés, depuis quelque temps, aux valeurs numériques des équivalents des corps simples, ont diminué, en général, les écarts que j'avais signalés dans mon premier mémoire.

« Néanmoins, dans le grand nombre de corps simples dont j'ai pu déterminer les chaleurs spécifiques, il s'en trouve trois qui ne rentrent dans la loi que si l'on change les équivalents généralement adoptés par les chimistes : ce sont l'urane, l'argent et le carbone.

« L'urane présentait une anomalie inexplicable qui m'avait déterminé à engager les chimistes à faire de nouvelles recherches sur ce corps. Les belles expériences de M. Péligot montraient, peu de temps après, que la substance regardée jusqu'alors comme l'urane métallique était un oxyde, et cet habile chimiste parvint à en isoler le véritable métal.

« Quant à l'argent, la loi des chaleurs spécifiques donnaient à ce métal un équivalent moitié de celui qui était généralement adopté par les chimistes. La formule de l'oxyde d'argent ne devait donc pas être écrite AgO, mais Ag^2O ; elle devenait semblable à celle de l'oxydule de cuivre Cu^2O, et de l'oxydule de mercure Hg^2O. J'indiquais les raisons qui devaient porter les chimistes à adopter ce nouvel équivalent de l'argent; notamment : l'isomorphisme incontestable du sulfure d'argent avec le sulfure de cuivre Cu^2S, qu'il remplace, en toutes proportions, dans certains minéraux cristallisés ; l'analogie du chlorure d'argent avec le chlorure de cuivre Cu^2Cl; et cette circons-

tance, qu'on n'avait jamais rencontré un sel d'argent isomorphe avec un sel correspondant, formé par un oxyde de la formule RO. Ces raisons me paraissent tellement convaincantes, que je ne doute pas que les chimistes n'adoptent bientôt l'équivalent de l'argent, tel qu'on le déduit de la chaleur spécifique de ce métal.

« Le carbone isolé existe sous plusieurs états, et présente alors des propriétés physiques distinctes. J'ai fait voir qu'à ces divers états correspondent des chaleurs spécifiques très différentes (1).

« Il faut décider quel est l'état du carbone sous lequel ce corps entre dans ses combinaisons chimiques, et c'est évidemment celui dont la chaleur spécifique se rapporte à l'équivalent. Il est naturel de penser que c'est la modification dans laquelle le carbone est le plus désagrégé. Or la capacité calorifique que j'ai trouvée au charbon provenant de la décomposition des matières organiques par la chaleur, correspond à l'équivalent 150, c'est-à-dire à un nombre double du nombre 75 admis par la plupart des chimistes. J'ai énoncé les raisons qui donnaient une grande probabilité à l'exactitude de ce nouvel équivalent du carbone. Parmi ces raisons, il en est une qui me paraît décisive. Nous connaissons aujourd'hui un nombre extrêmement considérable de substances, extraites du règne organique, dont la composition est fixée avec certitude; leurs formules présentent *toutes* cette particularité remarquable, *que le nombre des équivalents de carbone est pair*. Or ce fait est tout naturel si l'équivalent admis par les chimistes est la moitié de l'équivalent véritable. Deux combinaisons du carbone font seules exception ; ce sont celles qui ont servi à fixer l'ancien équivalent de ce corps, savoir : l'oxyde de carbone et l'acide carbonique. Mais nous n'avons aucune raison d'écrire la formule de l'oxyde de carbone CO, plutôt que C^2O^2. Quant à l'acide carbonique, les chimistes écrivent sa formule CO^2, parce qu'ils regardent comme carbonates neutres ceux qui se présentent le plus communément, tels que les carbonates de chaux, de baryte, etc., etc.; et comme bicarbonates, les carbonates alcalins qui renferment une quantité double d'acide carbonique. L'anomalie présentée par l'acide carbonique disparaît, si l'on regarde, au contraire, ces derniers sels comme les carbonates neutres, ainsi que plusieurs chimistes ont persisté encore à le faire de nos jours. Les carbonates renfermant une moindre proportion d'acide carbonique deviennent ainsi des carbonates basiques ou sous-carbonates.

« Il existe entre les chaleurs spécifiques des corps composés une loi analogue à celle que nous venons de rappeler pour les corps simples, et qui se vérifie entre les mêmes limites. Cette loi est la suivante : *Les chaleurs spécifiques des corps composés présentant les mêmes formules chimiques sont entre elles en raison inverse de leurs équivalents.* Mes expériences montrent cependant que, pour que cette loi soit générale, il faut modifier quelques-uns des équivalents admis par les chimistes.

« Les composés de l'argent, dont les formules sont semblables, lorsqu'on écrit la formule de l'oxyde d'argent AgO, à celles des composés correspondants que donnent

(1)

Noir animal	0.26085
Charbon de bois	0.24150
Coke du Cannel-Coal	0.20307
— de la houille	0.20171
Charbon de l'anthracite de Galles	0.20085
— — de Philadelphie	0.20171
Graphite naturel	0.20187
— des hauts-fourneaux	0.19702
— des cornues à gaz	0.20360
Diamant	0.14687

les oxydes RO, font constamment exception à la loi. Mais si l'on écrit l'oxyde d'argent Ag^2O, on trouve que les sels d'oxyde d'argent, comparés aux sels formés par les oxydules Cu^2O, Hg^2O qui ont alors des formules analogues, satisfont à la loi des chaleurs spécifiques, et qu'il en est de même des composés binaires. Les chaleurs spécifiques des composés d'argent, de même que celle de l'argent métallique, conduisent donc à la même conclusion, savoir : *qu'il faut adopter pour l'argent un équivalent moitié de celui qui est admis par les chimistes.*

« Mes expériences ont mis en évidence un autre fait qui mérite de fixer l'attention. On admet généralement, pour la potasse et la soude, les formules KO et NaO. Ces bases présentent ainsi des formules semblables à celles de la baryte, de la chaux, de la magnésie, des protoxydes de fer, de plomb, etc. Si l'on adopte ces formules pour les oxydes alcalins, les chaleurs spécifiques de leurs sels, et celles des composés binaires des métaux alcalins, font exception à la loi des chaleurs spécifiques. Mais si l'on écrit les formules des oxydes alcalins K^2O, Na^2O, l'anomalie disparaît. Ces bases deviennent alors isomorphes avec l'oxydule de cuivre Cu^2O, avec l'oxydule de mercure Hg^2O et avec l'oxyde d'argent, supposé que l'on écrive la formule de ce dernier Ag^2O. J'ai développé dans mon mémoire sur la chaleur spécifique des corps composés, les raisons qui doivent engager les chimistes à adopter ce changement. Les principales sont les suivantes : On ne connaît aucun sel alcalin qui soit isomorphe avec un sel correspondant formé par un oxyde RO, et jamais les oxydes alcalins ne remplacent, en proportions indéterminées, un oxyde de la formule RO. Il est vrai que les minéralogistes admettent souvent ces remplacements qui facilitent l'établissement de leurs formules ; mais c'est une hypothèse gratuite qui a déjà été abandonnée pour plusieurs minéraux, lorsqu'on a connu leur composition d'une manière plus précise. Enfin, d'après M. Mitscherlich, le sulfate d'argent présente la même forme cristalline que le sulfate de soude anhydre.

« Pour compléter cette fixation des équivalents des métaux alcalins, il était très désirable que l'on parvint à déterminer la chaleur spécifique du potassium isolé. J'ai cherché à le faire à plusieurs reprises, mais j'ai rencontré de grands obstacles dans cette détermination. Il est difficile d'obtenir le potassium à l'état de pureté, de le manier au contact de l'air sans qu'il s'altère. En outre, on ne peut déterminer sa chaleur spécifique au-dessus de 0 degré, parce que le métal se ramollit alors, et renferme une proportion notable de sa chaleur latente de fusion. J'ai réussi à déterminer la chaleur spécifique du potassium, d'une manière très approchée, en refroidissant ce métal dans de l'acide carbonique solide, et cherchant l'abaissement de température qu'il produit sur une certaine quantité d'huile de naphte renfermée dans un petit calorimètre. En faisant une expérience toute semblable sur un poids connu de plomb, je pouvais déterminer le rapport entre les chaleurs spécifiques du potassium et du plomb, considérés dans les mêmes circonstances de température.

« Trois expériences ont ainsi donné pour ce rapport les valeurs suivantes :

5,83 5,77 5,40

« Les deux premières valeurs sont trop grandes, parce que je n'ai pu éviter, dans mes deux premières expériences, que le lingot de potassium n'entraînât une petite quantité d'acide carbonique solide adhérent à ses parois, ce qui a déterminé un abaissement un peu trop grand de la température.

« Or, le rapport inverse des poids atomiques adoptés par les chimistes est :

$$\frac{129,45}{100,0} = 2,64$$

c'est-à-dire, à très peu de chose près, la moitié du rapport des chaleurs spécifiques trouvées dans mes expériences.

« Si l'on adopte, au contraire, l'équivalent du potassium que je propose, ce rapport devient :

$$\frac{1294,5}{215,0} = 5,29$$

qui diffère très peu du rapport des chaleurs spécifiques donné par la troisième expérience, laquelle présente le plus de garantie d'exactitude.

« La chaleur spécifique du potassium conduit donc à la conclusion à laquelle nous avions déjà été amené par les chaleurs spécifiques des composés de ce métal, savoir : *que l'équivalent du potassium doit être dédoublé, et que les formules des oxydes alcalins doivent être écrites* R^2O. »

ISOMORPHISME. — DIMORPHISME.

Généralement, l'identité ou la différence de substance entraîne l'identité ou la différence de forme, c'est-à-dire qu'à une substance déterminée et définie correspond, en général, une forme primitive également déterminée et définie. Cependant cette loi naturelle présente deux exceptions remarquables, qui sont l'*isomorphisme* et le *dimorphisme*.

Isomorphisme.—Certaines substances possèdent la propriété de cristalliser dans des formes identiques ou fort voisines, et de donner, lorsqu'elles prennent ensemble l'état solide, des cristaux homogènes dans lesquels ces substances sont contenues dans des proportions quelconques. Cette propriété a été désignée par Mitscherlich sous le nom d'*isomorphisme* (ἴσος *égal* et μορφή *forme*).

Pour expliquer pourquoi certaines substances très différentes, comme la galène (sulfure de plomb naturel) et le sel marin par exemple, cristallisent sous la même forme, Haüy considérait les solides réguliers comme des limites vers lesquelles venaient converger des formes très différentes. En effet, on peut regarder le cube comme la limite d'un prisme carré ou rectangulaire, d'un prisme rhomboïdal ou d'un rhomboèdre, et l'octaèdre régulier, comme un cas particulier des octaèdres carré, rhombique et rectangulaire. Avec cette théorie, la galène et le sel marin, quoique présentant effectivement la même forme, pourraient se trouver à la limite de systèmes cristallins très différents. Cette proposition, dans toute sa rigueur géométrique, reste encore vraie aujourd'hui, car les corps isomorphes, quoique présentant souvent la plus grande ressemblance dans les moindres particularités de leur cristallisation, dérivent de formes primitives dont les angles ne sont pas identiques et peuvent différer de plusieurs degrés. Mais à l'époque de Mitscherlich, on considérait comme absolument identique la forme cristalline de divers corps chimiquement différents. Aussi attribua-t-il, au commencement, aux corps isomorphes des angles parfaitement égaux, malgré les mesures exactes de Wollaston qui avait montré que la calcite, la dolomie et la sidérose ne possèdent pas les même angles.

Au siècle dernier et au commencement du nôtre, on avait déjà remarqué qu'il y a certaines substances qui peuvent se substituer à d'autres sans que la forme cristalline du composé subisse de changement. On expliquait ce phénomène en supposant que certains corps possédaient la propriété d'imposer à d'autres leur structure cristalline, quand ils étaient soumis en même temps à la cristallisation, et on croyait qu'ils exerçaient cette influence même quand ils n'étaient qu'en très petite quantité. Ainsi, par exemple, on pensait que les nombreux carbonates naturels qui cristallisent dans le même système que le spath pesant renferment tous une certaine quantité de ce dernier corps, et lui doivent leur structure cristalline ; de même, le carbonate de chaux cristallisé sous forme d'aragonite devait, croyait-on, contenir toujours du carbonate de strontiane ; c'est ce qui expliquait pourquoi il avait la même structure cristalline que celui-ci. Ainsi le carbonate de chaux imprimait sa forme cristalline aux carbonates de fer, de manganèse, de zinc et de magnésie, et recevait lui-même la sienne du carbonate de strontiane.

Avant 1819, époque à laquelle Mischerlich découvrit l'isomorphisme, existait déjà un certain nombre d'observations isolées sur ce sujet. Ainsi Werner avait déjà signalé la ressemblance de forme de la pyromorphite et de l'apatite ; N. Leblanc avait constaté qu'une solution de sulfate de protoxyde de fer, additionnée de sulfate de cuivre, laisse déposer des cristaux, ayant la forme du sulfate de cuivre, mais renfermant des proportions variables de sulfate de fer ; Leblanc, Bernhardi et Beudant avaient trouvé que si l'on mêle ensemble fort peu de sulfate de fer au sulfate de zinc, et que l'on fasse cristalliser ce mélange, on obtient des cristaux qui contiennent beaucoup de sulfate de zinc et peu de sulfate de fer, et qui ont néanmoins la forme du sulfate de fer ; Vauquelin avait montré que l'ammoniaque peut remplacer la potasse en proportion quelconque dans l'alun sans en changer la forme ; Gay-Lussac enfin avait reconnu que l'alun à base de potasse et l'alun à base d'ammoniaque mélangés dans la même dissolution, cristallisent ensemble sans que la forme des cristaux soit changée, et, en outre, qu'en portant un cristal d'alun de potasse dans une dissolution d'alun d'ammoniaque, ou un cristal d'alun d'ammoniaque dans une dissolution d'alun de potasse, les deux couches d'aluns différents se superposent alternativement, et que la forme du cristal n'éprouve aucune altération.

Mais ces observations étaient restées isolées, et ce fut Mitscherlich qui, à la suite d'expériences nombreuses, donna réellement la définition de l'isomorphisme et en démontra l'importance. Après des déterminations faites sur les arséniates et les phosphates, il conclut que ce n'est pas l'identité, comme on le croyait alors, mais l'extrême ressemblance des formes, et surtout cette propriété physico-chimique de cristalliser ensemble en proportion indéfinie, qui constitue l'isomorphisme. Il reconnut qu'en général la nature des atomes constituants semble influer beaucoup moins que leur groupement sur la forme cristalline ; et il attribua à la nature chimique des corps isomorphes la cause des petites différences d'angles qu'il reconnut ensuite par des mesures plus exactes. La loi de l'isomorphisme est donc attribuée avec juste raison à Mitscherlich.

Mitscherlich, en étudiant les sels formés par les acides arsénique et phospho-

rique, constata que ceux des sels de ces acides qui contiennent un même nombre d'atomes dans leur molécule cristallisent sous la même forme, ou du moins sous des formes très voisines. Pour poursuivre l'étude de cette relation frappante, il étudia, sous la direction de son ami G. Rose, les lois et les procédés de la cristallographie, et reconnut que les sels des deux acides ayant le même nombre d'atomes possèdent la même structure cristalline, et non pas seulement des structures semblables. En poussant plus loin cette étude, il montra que les sulfates des différents métaux, par exemple du fer et du cuivre, qui cristallisent sous des formes différentes, contiennent une quantité différente d'eau de cristallisation, et par suite n'ont pas le même nombre d'atomes.

Il reconnut aussi que si on fait cristalliser un mélange de ces deux sels, ils prennent la même forme, mais qu'alors tous deux contiennent le même nombre d'atomes d'eau de cristallisation, et que, par suite, ils ne prennent la même structure que s'ils contiennent le même nombre d'atomes.

Mitscherlich croyait d'abord que le nombre seul des atomes, et non pas leur nature, déterminait la forme cristalline. Dans la suite de ses recherches, poursuivies dans le laboratoire de Berzélius, il trouva bientôt que la nature des atomes est d'une importance essentielle, si bien qu'il existe certains groupes de corps dont les atomes, unis à un même nombre d'atomes d'un ou de plusieurs autres éléments, donnent des combinaisons de même structure cristalline. Les éléments appartenant à de tels groupes reçurent de lui le nom de corps *isomorphes*.

Il reconnut en même temps que leurs combinaisons avec un même nombre d'atomes ne donnaient pas nécessairement des composés de même structure, mais que cela n'avait lieu que si le groupement des atomes était le même. Il trouva dans le phosphate acide de soude un corps qui, dans des circonstances différentes, tout en conservant la même composition, peut prendre deux formes cristallines différentes, et par analogie avec ce corps il expliqua les différences, jusqu'alors attribuées à des mélanges de substances étrangères, qui existent entre l'aragonite et le spath d'Islande, par cette même propriété. Plus tard, quand les observations de cette nature furent devenues plus nombreuses, il donna à ces phénomènes le nom de *dimorphisme*, de *trimorphisme* ou de *polymorphisme*.

On dit que deux composés sont isomorphes, lorsque, ayant même type et même formule de composition chimique, ils ont, en outre, des formes cristallines sensiblement égales ; en sorte qu'ils cristallisent non seulement dans le même système, mais encore sous des formes dont les angles sont très peu différents. En outre, deux composés isomorphes peuvent cristalliser ensemble en toutes proportions.

Mitscherlich a démontré l'existence de plusieurs séries de corps, dans chacune desquelles les composés se ressemblent par leur composition chimique et par leur forme cristalline.

Il faut pour que deux corps soient isomorphes qu'ils aient une composition chimique analogue. Ainsi le sel marin et l'alun cristallisent tous deux dans le système cubique ; cependant, si on mêle une dissolution d'alun avec une dissolution de sel marin on obtiendra deux espèces de cristaux cubiques ; les uns for-

més exclusivement de sel marin, et les autres, d'alun. Quoiqu'ayant même forme cristalline, ces deux corps ne sont pas isomorphes.

Au contraire, si on mêle une dissolution d'alun ordinaire avec une dissolution d'alun de chrome, on n'obtient qu'une seule espèce de cristaux cubiques qui contiennent à la fois de l'alumine et de l'oxyde de chrome dans des proportions quelconques, parce que les deux aluns, non seulement cristallisent tous deux dans le système cubique, mais encore ont une composition chimique analogue.

Nous citerons, parmi les corps isomorphes, les acides arsénieux et antimonieux ; les chlorures, bromures et iodures métalliques ; les sulfates et les séléniates ; les arséniates et les phosphates ; les sulfures, séléniures et tellurures, etc.

La loi de l'isomorphisme peut être formulée ainsi :

Les corps isomorphes sont ceux qui cristallisent de la même manière et qui peuvent se remplacer dans un même cristal, sans en modifier la forme, bien que les angles éprouvent quelquefois de légères altérations dans leurs valeurs ;

Les composés isomorphes ont une composition chimique semblable et sont, en général, formés du même nombre d'équivalents.

La considération de l'isomorphisme est très-important en chimie pour établir la constitution de certains corps composés, et pour déterminer leur équivalent, puisque, de l'isomorphisme de deux substances, on peut, en général, conclure à l'analogie de leur constitution chimique.

Dimorphisme. — Lorsqu'un corps cristallise sous deux formes incompatibles, c'est-à-dire n'appartenant pas au même système cristallin, on dit qu'il est *dimorphe*.

Tel est, par exemple, le carbonate de chaux qui cristallise sous forme de rhomboèdre (spath d'Islande) et sous forme d'octaèdres rectangulaires dérivant d'un prisme droit rectangulaire ; la pyrite de fer qui cristallise dans le système cubique, mais qui, dans des gîtes spéciaux, se présente sous forme de prismes droits rhomboïdaux, etc.

Les cristaux d'une même substance qui appartiennent à deux systèmes différents, non seulement sont dissemblables par leur forme, mais encore jouissent de propriétés différentes ; ainsi leur dureté, leur densité, la manière dont ils se comportent sous l'influence de la chaleur et des agents chimiques ne sont pas les mêmes.

Une même substance ne cristallise dans deux systèmes cristallins différents que lorsque la cristallisation a lieu dans des circonstances dissemblables. D'après les expériences de Beudant, les variations de formes cristallines d'une même substance tiennent à des circonstances extérieures, soit à la température, soit à la présence de telle ou telle matière dans la solution, soit parce que, dans un cas, la cristallisation a lieu par voie humide, et, dans un autre, par voie sèche, etc.

Note B

EXTRAITS DES MÉMOIRES DE MITSCHERLICH

Sur la relation qui existe entre la forme cristalline et les proportions chimiques.

Premier mémoire sur l'identité de la forme cristalline chez plusieurs substances différentes, et sur le rapport de cette forme avec le nombre des atomes élémentaires dans les cristaux (Lu à l'Académie des sciences de Berlin, le 9 décembre 1819 ; inséré dans les Annales de chimie en 1820).

« L'oxygène, dans les acides phosphoreux et arsénieux, est à celui dans les acides phosphorique et arsénique, comme 3 : 5 ; et dans le surphosphate et le sursarséniate de potasse, l'oxygène de la potasse est à celui de l'acide comme 1 : 5 ; et à celui de l'eau de cristillisation comme 1 : 2. Ces sels sont composés du même nombre d'atomes ou volumes élémentaires, et ne diffèrent l'un de l'autre qu'en ce que le radical dans l'un est du phosphore, et dans l'autre de l'arsenic. La forme cristalline de ces deux sels est la même. Le phosphate et l'arséniate de soude, le phosphate et l'arséniate d'ammoniaque, le surphosphate et le suraséniate de baryte contiennent, chaque paire, les mêmes volumes d'acide, de base et d'eau de cristallisation, et chaque paire a exactement la même forme cristalline. Je reviendrai plus spécialement, dans la suite de mon travail, sur les combinaisons des acides phosphorique et arsénique, qui, lorsque les acides sont combinés avec les mêmes bases au même degré de saturation, non seulement partagent la même forme cristalline, mais qui ont tout à fait les mêmes propriétés chimiques. Il m'a paru qu'il s'ensuivait de leur composition chimique analogue et de leurs formes cristallines identiques, que si deux corps différents se combinent avec le même nombre de volumes d'un autre, par exemple, l'arsenic et le phosphore, chacun avec cinq atomes d'oxygène, et si les deux combinaisons s'unissent avec un autre corps dans la même proportion, il s'ensuit, dis-je que l'arséniate et le phosphate qui en résultent doivent avoir exactement la même forme ; or, c'est justement ce qui arrive ; car non seulement la forme primitive, mais aussi toutes les variétés se ressemblent tellement quant à la grandeur, le nombre des plans et la valeur de leurs angles, qu'il est tout à fait impossible d'y trouver aucune différence, pas même dans des caractères qui paraissent être tout à fait accidentels. L'un copie la forme de l'autre, comme le cobalt gris copie la forme du fer sulfuré ; comme le fer carbonaté, celle de la chaux carbonatée. Cette concordance de mon raisonnement avec le résultat de l'expérience m'a engagé à soumettre à une pareille recherche tous les acides et tous les bases. J'ai d'abord trouvé que la potasse et l'ammoniaque donnent, combinées avec le même acide, un sel ayant la même forme cristalline, pourvu que le sel d'ammoniaque contienne deux proportions d'eau de cristallisation : ceci n'est qu'un simple fait dénué de toute théorie. Je trouvai ensuite que les formes cristallines des sels de baryte, de plomb et de strontiane se ressemblaient entre elles : l'oxygène des acides de baryum et de plomb est à celui de leurs hyperoxydes dans le rapport de 1 à 2 ; les sulfates de baryte et de plomb ont exactement la même forme ; le sulfate de strontiane de Sicile paraît ordinairement sous une forme que je n'ai trouvée que très rarement parmi les variétés du sulfate de baryte, mais jamais parmi celles du sulfate de plomb. Encore je puis ajouter que les formes des sels artificiels de baryte, de strontiane et de plomb se ressemblent exactement.

« Les recherches chimiques sur les degrés d'oxydation du fer, du manganèse et du

cobalt mettent hors de doute que le métal est combiné avec deux proportions ou atomes d'oxygène dans le protoxyde, parce qu'il y en a trois dans l'hyperoxyde; ce qui est encore confirmé par les recherches des cristallographes sur les carbonates de manganèse et de fer. La forme cristalline identique des carbonates de magnésie, de chaux et de zinc rend très vraisemblable que ces trois oxydes appartiennent à cette même classe, par la raison suivante : on trouve dans la nature des carbonates de chaux, de fer, de zinc, de manganèse et de magnésie. M. Haüy, dans le dernier de ses ouvrages, admet, comme une chose hors de doute, que les carbonates de fer et de chaux ont exactement, jusqu'aux modifications les plus légères, la même forme cristalline ; il ne s'exprime pas si définitivement sur l'identité de la forme des carbonates nates de zinc et de manganèse avec celle des carbonates de fer et de chaux, parce qu'il n'a pas été en état de mesurer les angles de leurs rhomboïdes. M. Weiss croit, comme M. Haüy, que la forme du carbonate de chaux et de fer est exactement la même que celle du carbonate de chaux ; outre la forme primitive, il a observé encore quelques variétés. Les cristaux du carbonate de manganèse ressemblent de même, d'après ses recherches, à ceux du carbonate de chaux. Outre ces sels, il se trouve encore dans la nature des mélanges de différents carbonates, qui ne sont pas combinés d'après des proportions fixes, et qui ont tous la forme cristalline du carbonate de chaux ; par exemple, la combinaison du carbonate de chaux avec celui de fer, dans laquelle la quantité de chaux est quelquefois au-dessous d'un centième ; celle du carbonate de chaux et de magnésie, qui contient quelquefois plus de magnésie que de chaux, ainsi que celle du carbonate de chaux et de manganèse. MM. Leblanc, Bernhardi et Beudant avaient trouvé que si l'on mêle ensemble fort peu de sulfate de fer au sulfate de zinc, et que l'on fasse cristalliser ce mélange, on obtient des cristaux qui contiennent beaucoup de sulfate de zinc et fort peu de sulfate de fer, et qui ont néanmoins la forme cristalline du sulfate de fer ; et que si l'on mêle un peu de sulfate de cuivre avec beaucoup de sulfate de zinc, on obtient des cristaux qui ont la forme du sulfate de cuivre, quoiqu'ils n'en contiennent que fort peu. MM. Haüy, Beudant et Bernhardi ont conclu de ces expériences qu'une substance peut avoir une telle énergie de cristallisation, que, mêlée avec une autre, elle lui imprime sa forme cristalline, même au cas que la combinaison n'en contienne que fort peu ; c'est de cette manière qu'ils ont expliqué l'identité de la forme des carbonates ; ils croyaient qu'une petite quantité de chaux qui peut échapper au chimiste se trouve dans tous, et que cette quantité, quoique n'excédant pas même un centième, peut néanmoins donner ses formes à la combinaison. M. Wollaston a trouvé que les angles de ces rhomboïdes diffèrent, mais leur différence est si petite que MM. Haüy et Weiss la rejettent par des raisons cristallographiques, et regardent leurs formes cristallines comme tout à fait semblables.

« En comparant ces observations aux résultats que j'avais obtenus déjà sur l'identité des formes cristallines chez plusieurs substances différentes, il m'a paru vraisemblable que ces quatre oxydes, combinés avec le même acide, donneraient des sels de la même forme cristalline. J'ai examiné non-seulement leurs sels artificiels, mais aussi en même temps presque tous les autres oxydes, et j'ai obtenu ce résultat remarquable, que non-seulement les quatre oxydes sus-mentionnés, mais encore la magnésie, les oxydes de cuivre, de cobalt et de nickel, combinés avec le même acide, ont la même forme cristalline. . . . . .

Deuxième mémoire sur la relation qui existe entre la forme cristalline et les proportions chimiques (Mémoires de l'Académie de Stockholm pour 1821, et Annales de chimie 1822).

« La lumière que la théorie des proportions constantes a répandue sur la chimie, les vues mécaniques par lesquelles la philosophie atomistique rend raison des proportions fixes; l'essai que l'on a fait de ces vues pour se représenter les corps composés d'un nombre déterminé d'atomes, m'ont engagé à examiner le problème suivant :

« Différents éléments combinés avec le même nombre d'atomes d'un ou de plusieurs autres éléments ont-ils la même forme cristalline? L'identité de forme cristalline n'est-elle déterminée que par le nombre d'atomes? Cette forme est-elle indépendante de la nature chimique des éléments?

« Le hasard m'a conduit, dans mes premiers essais, sur une série de combinaisons qui fournissent une réponse affirmative à toutes les questions précédentes, de sorte que j'ai été sur le point de regarder mes résultats comme une loi générale. J'avais d'abord opéré sur quelques sulfates simples et doubles, c'est-à-dire sur les sulfates de potasse, d'ammoniaque et de magnésie, de protoxyde de fer et de manganèse, d'oxyde de zinc, de cuivre, de cobalt et de nickel; mais ayant étendu mes recherches à des combinaisons de la même base avec d'autres acides, qui, d'après la théorie atomistique, ont le même nombre d'atomes que l'acide sulfurique, ou à des combinaisons de l'acide sulfurique avec des bases qui ont une composition analogue, j'ai trouvé que cette identité de forme cristalline n'a pas nécessairement lieu. Cette observation m'a engagé à faire des recherches sur les combinaisons chimiques qui, d'après la théorie atomistique, semblent avoir une composition analogue, pour pouvoir étudier la cause de l'identité ou de la différence de leur forme cristalline. Les essais faits dans cette vue semblaient mettre en évidence que certains éléments différents, combinés avec le même nombre d'un ou de plusieurs éléments, affectent la même forme cristalline, et que les éléments chimiques en général peuvent être classés à cet égard en groupes. J'ai appelé *isomorphes* les éléments qui appartiennent à un même groupe, pour exprimer cette qualité des éléments avec un terme technique. Je n'ai pu jusqu'à présent ni rechercher combien il y a de groupes isomorphes, ni déterminer tous les éléments qui appartiennent à l'un ou l'autre de ces groupes.....

« Depuis la publication de mon premier mémoire, j'ai eu l'occasion de me procurer des moyens de faire quelques observations qui me manquaient alors. Dans ce mémoire, j'avais admis, d'après l'autorité de M. Haüy, que les rhomboèdres du carbonate de chaux magnésifère, du carbonate de chaux ferrifère, du carbonate de fer et de celui de zinc, ont exactement les mêmes angles que le rhomboèdre du carbonate de chaux pur. J'ai maintenant observé, dans quelques morceaux de carbonate de chaux magnésifère, qui se prêtent à une mesure exact par les belles images que leurs faces réfléchissent, précisément le même angle que M. Wollaston, dont les observations s'accordent parfaitement avec celles de M. Biot. Il est maintenant constant pour moi que, sur quelques-uns de ces carbonates, dont la forme primitive est un rhomboèdre, les angles s'écartent des angles du rhomboèdre du carbonate de chaux, jusqu'à deux degrés, quoique le carbonate de fer ne s'écarte de celui de chaux magnésifère que de quelques minutes. J'ai observé de même, dans le sulfate de baryte et le sulfate de strontiane, une différence de 2°. Les carbonates de ces mêmes terres se rapprochent davantage : entre le carbonate de plomb et le carbonate de strontiane, la différence est très petite; enfin, entre le sulfate de strontiane et le sulfate de plomb, je n'ai trouvé aucune différence sensible.

« J'ai démontré, dans mon premier mémoire, que la magnésie, le protoxyde de fer, celui de manganèse et l'oxyde de zinc donnent, lorsqu'ils se combinent avec les mêmes substances dans les mêmes proportions, la même forme cristalline, du moins dans les

combinaisons produites par l'art. Les mêmes raisons qui démontrent l'identité des formes cristallines de ces bases, déterminent aussi l'identité de la forme cristalline de la baryte, de la strontiane et de l'oxyde de plomb....

« Nous avons maintenant à résoudre ce problème : *Quelle est la cause de la petite différence qui existe entre les angles de quelques combinaisons de bases isomorphes, quoiqu'il y ait entre elles une parfaite identité de système cristallin et des formes secondaires?*

« J'ai regardé jusqu'ici les formes cristallines comme le résultat du nombre des atomes, sans accorder aucune influence à la nature chimique de ces atomes.

« Examinons maintenant les arséniates et les phosphates ; nous trouverons le phosphate et l'arséniate neutres d'ammoniaque, qui, avec l'identité de la forme primitive et des faces secondaires, montrent une petite différence dans les angles. Dans les autres arséniates et phosphates, il est indifférent que le radical de l'acide soit du phosphore ou de l'arsenic. Je ne crois pas me tromper en admettant que la nature chimique de ces corps isomorphes, qui ordinairement produisent la même forme cristalline, peut être la cause qui détermine, dans quelques cas, une petite différence dans les angles, quoique les cristaux appartiennent encore au même système cristallin et partagent les mêmes modifications. Le biarséniate et le biphosphate d'ammoniaque montrent évidemment que les différents poids des atomes ne peuvent exercer qu'une influence ou nulle ou tout à fait insensible sur les angles. Les poids des atomes de ces deux corps sont dans le rapport de 1 à 1,38, et devraient par conséquent donner lieu au plus grandes différences entre les cristaux de même forme. Les mesures cependant que j'ai faites sur des cristaux qui avaient des faces brillantes, et qui réfléchissent des images distinctes, s'accordent pour ces deux sels parfaitement bien. Pour expliquer ce résultat, il suffit de remarquer que la force avec laquelle les masses s'attirent doit être insensible quand on la compare à celle qui détermine les formes que les corps affectent. On s'en aperçoit, par exemple, par l'énergie avec laquelle l'eau, en cristallisant, rompt les vases les plus forts.

« J'ajouterai cependant à la conjecture que je viens de présenter, et d'après laquelle l'affinité chimique serait la cause de la différence observée dans les angles des cristaux, un fait qui me paraît être d'une grande importance. Supposé qu'une telle force exerce une influence quelconque sur les dimensions ou les axes qui déterminent les angles des cristaux, cette influence doit devenir nulle si les dimensions ou les axes des cristaux ont la même grandeur ; et voilà en effet ce qui a lieu : si l'oxyde de plomb ou la strontiane, combinés aux mêmes substances dans les mêmes proportions, affectent une forme cristalline différente de celle de la baryte, on doit croire que si cette différence de forme cristalline n'est pas produite par une force modifiante chimique, mais seulement par la forme différente des bases mêmes, il arrivera nécessairement que si la baryte combinée à l'acide nitrique donne un sel qui cristallise en octaèdre, le nitrate de strontiane et celui de plomb affecteront une forme qui s'écartera de l'octaèdre régulier : mais il n'en est pas ainsi ; car la forme cristalline de ces trois nitrates est un octaèdre régulier avec les mêmes modifications. Ce raisonnement s'applique également à la magnésie, à la chaux, au protoxyde de fer et à celui de manganèse.

« Le grenat des minéralogistes contient un grand nombre de sels doubles dans lesquels la silice joue le rôle d'un acide ; une moitié de la silice est combinée avec l'alumine ou avec le peroxyde de fer, l'autre avec le protoxyde de fer, avec celui de manganèse ou avec la chaux ou la magnésie. La silice contient, dans cette substance, autant d'oxygène que ces bases. Si la forme des bases est en effet différente, il est impossible que ces sels puissent cristalliser sous la forme d'un dodécaèdre. Ce même argument s'étend encore à l'oxyde de zinc et à la magnésie, car le spinelle et le spinelle zincifère ne peuvent pas autrement affecter la forme de l'octaèdre.

« Mais la raison principale que les bases sus-mentionnées sont isomorphes, c'est l'expérience qui prouve que les corps dont les formes cristallines sont différentes ne se combinent qu'en proportions fixes, et qu'au contraire, les corps dont la forme cristalline est la même peuvent se cristalliser ensemble en quelque proportion que ce soit ; et c'est justement le cas que les carbonates sus-mentionnés présentent.....

« J'ai fait plusieurs essais, que j'ai répétés avec la plus grande exactitude, dans l'intention de trouver une différence dans la composition chimique de ces sels (biphosphate de soude qui est dimorphe et biarséniate de soude qui est également dimorphe). On conçoit combien il devait m'importer d'éclaircir un phénomène contraire aux idées que j'avais suivies jusqu'ici, et également opposé à une théorie qui a été confirmée jusqu'à présent, peu d'exemples exceptés, par toutes les expériences que les minéralogistes possèdent. J'ai seulement rapporté quelques-uns de ces essais ; mais ils démontrent suffisamment ce nouveau fait. Il est par conséquent constant qu'une même substance composée des mêmes éléments, combinés dans les mêmes proportions, peut affecter deux formes différentes, pourvu que des circonstances particulières exercent une influence dans l'acte de la cristallisation.

« Ce phénomène est assez facile à expliquer dans la théorie corpusculaire. Si la position relative des atomes qui ont produit un cristal est changée par une circonstance quelconque, la forme primitive ne restera plus la même.

« Il n'y a point de phénomène qui existe isolé dans les sciences physiques, et le fait que nous venons de découvrir doit s'étendre à la théorie cristallographique en général. Ce phénomène, que nous avons observé dans un sel, doit aussi se trouver dans les oxydes, et voici ce qui s'accorde parfaitement avec ce que j'ai annoncé dans le commencement de ce Traité, savoir : *que des corps composés du même nombre d'atomes se partagent en des groupes isomorphes.*

« La cause qui, dans un groupe d'oxydes isomorphes, conserve partout une forme cristalline semblable et différente des autres groupes, est la même cause qui détermine le biarséniate et le biphosphate de soude à affecter ordinairement une forme cristalline différente qui résulte de la situation relative des atomes.

« J'aurais tort d'énoncer une telle idée sans pouvoir l'appuyer par des faits. Dans mon premier mémoire, j'ai démontré, et je me propose de démontrer dans la suite, par d'autres exemples, que la chaux, la magnésie, le protoxyde de manganèse, celui de fer, l'oxyde de cuivre, celui de zinc, celui de cobalt et celui de nickel appartiennent à un même groupe isomorphe, et que, dans ces groupes, une proportion de métal est combinée avec deux proportions d'oxygène. M. Berzélius avait déjà adopté cette même proposition par une raison chimique. La même raison rendait nécessaire qu'il adoptât deux proportions d'oxygène pour une de métal dans la baryte, la strontiane et l'oxyde de plomb, qui sont trois oxydes appartenant aussi à un groupe isomorphe. Il est cependant certain que les sels de la seconde classe ont une forme absolument différente de celle que les sels de la première classe affectent. On peut s'en convaincre en comparant les sulfates et les carbonates de ces deux groupes qui se trouvent dans la nature.

« En étendant le phénomène découvert dans le biphosphate de soude à ces deux classes, la différence de leur forme cristalline doit nécessairement résulter de la situation relative des atomes, dont le nombre est le même : ce que je vais démontrer.

« Les recherches chimiques et cristallographiques, relatives à l'aragonite, qui ont tant occupé les chimistes et les physiciens de notre siècle, ont fait connaître en dernier résultat que l'aragonite et le carbonate de chaux contiennent les mêmes substances combinées dans les mêmes proportions, et que leur forme est absolument différente.

La forme cristalline du carbonate de chaux appartient à la première classe ; examinons si l'aragonite n'appartient pas à la seconde.

« D'abord, les faces secondaires de l'aragonite et du carbonate de plomb, et les formes sous lesquelles ces deux corps se présentent ordinairement sont, d'après M. Haüy, parfaitement semblables. Si l'on compare les résultats de M. Haüy avec ceux que M. Fuchs a obtenu sur le carbonate de strontiane, on verra avec évidence que ces trois corps se ressemblent, quant au nombre et à la situation des plans, et quant aux formes sous lesquelles leurs cristaux se présentent : à cette ressemblance, on doit ajouter encore que ces trois substances se trouvent ordinairement en hémitropies toutes pareilles.

« La forme primitive de l'aragonite est, d'après M. Haüy, un octaèdre rectangulaire dans lequel le plan P fait avec P un angle de 109°,28′ et M avec M un angle de 64°,4′.

« La forme primitive du carbonate de plomb est, d'après le même, un octaèdre rectangulaire dans lequel P fait avec P un angle de 109°,30′, et M avec M un angle de 62°,56′.

« La forme primitive du carbonate de strontiane est, d'après la description de M. Fuchs, un octaèdre rectangulaire dans lequel P fait avec P un angle de 109° à 111°, et M avec M un angle de 62°.

« Il s'ensuit que le rapport entre l'aragonite, le carbonate de plomb et celui de strontiane, est le même que le rapport entre le carbonate de chaux, celui de chaux magnésifère et celui de fer, ou le même que le rapport entre l'arséniate et le phosphate d'ammoniaque. La raison qui m'a engagé à supposer les acides arsénique et phosphorique isomorphes, m'engage aussi à supposer la chaux, dans l'aragonite, isomorphe avec la strontiane et avec l'oxyde de plomb. Cette explication s'étendant à toutes les classes des corps isomorphes, la loi pour le rapport entre la composition chimique et la forme cristalline pourra maintenant être énoncée ainsi : *Le même nombre d'atômes combinés de la même manière produit la même forme cristalline ; et la même forme cristalline est indépendante de la nature chimique des atomes, et n'est déterminée que par le nombre et la position relative des atomes.* »

3° *Mémoire sur le rapport qui existe entre les proportions chimiques et la forme cristalline* (lu à l'Académie des sciences de Berlin et inséré dans les *Annales de Chimie* de 1823).

« Il se trouve, dans mon second mémoire, un fait que je n'ai publié qu'avec beaucoup de méfiance, mais qui cependant était tellement confirmé par les expériences, que je n'avais aucune raison de le soupçonner être une erreur commise de ma part. Ce fait, c'est-à-dire qu'un corps, par exemple le biphosphate de soude, affecte deux formes cristallines différentes, n'avait pas encore été observé dans les combinaisons artificielles, et Haüy était persuadé qu'il n'était appuyé par aucun exemple dans les minéraux. Il y a cependant plusieurs faits qui le confirment ; mais malheureusement nous ne sommes jamais sûrs de trouver dans les minéraux des combinaisons parfaitement exemptes de mélange, et après avoir observé un minéral avec deux formes cristallines, on a toujours reconnu quelques traces d'une substance étrangères qui peut avoir produit la différence de la forme.

« J'ai poursuivi, depuis la publication de mon second mémoire, cet objet, et je trouve maintenant constant qu'*un corps, qu'il soit simple ou composé, peut affecter deux formes cristallines différentes.*

« Ce fait ayant été observé plusieurs fois, je choisis aujourd'hui le soufre, qui, comme corps simple, se prête mieux à démontrer la vérité de cette observation. »

Mitscherlich démontre dans la suite de ce mémoire que le soufre est dimorphe.

Loi de Faraday (1833-1834). Faraday annonça que : *Lorsqu'un même courant électrique traverse successivement les solutions de corps différents pouvant se décomposer sous son influence, les poids des éléments qu'il sépare dans chacune d'elles, sont entre eux comme les équivalents chimiques de ces éléments.*

Ainsi, supposons qu'on fasse traverser au courant d'une pile une série de vases contenant les électrolytes suivants : eau, iodure de plomb fondu, chlorure d'étain fondu, chlorure d'argent ; on constatera que, pour chaque 32,5 milligrammes de zinc dissous dans un quelconque des éléments de la pile, il y a production de :

1	milligr.	d'hydrogène.
8	—	d'oxygène.
103,5	—	de plomb.
127	—	d'iode.
59	—	d'étain.
35,5	—	de chlore.
108	—	d'argent.

Or les nombres 32,5, 1, 8, 103,5, 127, 59, 35,5 et 108 ne sont autre chose que les équivalents chimiques des éléments.

On nomme *équivalents électriques* les poids des divers corps décomposés par unité d'électricité. Les équivalents électriques sont proportionnels aux équivalents.

Ainsi, comme l'a dit Tyndall : « Les décompositions du courant voltaïque sont aussi définies dans leur nature que les combinaisons chimiques qui ont donné naissance à la théorie atomique. Cette loi des décompositions électrochimiques se place, par son importance, au même rang que la loi des proportions définies dans la chimie. »

L'hypothèse des atomes est d'accord avec les grandes lois chimiques. — La conception des atomes n'est évidemment qu'une hypothèse, et il nous est impossible, au moins jusqu'à présent, de démontrer d'une manière rigoureuse que les corps sont constitués par la réunion de particules infiniment petites, insécables, séparées les unes des autres par des intervalles immenses comparativement à leurs dimensions ; cependant elle découle si naturellement de toutes les lois que nous venons d'exposer, qu'elle devient d'une très grande probabilité.

L'hypothèse de Dalton donne une explication satisfaisante de la loi des proportions définies et de celle des proportions multiples. Si la combinaison chimique résulte, en effet, de la juxtaposition d'atomes possédant un poids invariable, et s'unissant toujours suivant les mêmes proportions pour un composé donné, il est clair que, dans un tel composé, les éléments seront nécessairement unis suivant des rapports pondéraux invariables, ces rapports exprimant précisément les poids relatifs des atomes. En second lieu, les atomes étant insécables, les quantités diverses d'un corps B qui s'unissent avec une quantité invariable d'un autre corps A doivent être entre elles dans des rapports rationnels et commensurables, car un atome de la substance A ne peut se juxtaposer qu'à un nombre entier

d'atomes de la substance B. En effet, appelons a et b les derniers termes de division des deux corps A et B qui peuvent se combiner en plusieurs proportions ; admettons que la première combinaison contienne un atome de A uni à un atome de B, et que le poids du corps A reste invariable ; cette première combinaison pourra s'écrire $a + b$;

une seconde combinaison pourra s'écrire $a + mb$;
une troisième combinaison $a + nb$;
une quatrième combinaison $a + pb$;
une cinquième combinaison $a + rb$.

m, n, p, r seront nécessairement des nombres entiers ; en effet, s'il en était autrement, il faudrait que b fût divisible ; or, ceci est contraire à l'hypothèse, puisque nous avons admis que b est un atome. Il en résulte que les combinaisons du corps A avec le corps B contiennent des quantités du corps B qui sont des multiples par des nombres entiers de la quantité b du corps B qui s'unit à a dans la première combinaison des corps A et B ; ce qui est vérifié par la loi de Dalton.

Si nous supposons, au contraire, la matière susceptible d'une division illimitée, la première combinaison du corps A avec le corps B sera toujours $a + b$; mais les autres combinaisons de ces deux corps contiendront bien toujours un même poids a du corps A, lequel sera combiné à des quantités quelconques du corps B, qui ne seront pas nécessairement des multiples de b par un nombre simple. Par conséquent nous sommes ainsi conduits à admettre qu'un poids a du corps A se combine à des poids b, c, d, e..... du corps B, n'ayant entre eux aucun rapport simple. Or ce fait est démenti par l'analyse de tous les corps composés.

L'hypothèse des atomes explique également bien la loi des équivalents chimiques, c'est-à-dire ce fait, que les corps ne se combinent qu'en quantité affectant le même rapport, quoique ce rapport soit variable avec chacun d'eux.

En effet, si on suppose qu'un atome de potassium pèse 39,1 fois autant qu'un atome d'hydrogène, et qu'un atome de chlore exige un atome de l'un ou de l'autre de ces corps pour former une combinaison définie, on voit que, le poids de l'atome de chlore restant le même dans les deux cas, il faudra 39,1 fois plus de potassium que d'hydrogène pour le saturer. Mais comme les rapports ne sauraient changer lorsque la combinaison a lieu entre un nombre quelconque d'atomes, il en résulte donc que, pour saturer une quantité quelconque de chlore, il faut 39,1 fois plus de potassium que d'hydrogène ; c'est ce qu'on a exprimé en disant que l'équivalent du potassium est 39,1, celui de l'hydrogène étant pris pour unité.

La loi de Gay-Lussac vient encore confirmer l'hypothèse des atomes. Les gaz se combinent en proportions volumétriques définies et simples, c'est-à-dire qu'on constate un rapport simple entre les volumes des gaz qui entrent en combinaison. Si on applique aux combinaisons gazeuses l'hypothèse de Dalton, savoir, que les corps se combinent en proportions pondérables définies qui expriment les poids relatifs de leurs atomes, il en résulte que les poids des volumes des gaz

qui se combinent doivent représenter les poids de leurs atomes. Si 1 volume de chlore se combine à 1 volume d'hydrogène, le poids de 1 volume de chlore doit représenter le poids de 1 atome de chlore, et le poids de 1 volume d'hydrogène doit représenter le poids de 1 atome d'hydrogène. Mais les poids de volumes égaux des gaz, rapportés à l'un d'eux, ne sont autre chose que leur densité. Il doit donc exister une relation simple entre les densités des gaz et leur poids atomique. Nous avons vu, en effet, que les densités des gaz sont proportionnelles aux poids de leurs atomes ou à des multiples simples de ces poids atomiques.

La loi de Gay-Lussac est donc venue, non seulement confirmer la théorie atomique, mais encore fournir un moyen de déterminer ou de contrôler les poids atomiques en partant de la densité des gaz.

Dulong et Petit ont montré qu'il existe une autre relation physique entre les atomes de tous les corps simples, en énonçant que les atomes de ceux-ci ont exactement la même capacité pour la chaleur.

Ainsi voici deux lois physiques qui viennent corroborer l'idée d'atomes, idée que l'on avait conçue d'abord d'après des considérations purement chimiques.

Mitscherlich reconnut ensuite que, dans un sel donné, on pouvait quelquefois remplacer en totalité ou en partie la base par une autre base, l'acide par un autre acide, sans altérer le système de la forme primitive, quoique la valeur des angles ne soit pas la même. Il donna, ainsi que nous l'avons vu, le nom d'isomorphes aux corps qui peuvent ainsi se remplacer mutuellement, et l'expérience prouva que ces corps, lorsqu'ils sont isolés, cristallisent ordinairement sous des formes semblables offrant des angles très rapprochés. Il fut ainsi conduit à considérer tous les corps composés capables de cristalliser de la même manière ou de se remplacer dans les combinaisons sans altérer les formes de celles-ci, comme renfermant le même nombre d'atomes groupés de la même manière.

« Un cristal est comme un édifice de forme déterminée. Nous le voyons naître, s'accroître, se modifier. N'est-il pas naturel de supposer que cette forme est due à l'accumulation, à l'arrangement de matériaux, qui sont les atomes ? C'est là une image sans doute, et nous reportons à l'édifice moléculaire, en le construisant avec les matériaux invisibles, la notion d'un monument d'architecture humaine, qui s'élève devant nos yeux pièce à pièce. Mais cette image offre je ne sais quoi de satisfaisant, et ce langage figuré a passé d'emblée dans nos exposés et dans nos démonstrations de chaque jour.

« Quoiqu'il en soit, l'hypothèse atomique a évidemment exercé une influence sur la conception de Mitscherlich et sur la manière dont il a formulé sa découverte. Le même nombre d'atomes élémentaires, disait-il, combinés de la même manière engendre la même forme cristalline, et cette forme est indépendante de la nature chimique des atomes et uniquement déterminée par leur nombre et leur arrangement. En dépit des restrictions nécessaires et des exceptions constatées, une loi si grande ne laissait pas que d'apporter, à son tour, un solide appui à l'hypothèse atomique qui avait prêté à l'énoncé de cette loi des termes si précis et si simples ». (Wurtz, *La théorie atomique*).

Utilité de la concordance des grandes lois chimiques pour la fixation des équiva-

lents. — Toutes ces grandes lois chimiques concordent et peuvent, par conséquent, se servir mutuellement de contrôle dans la fixation des équivalents et des poids atomiques, ainsi que nous allons le montrer par quelques exemples.

Le fer peut s'unir à l'oxygène en deux proportions pour donner naissance à des oxydes basiques : l'un contient, pour 8 gr. d'oxygène, 28 gr. de fer ; l'autre, pour la même quantité d'oxygène, renferme 18 gr. 66 de fer. Est-ce 28 que l'on doit prendre comme équivalent du fer ? Est-ce 18, 66 ? Le premier de ces oxydes donnent des sels isomorphes avec les sels de zinc et les sels de magnésie ; on en conclut que sa composition chimique doit être la même que celle de l'oxyde de zinc et de la magnésie. Or, dans l'oxyde de zinc et dans la magnésie, 8 gr. d'oxygène, ou un équivalent de cet élément, sont unis à un équivalent de métal ; on admet donc que le premier oxyde de fer a la même composition, et on a adopté le nombre 28 pour équivalent du fer.

L'aluminium forme avec l'oxygène un seul oxyde, lequel est isomorphe avec sesquioxyde de fer Fe^2O^3 ; on a, par conséquent, attribué à l'alumine la formule Al^2O^3, et non AlO, et on a pris pour équivalent de l'aluminium la moitié de la quantité de ce métal qui s'unit à 24 gr. d'oxygène, c'est-à-dire à trois équivalents.

De l'isomorphisme des sulfates avec les séléniates et les tellurates, de l'isomorphisme des chlorates avec les bromates et les iodates, on a déduit les équivalents du sélénium, du tellure, du brome et de l'iode.

Le mercure forme deux oxydes basiques : l'un de ces oxydes contient, pour 8 gr. d'oxygène, 100 gr. de mercure, et l'autre, pour la même quantité d'oxygène, 200 gr. de mercure.

Quel est celui de ces deux nombres qu'il faut prendre pour l'équivalent de ce métal ? Les sels de mercure n'étant isomorphes avec ceux d'aucune autre base, on ne peut, dans ce cas, avoir recours à l'isomorphisme ; mais la loi des chaleurs spécifiques va faire cesser cette indétermination. Nous savons, en effet, que le produit du poids atomique d'un corps simple par sa chaleur spécifique donne un nombre constant, sensiblement égal à 6,4. La chaleur spécifique du mercure étant 0,033, nous aurons :

$$\text{Pour le premier oxyde} \quad 100 \times 0{,}033 = 3{,}3$$
$$\text{Pour le deuxième oxyde} \quad 200 \times 0{,}033 = 6{,}6$$

Le poids atomique du mercure est donc égal à 200.

Il nous suffira de diviser ce nombre par 2 pour avoir son équivalent.

On peut, au moyen de la loi de Faraday, contrôler également les équivalents chimiques trouvés par d'autres méthodes.

Par conséquent, lorsque l'équivalent d'un corps, déterminé, par exemple, au moyen de l'analyse chimique d'un de ses composés, concordera avec les considérations tirées soit de la loi de l'isomorphisme, soit de celle des chaleurs spécifiques, soit enfin de celle de Faraday, on devra le considérer comme exacte.

ÉQUIVALENTS ET POIDS ATOMIQUES.

Équivalents.— On sait, par expérience, que lorsque différents corps simples ou composés se combinent les uns avec les autres, les combinaisons se font toujours proportionnellement à certains poids ou à des multiples simples de ces poids. Au moyen de l'analyse chimique, on a pu déterminer les rapports suivant lesquels différents corps simples peuvent se remplacer dans un même composé en donnant des combinaisons analogues.

Ainsi, par exemple, repétons les expériences de Richter, et plongeons dans une solution de 170 gr. d'azotate d'argent une lame de cuivre : celle-ci se recouvrira bientôt d'une couche d'argent, et la liqueur se colorera en bleue par suite de la dissolution d'une certaine quantité de cuivre. Pesons l'argent déposé, lorsque la totalité de ce métal aura été précipitée, et nous trouverons que son poids est égal à 108 gr.; pesons la lame de cuivre, et nous verrons qu'elle a perdu 31 gr. 75 de son poids.

Dans cette solution d'azotate de cuivre, plongeons maintenant une lame de fer : le cuivre se déposera, tandis que le fer entrera en dissolution ; l'expérience nous apprend qu'il faut 28 gr. de fer pour précipiter 31 gr. 75 de cuivre. Si on remplaçait le fer par le zinc, on verrait qu'il est nécessaire d'employer 32 gr. 5 de ce métal pour précipiter 31 gr. 75 de cuivre.

Or, pendant toutes ces opérations, on n'a constaté aucun dégagement d'oxygène ; en outre, la liqueur neutre primitivement, est encore neutre après l'expérience.

Que faut-il en conclure ? C'est que 108 gr. d'argent, 31 gr. 75 de cuivre, 28 gr. de fer, 32 gr. 50 de zinc, etc., sont capables de s'unir exactement avec 8 gr. d'oxygène et avec 54 gr. d'acide azotique (quantités combinées aux 108 gr. d'argent dans les 170 grammes d'azotate neutre d'argent), pour former des azotates d'argent, de cuivre, de fer, de zinc, etc. Les poids de 108 d'argent, 31,75 de cuivre, 28 de fer, 32,50 de zinc, etc. *s'équivalent* donc vis-à-vis de 8 gr. d'oxygène dans les différents azotates que nous avons employés.

En opérant de la même manière, sur d'autres composés de ces métaux, on trouverait que, dans tous les cas, lorsque le cuivre se substitue à l'argent, c'est toujours dans le rapport $\frac{31,75}{108}$, le zinc à l'argent dans le rapport $\frac{32,5}{108}$, etc.

Les nombres qui expriment ces rapports sont appelés *nombres proportionnels*.

Pour obtenir les nombres désignés sous le nom d'*équivalents*, en partant de ces rapports, il suffit de se donner arbitrairement la valeur de l'équivalent d'un corps simple.

On a pris d'abord l'équivalent de l'oxygène = 100, mais cette convention avait l'inconvénient de conduire à des nombres très élevés pour les équivalents de certains corps simples. Aujourd'hui on a adopté 1 pour l'équivalent de l'hydrogène. Il en résulte que les équivalents, dans ce second système, sont 12,5

fois plus petits que dans le premier, car 12,5 est l'équivalent de l'hydrogène par rapport à 100 d'oxygène.

Les premières déterminations exactes des équivalents sont dues à Berzélius. Ayant reconnu que les poids atomiques publiés en 1807 par Dalton n'étaient pas très exacts, il consacra une grande partie de sa longue carrière scientifique à la détermination des équivalents des différents corps, et publia, en 1817, une *table des poids atomiques des différents corps simples et composés offrant de l'importance pour l'étude de la chimie minérale*, contenant les poids atomiques pour environ 2000 corps simples et composés, déduits de ses propres expériences.

Berzélius employait surtout les méthodes suivantes.

1° Oxydation d'un poids rigoureusement déterminé d'un métal. On a donc ainsi, par synthèse, la composition de l'oxyde.

2° Réduction d'un oxyde par un courant d'hydrogène. Cette méthode donne, par analyse, la composition de l'oxyde.

3° Analyse d'un sel, lorsqu'on est dans l'impossibilité de réduire l'oxyde ou de se procurer le métal dans un état de pureté satisfaisante.

Depuis Berzélius un grand nombre de chimistes se sont occupés de la détermination des équivalents. Marignac, Dumas, Erdmann et Marchand, Pelouze, Stas perfectionnèrent successivement les méthodes de Berzélius, et atteignirent un plus grand degré de précision.

Le tableau suivant donnent les principales déterminations effectuées en vue de la recherche des équivalents, les nombres actuellement adoptés et le nom des expérimentateurs.

DÉTERMINATION DES ÉQUIVALENTS CHIMIQUES (1)

NOMS des corps simples	MÉTHODES employées pour la détermination des équivalents.	Expérimentateurs	Équivalents trouvés	Équivalents généralement adoptés	Poids atomiques
Aluminium Al.	Analyse de l'alun	Berzélius	13,68	13,75	27,5
	Décomposition du chlorure d'aluminium par l'azotate d'argent.	Dumas	13,744		
Antimoine Sb.	Décomposition du sulfure d'antimoine par l'hydrogène	Schneider	120,3	122	122
	Décomposition du chlorure d'antimoine par l'azotate d'argent	Dumas	122		
	Id.	Cooke	122		
	Id.	Kessler	122,3		
Argent Ag.	Analyse du chlorure d'argent	Marignac	107,93	108	108
	Décomposition de l'azotate d'argent par le chlorure de potassium				
	Analyse du chlorate d'argent				
	Analyse de l'oxalate et de l'acétate d'argent	Maumené	108,105		
	Transformation de l'argent en chlorure				
	Précipitation de l'azotate d'argent par l'acide chlorhydrique	Stas	107,943		
Arsenic As.	Analyse de l'acide arsénieux	Berzélius	75,9	75	75
	Décomposition du chlorure d'arsenic par l'azotate d'argent	Pelouze	75		
	Id.	Dumas	74,95		
Azote Az.	Analyse de l'azotate de plomb	Svanberg	13,95	14	14
	Synthèse de l'azotate d'argent				
	Décomposition du chlorhydrate d'ammoniaque par un sel d'argent	Marignac	14,02		
	Décomposition de l'azotate d'argent par le chlorure de potassium				
	Mêmes méthodes que les précédentes	Stas	14,04		
Baryum Ba.	Décomposition du chlorure de baryum par l'azotate d'argent	Pelouze	68,64	68,5	137
	Id.	Marignac	68,54		
	Id.	Dumas	68,5		
	Décomposition du chlorure de baryum par l'acide sulfurique	Struve	68,13		
Bismuth Bi.	Oxydation du métal par l'acide azotique	Logerhjelm	212,86	210	210
	Id.	Schneider	208		
	Décomposition du chlorure de bismuth par l'azotate d'argent	Dumas	210		

(1) *Encyclopédie chimique* de Frémy. Tome II.

NOMS des corps simples	MÉTHODES employées pour la détermination des équivalents.	Expérimentateurs	Équivalents trouvés	Équivalents généralement adoptés	Poids atomiques
Bore Bo.	Combustion du bore dans l'oxygène	Gay-Lussac et Thénard	10,89	11	11
	Décomposition du chlorure de bore par l'azotate d'argent	H.Ste-Claire Deville et Wöhler	11,04		
Brome Br.	Transformation du bromure d'argent en chlorure	Berzélius	78,26	80	80
	Id.	Dumas	80,02		
	Synthèse du bromure d'argent	Marignac	79,95		
	Décomposition de l'azotate d'argent par le bromure de potassium				
	Analyse du bromate de potasse				
	Synthèse du bromure d'argent	Stas	79,95		
	Analyse du bromate d'argent				
Cadmium Cd.	Analyse de l'oxyde	Stromeyer	55,7	56	112
	Décomposition du chlorure par l'azotate d'argent	Dumas	56		
Calcium Ca.	Décomposition du chlorure par l'azotate d'argent	Berzélius	20,16	20	40
	Analyse du carbonate de chaux	Erdmann et Marchand.	20		
	Transformation de la chaux en sulfate	Berzélius	20,13		
	Décomposition du chlorure par l'azotate d'argent	Marignac	20,10		
	Id.	Dumas	20		
Carbone C.	Combustion du carbone dans l'oxygène	Dumas et Stas	6	6	12
	Id.	Erdmann et Marchand.	6		
	Transformation de l'oxyde de carbone en acide carbonique	Stas	6,003		
Cérium Ce.	Décomposition du sulfate de cérium par le chlorure de baryum	Marignac	47,26	46	92
	Analyse du sulfate de cérium	Bunsen	46,1		
	Id.	Wolff	45,66		
Cæsium Cs.	Précipitation du chlorure par l'azotate d'argent	Bunsen et Kirchhoff.	123,35	133	133
	Analyse du chlorure	Johnson et Allen.	133,03		
	Précipitation du chlorure par l'azotate d'argent	Bunsen	133		
Chlore Cl.	Calcination du chlorate de potasse	Marignac	35,456	35,5	35,5
	Décomposition de l'azotate d'argent par le chlorure de potassium				
	Analyse du chlorure d'argent et du chlorate d'argent				
	Réduction du chlorure d'argent par l'hydrogène	Maumené	35,378		
	Décomposition du chlorate de potasse par la chaleur				
	Transformation de l'argent en chlorure	Dumas	35,5		

NOMS des corps simples	MÉTHODES employées pour la détermination des équivalents.	Expérimentateurs	Équivalents trouvés	Équivalents généralement adoptés	Poids atomiques
Chlore Cl.	Transformation de l'argent en chlorure	Laurent	35,5	35,5	35,5
	Id.				
	Précipitation de l'azotate d'argent par l'acide chlorhydrique				
	Décomposition de l'azotate d'argent par le chlorure de potassium	Stas	35,46		
	Décomposition du chlorate d'argent et du chlorate de potasse.				
Chrome Cr.	Analyse de l'acétate de protoxyde de chrome	Peligot	26,28	26,3	52,6
	Décomposition du chromate d'argent par l'acide chlorhydrique.	Berlin	26,3		
Cobalt Co.	Précipitation du chlorure par l'azotate d'argent	Rothoff	29,6	29,5	59
	Id.	Dumas	29,5		
	Hydrogène dégagé par l'acide chlorhydrique sur le métal	Russell	29,35		
Cuivre Cu.	Réduction de l'oxyde par l'hydrogène	Berzélius	31,66	31,75	63,5
	Id.	Erdmann et Marchand.	31,73		
Didyme Di.	Décomposition du sulfate par le chlorure de baryum	Marignac	47,6	48	96
	Analyse du sulfate		48		
	Transformation de l'oxyde en sulfate	Clève	49		
Erbium Er.	Transformation de l'oxyde en sulfate	Bahr et Bunsen	56,3	56,3	112,6
	Id.	Clève et Hœglund	56,85		
Étain Sn.	Transformation du métal en acide stannique	Berzélius	58,32	59	118
	Id.	Mulder	58,06		
	Id.		59,03		
	Décomposition du bichlorure d'étain par l'azotate d'argent	Dumas	59,04		
Fer Fe.	Transformation du métal en oxyde	Berzélius	27,136	28	
	Id.	Svanberg et Norlin	27,998		
	Réduction de l'oxyde par l'hydrogène		28,047		
	Transformation du métal en oxyde	Berzélius	28,025		
	Réduction de l'oxyde par l'hydrogène	Erdmann et Marchand.	28		
	Transformation du métal en oxyde	Maumené	28		
	Décomposition du protochlorure de fer par l'azotate d'argent	Dumas	28		
Fluor Fl.	Transformation du fluorure de calcium en sulfate de chaux	Berzélius	18,85	19	19
	Id.	Louyet	19,99		
	Transformation du fluorure de potassium en sulfate de potasse	Frémy	18,85		
	Id.	Dumas	19		

NOMS des corps simples	MÉTHODES employées pour la détermination des équivalents.	Expérimentateurs	Équivalents trouvés	Équivalents généralement adoptés	Poids atomiques
Gallium Ga.	Calcination de l'alun gallo-ammoniacal	Lecoq de Boisbaudran	35,016	34,935	69,87
	Transformation du métal en oxyde		34,849		
Glucinium Gl.	Analyse du chlorure	Awdejew	4,65	4,65	9,3
	Analyse de l'oxalate double de glucine et d'ammoniaque	Debray	4,61		
Hydrogène H.	Synthèse de l'eau	Berzélius et Dulong		1	1
	Id.	Dumas			
	Id.	Erdmann et Marchand.			
Indium In.	Transformation du métal en oxyde	Reich et Reichter.	37,2	37,8	75,6
	Décomposition par le métal du chloroaurate de soude	Winkler	37,8		
	Transformation du métal en oxyde				
Iode I.	Transformation de l'iodure d'argent en chlorure	Berzélius	126,26	127	127
	Synthèse de l'iodure d'argent	Marignac	126,840		
	Décomposition de l'azotate d'argent par l'iodure de potassium		126,847		
	Transformation de l'iodure d'argent en chlorure	Dumas	127,0		
	Synthèse de l'iodure d'argent et décomposition par la chaleur de l'iodate d'argent	Stas	126,857		
Iridium Ir.	Analyse du chlorure double d'iridium et de potassium	Berzélius	98,57	98,5	107
	Analyse des chloriridiates de potassium et d'ammonium	Seubert	96,01		
Lanthane La.	Précipitation du sulfate par le chlorure de baryum	Marignac	47,0	46,8	93 6
	Décomposition du sulfate par la chaleur	Zschiesche.	45,09		
	Transformation de l'oxyde en sulfate	Clève	46,4		
Lithium Li.	Précipitation du sulfate par le chlorure de baryum	Berzélius	6,6	7	7
	Transformation du carbonate en sulfate	Troost	6,5		
	Décomposition du chlorure par l'azotate d'argent	Mallet	6,85		
Magnésium Mg.	Transformation de l'oxyde en sulfate	Berzélius	12,62	12	24
	Précipitation du sulfate par le chlorure de baryum	Scheerer	12,11		
	Analyse de l'oxalate de magnésie	Svanberg et Nordenfeld.	12,36		
	Analyse du carbonate de magnésie	Marchand et Scheerer.	12,25		
	Décomposition du chlorure par l'azotate d'argent	Dumas	12		

NOMS des corps simples	MÉTHODES employées pour la détermination des équivalents.	Expérimentateurs	Équivalents trouvés	Équivalents généralement adoptés	Poids atomiques
Manganèse Mn.	Décomposition du chlorure par l'azotate d'argent.....	Berzélius ..	27,57	27,5	55
	Id.	Dumas....	27,5		
Mercure Hg.	Analyse de l'oxyde de mercure...	Erdmann et Marchand.	100,05	100	200
	Id.	Millon	100		
Molybdène Mo.	Réduction de l'acide molybdique par l'hydrogène.....	Svanberg et Struve...	47,118	48	47,118
	Décomposition des carbonates alcalins par l'acide molybdique..				
	Réduction de l'acide molybdique par l'hydrogène.....	Dumas.....	48		
	Analyse du chlorure de molybdène.....				
	Réduction de l'acide molybdique par l'hydrogène.....	Debray	48		
	Analyse du molybdate d'argent cristallisé			48	96
	Réduction de l'acide molybdique par l'hydrogène.....	Rammelsberg ...	48,00		
Nickel Ni.	Décomposition du chlorure par l'azotate d'argent.....	Rothoff....	29,56	29,5	59
	Id.	Dumas.....	29,51		
	Hydrogène dégagé par l'acide chlorhydrique et le métal.....	Russel	29,38		
Niobium Nb.	Analyse du chlorure.....	H. Rose....	48,82	47	94
	Décomposition par l'acide sulfurique du fluoxyniobate de potasse.....	Marignac..	47,00		
Or Au.	Décomposition du chlorure par le mercure.....	Berzélius ..	98,33	98,5	197
	Analyse du chlorure double d'or et de potassium.....				
Osmium Os.	Réduction par l'hydrogène du chlorure double d'osmium et de potassium	Berzélius ..	99,395	99,5	199
Oxygène O.	Synthèse de l'eau.....	Berzélius et Dulong...	8,01	8	16
	Id.	Dumas.....	8,00		
	Id.	Erdmann et Marchand.	8		
Palladium Pd.	Analyse du chlorure double de palladium et de potassium.....	Berzélius ..	53,187	53,25	106,5
Phosphore Ph.	Décomposition par le phosphore des sels d'or et d'argent.....	Berzélius ..	31,6	31	31
	Décomposition du chlorure de phosphore par l'azotate d'argent.	Pelouze....	32,02		
	Combustion du phosphore rouge dans l'oxygène.....	Schrœtter..	31		
	Décomposition du chlorure de phosphore par l'azotate d'argent.	Dumas.....	31,01		

NOMS des corps simples	MÉTHODES employées pour la détermination des équivalents.	Expérimentateurs	Équivalents trouvés	Équivalents généralement adoptés	Poids atomiques
Platine Pt.	Analyse du chorure double de platine et de potassium.....	Berzélius..	98,5	98,5	197
Plomb Pb.	Réduction de l'oxyde par l'hydrogène.....	Berzélius..	103,55	103,5	207
	Transformation du métal en sulfate.....				
	Décomposition du chlorure par l'azotate d'argent.....	Dumas.....	103,5		
	Transformation du métal en sulfate.....	Stas.....	103,45		
	Transformation du métal en azotate.....		103,46		
Potassium K.	Calcination du chlorate de potasse.....	Marignac..	39,11	39,1	39,1
	Décomposition du chlorure de potassium par l'azotate d'argent.				
	Mêmes méthodes que ci-dessus..	Maumené..	39,06		
	Décomposition du chlorure de potassium par l'azotate d'argent.	Stas.....	39,13		
Rhodium Rh.	Analyse du chlorure double de rhodium et de potassium.....	Berzélius..	52,15	52,15	104,3
Rubidium Rb.	Décomposition du chlorure par l'azotate d'argent.....	Bunsen et Kirchhoff.	85,36	85,36	85,36
Ruthénium Ru.	Analyse du chlorure double de ruthénium et de potassium....	Claus	52,15	52,15	104,3
Sélénium Se.	Décomposition du chlorure par l'eau.....	Berzélius..	39,67	39,75	79,50
	Transformation du sélénium en acide sélénique.....	Mitscherlich.	39,67		
	Oxydation du sélénium par l'acide azotique.....				
	Réduction de l'acide sélénieux par l'acide sulfureux.....	Sace.....	39,33		
	Analyse du sélénite de baryte....		39,31		
	Synthèse du chlorure de sélénium.	Dumas.....	39,75		
Silicium Si.	Transformation du silicium en silice.....	Berzélius...	14,8	14	28
	Décomposition du chlorure par l'azotate d'argent.....	Dumas.....	14		
Sodium Na.	Décomposition du chlorure par l'azotate d'argent.....	Pelouze....	22,97	23	23
	Id.	Dumas.....	23,01		
	Id.	Stas.....	23,05		
Soufre S.	Analyse de l'acide sulfurique....	Berzélius..	16,06	16	32
	Analyse du cinabre.....	Erdmann et Marchand.	16		
	Réduction du sulfate d'argent par l'hydrogène.....	Struve.....	16		
	Transformation de l'argent en sulfure.....	Dumas.....	16,005		
	Id.				
	Réduction du sulfate d'argent par l'hydrogène.....	Stas.....	16,037		

NOMS des corps simples	MÉTHODES employées pour la détermination des équivalents.	Expérimentateurs	Équivalents trouvés	Équivalents généralement adoptés	Poids atomiques
Strontium Sr.	Décomposition du chlorure par l'azotate d'argent	Stromeyer.	43,71	43,75	87,5
	Id.	Pelouze....	43,84		
	Id.	Dumas.....	43,75		
	Id.	Marignac..	43,75		
Tantale Ta.	Transformation du sulfure en acide tantalique (Ta^2O^5)	Berzélius..	92,22	91	182
	Analyse du chlorure de tantale (Acide tantalique = TaO^3)	H. Rose....	68,8		
	Analyse des fluotantalates de potasse et d'ammoniaque (Acide tantalique = Ta^2O^5)	Marignac..	91,21		
Tellure Te.	Transformation du tellure en acide tellureux	Berzélius..	64,14	64	128
	Analyse du bromure double de tellure et de potassium	Hauer.....	64		
	Mêmes méthodes que ci-dessus..	Wills.....	63,62		
Thallium Tl.	Décomposition du sulfate par l'azotate de baryte	Lamy.....	204,3	204	204
	Décomposition du chlorure par l'azotate d'argent		204,0		
	Analyse de l'iodure de thallium..	Werther...	203,5		
	Décomposition de l'iodure de thallium par le zinc		204,4		
	Transformation du métal en azotate	Crookes....	204,008		
Therbium Tr.	Analyses du sulfate, du formiate et de l'acétate. Therbine = TrO.	Delafontaine	40,04	49,5	99
	Transformation de l'oxyde en sulfate. Therbine = TrO	Marignac..	49,5		
Thorium Th.	Analyse du sulfate de thorine et du sulfate double de thorine et de potasse..	Berzélius..	119	117	234
	Id.	Chydenius.	118,32		
	Analyse du sulfate. Thorine = ThO^2	Delafontaine	115,72		
	Id.	Clève.....	116,90		
	Analyse de l'oxalate		116,98		
Titane Ti.	Analyse du chlorure de titane ...	H. Rose....	24,29	25	50
	Id.	I. Pierre...	25,18		
	Id.	Demoly....	28		
Tungstène Tu ou W.	Réduction de l'acide tungstique par l'hydrogène	Schneider..	92,06	92	184
	Id.	Dumas.....	92		
	Analyse du tungstate de protoxyde de fer	Zettnow...	92,038		
	Analyse du tungstate d'argent...		91,924		
Uranium U.	Analyse du chlorure	Péligot....	60	60	120
	Analyse de l'oxalate d'urane	Ebelmen...	59,43		
	Analyse de l'acétate double d'urane et de soude	Wertheim.	59,71		
	Analyse de l'oxalate et de l'acétate d'urane	Peligot....	60		

NOMS des corps simples	MÉTHODES employées pour la détermination des équivalents.	Expérimentateurs	Équivalents trouvés	Équivalents généralement adoptés	Poids atomiques
Vanadium Va.	Réduction de l'acide vanadique (VaO^3) par l'hydrogène.....	Berzélius...	68,47	51,4	102,8
	Réduction de l'acide vanadique (Va^2O^3) par l'hydrogène.....	Roscoe.....	51,57		
Zinc. Zn.	Oxydation du métal.....	Gay-Lussac	32,26	52,5	65
	Id.	Jacquelain.	33,12		
	Analyse de l'oxalate de zinc.....	Favre.....	32,99		
	Oxydation du métal.....	Erdmann..	32,53		
Zirconium Zr.	Transformation de l'oxyde en sulfate (Zircone = Zr^2O^3).....	Berzélius..	33,51	45	90
	Transformation de l'oxyde en sulfate (Zircone = ZrO^3).....	Marignac..	45		
Yttrium Yt.	Analyse du sulfate.....	Popp.....	31	30,85	61,7
	Id.	Delafontaine	32		
	Id.	Bahr et Bunsen.....	30,85		

Equivalents en volumes. — Si, au lieu de peser les divers équivalents qui se combinent avec le même poids de l'un d'eux, ce qui donne les équivalents en poids, on mesure le volume des divers éléments qui se combine avec le même volume de l'un d'eux dans les mêmes circonstances de température et de pression, on obtient les *équivalents en volumes.*

On trouve ainsi que le volume occupé par :

8 gr. d'oxygène est de	5 lit. 55.
16 gr. de soufre —	5 lit. 55.
1 gr. d'hydrogène —	11 lit. 1.
14 gr. d'azote —	11 lit. 1.
9 gr. de vapeur d'eau	11 lit. 1.
17 gr. d'ammoniaque	22 lit. 2,

etc.

En prenant comme unité de volume, le volume occupé par 8 gr. d'oxygène, les volumes des équivalents en poids des gaz ou des vapeurs seront représentés par les nombres 1 et 2 pour les corps simples, et par 2 et 4 pour les corps composés ; c'est là une conséquence de la loi de Gay-Lussac. Ainsi l'équivalent en volume de l'hydrogène sera $\frac{11,10}{5,55} = 2$, celui de l'oxygène étant pris pour unité.

On peut déterminer l'équivalent en volume d'un corps simple, lorsqu'on connaît son équivalent en poids et sa densité à l'état gazeux.

Soient, en effet, e l'équivalent en poids d'un corps simple, v son équivalent en volume, d sa densité et e', d', v' l'équivalent en poids, la densité et l'équivalent en volume d'un autre gaz.

Le rapport des équivalents en poids est égal au poids des équivalents en volumes, ou :

$$\frac{e}{e'} = \frac{v \times d \times a''}{v' \times d' \times a'}$$

a représentant le poids d'un litre d'air.

Pour l'hydrogène, $e' = 1, v' = 2, d' = 0{,}0693$; pour un autre gaz quelconque, on aura donc :

$$\frac{e}{1} = \frac{v \times d}{2 \times 0{,}0693} \qquad \text{d'où } v = \frac{e\,(2 \times 0{,}0693)}{d}$$

On devra toujours obtenir ainsi pour v une valeur simple.

On peut, au moyen de cette formule, calculer la *densité théorique* d'un gaz, lorsqu'on connaît son équivalent en poids et son équivalent en volume. En effet, on a:

$$d = 2 \times 0.0693 \times \frac{e}{v}$$

La densité, ainsi calculée, est ordinairement peu différente de la densité déterminée par expérience.

La densité théorique d'un gaz étant une fonction simple de celle de l'hydrogène prise pour unité, il suffit de remplacer dans la formule précédente, 0,0693 par 1 ; il vient :

$$d = \frac{2}{v} \times e$$

La densité par rapport à l'hydrogène est donc égale à l'équivalent en poids multiplié par $\frac{2}{v}$.

Poids atomiques. — En admettant les hypothèses d'Avogadro et d'Ampère, savoir que les volumes égaux des gaz simples renferment le même nombre d'atomes, et que les volumes égaux des gaz composés contiennent le même nombre de molécules, les densités des corps gazeux seront proportionnelles au poids des atomes ou des molécules.

Si 1 représente le poids de 1 volume ou de 1 atome d'hydrogène, les poids des gaz simples, sous le même volume, seront les poids atomiques.

$$\frac{P}{1} = \frac{d}{d'}, \qquad \text{d'où } P = d \times \frac{1}{d'} = d \times \frac{1}{0{,}0693}$$

Si, dans cette formule, nous remplaçons d par la valeur que nous avons trouvée précédemment, il vient :

$$P = 2 \times 0{,}0693 \times \frac{e}{v} \times \frac{1}{0.0693} \quad \text{ou} \quad P = \frac{2e}{v}$$

Par conséquent, tous les corps simples dont l'équivalent en volume est égal à 1 auront un *poids atomique* double de leur équivalent en poids.

Les corps simples suivants ont leur équivalent et leur poids atomique représentés par le même nombre :

Hydrogène	Phosphore	Cœsium	Erbium
Chlore	Arsenic	Sodium	Yttrium
Brome	Antimoine	Lithium	Argent
Iode	Bore	Thallium	Or.
Fluor	Potassium	Vanadium	
Azote	Rubidium	Bismuth	

Pour les autres corps, le poids atomique est double de l'équivalent.

Le *poids moléculaire* d'un corps simple est le double de son poids atomique ; c'est le poids du gaz sous un volume double de celui qu'occupe un poids d'hydrogène égal à 1. On l'obtiendra en multipliant sa densité de vapeur, prise par rapport à l'air, par $\frac{2}{0.0693} = 28{,}8$.

La même définition convient également au poids moléculaire d'un corps composé.

C'est Dalton qui a créé le mot de poids atomique ; pour assigner les valeurs de ces poids atomiques, il les rapportait à l'hydrogène, et choisissait, comme tel, le poids du corps simple qui s'unissait à 1 gr. d'hydrogène pour former la combinaison la plus stable. Il trouva ainsi 8 pour l'oxygène, 6 pour le carbone, 4,66 pour l'azote, etc. Davy rejeta l'hypothèse des atomes énoncée par Dalton, et considéra les nombres donnés par ce dernier comme représentant simplement les proportions suivant lesquelles les corps se combinent ou peuvent se remplacer mutuellement.

Berzélius, en se fondant sur les lois de Gay-Lussac, modifia les poids atomiques de Dalton. Il admit que l'eau renfermait deux atomes d'hydrogène pour un d'oxygène, et établit ainsi la distinction entre les poids atomiques et les équivalents. Il supposa que les atomes de certains corps, tels que l'oxygène, le soufre, pouvaient entrer en combinaison directement, tandis que les atomes de l'hydrogène, de l'azote, ne pouvaient se combiner que par groupes de deux. Il fut ainsi conduit à doubler la formule de l'acide chlorhydrique, de l'ammoniaque, etc. Les formules de Berzélius correspondent tantôt à 2 volumes, tantôt à 4 volumes de vapeur :

4 vol.	2 vol.
H^2Cl	H^2O
H^2Br^2	H^2S
H^6Az^2	Cl^2O
H^6Ph^2	CO^2

Gmelin fit remarquer que la notion de l'atome double n'avait pas de raison d'être, et donna le nom d'atome à l'atome double ; il revint ainsi aux formules en équivalents, représentant l'eau par HO (H = 1, O = 8).

« Il faut arriver à Gerhardt, dit M. Hanriot, pour voir sortir de l'oubli la loi d'Avogadro, qui servit de base à son système de notation. En admettant ce

principe que les molécules de tous les corps gazeux occupent 2 volumes, si un atome d'hydrogène en occupe 1 ; Gerhardt fit remarquer que, dans les formules de tous les composés organiques, les atomes de carbone et d'oxygène entrent avec des équivalents pairs ; de même, dans toutes les réactions où il y a mise en liberté d'eau ou d'acide carbonique, c'est toujours H^2O^2 ou C^2O^4 qui s'éliminent. Retournant alors le raisonnement de Gmelin, contre la théorie que celui-ci avait proposée, il conclut que, si l'oxygène ou le carbone existent toujours par multiples de O^2 ou de C^2, c'est que les nombres admis pour C et pour O sont moitié trop faibles ; il proposa ainsi de doubler les poids atomiques d'un certain nombre de corps, et, comparant tous les protoxydes à l'eau, il écrivit l'oxyde de calcium Ca^2O, l'oxyde de zinc Zn^2O.

« Etendant ensuite ces notions aux corps simples eux-mêmes, Gerhardt considéra les molécules des corps simples comme formées de deux atomes, hypothèse déjà admise par Avogadro en 1811, reprise et développée en 1833 par Gaudin, qui avait déjà émis l'idée que la molécule de mercure n'était formée que d'un seul atome. Si Gerhardt eût connu ce mémoire, il n'eût pas fondé sur la densité de vapeur du mercure sa comparaison entre l'oxyde mercurique et l'eau.

« En 1849, M. Regnault, s'appuyant sur la loi de Dulong et Petit, fit remarquer qu'un certain nombre de ces métaux conduisaient à des nombres moitié de ceux qu'indiquait la théorie, et M. Cannizzaro, s'appuyant sur les belles découvertes de M. Wurtz, relatives aux radicaux diatomiques, admit de même la diatomicité d'un certain nombre de métaux, dont il proposa, en conséquence, de doubler le poids atomique. C'est ainsi que fut fondé le système des poids atomiques (*Hypothèses actuelles sur la constitution de la matière*).

NOTE A.

EXTRAIT D'UN MÉMOIRE DE GAUDIN INTITULÉ :

Recherches sur la structure intime des corps inorganiques définis, et considérations générales sur le rôle que jouent leurs dernières particules dans les principaux phénomènes de la nature, tels que la conductibilité de l'électricité et de la chaleur, le magnétisme, la réfraction (simple ou double) et la polarisation de la lumière.

La première partie de ce mémoire a seule été publiée. Elle est intitulée : *Nouvelle manière d'envisager les corps gazeux, avec son application à la détermination du poids relatif des atomes* (Annales de chimie, 1833).

« Pour éviter autant que possible la répétition et rendre le langage plus précis, il importe de définir les termes dont nous allons nous servir et d'en admettre de nouveaux.

« Nous établirons donc une distinction bien tranchée entre les mots *atomes* et *molécules*, et cela avec d'autant plus de raison que, si jusqu'à ce jour on n'est pas parvenu aux mêmes conclusions que moi, c'est uniquement faute d'avoir établi cette distinction.

« Un *atome* sera pour nous un petit corps sphéroïde homogène, ou point matériel essentiellement indivisible, tandis qu'une molécule sera un groupe *isolé* d'atomes, en nombre quelconque et de nature quelconque.

« Afin d'écarter les périphrases, et au lieu de dire : une molécule composée d'un, de deux, de trois, de quatre, de cinq, de plusieurs atomes, etc., nous ferons suivre le subs-

tantif molécule de l'adjectif monoatomique, biatomique, triatomique, tétratomique, pentatomique, polyatomique, etc.....

« Comme conséquence de la loi de Gay-Lussac, nous poserons en principe, avec M. Ampère, que dans tous les corps gazeux à la même pression et à la même température, les molécules sont sensiblement à la même distance ; remarquons bien que je dis sensiblement, et que j'admets, avec M. Berzélius, une certaine déviation qui ne permet pas d'obtenir immédiatement le vrai poids atomique relatif, pour les autres corps que les gaz permanents et leurs composés, avec quelle précision que la densité de vapeur ait été prise, déviation qui néanmoins peut influer tout au plus sur les dernières décimales, sans jamais pouvoir atteindre les chiffres les plus significatifs.....

« Une molécule de gaz hydrogène, en se combinant avec une molécule de chlore, donne deux molécules de gaz hydrochlorique ; pour que la combinaison se fasse et que les molécules composées observent la même distance que celles des gaz composants (fig. 1) il *faut* et il suffit que chaque molécule composante se divise en deux ;

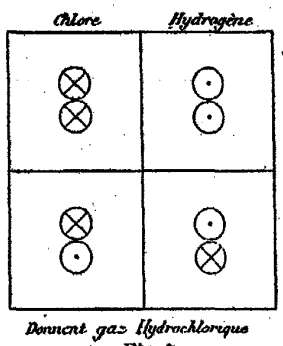


Fig. 1

jusqu'à ce qu'on prouve que ces moitiés de molécules se divisent ultérieurement ; nous les tiendrons pour atomes ; donc les gaz hydrogène, chlore et hydrochlorique sont biatomiques *au moins*.

« Une molécule de gaz oxygène, se combinant à deux molécules de gaz hydrogène, donne deux molécules de vapeur d'eau ; or pour que les molécules de vapeur formée conservent entre elles la même distance que celles des gaz composants, il *faut* et il

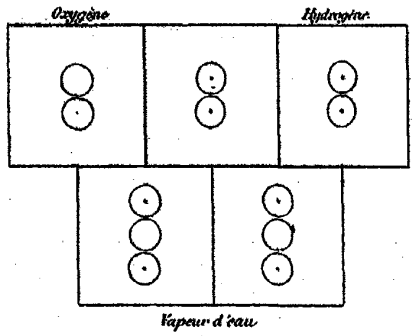


Fig. 2

suffit (fig. 2) que la molécule d'oxygène se partage en deux, et que chaque moitié

vienne s'unir à une molécule biatomique d'oxygène; donc le gaz oxygène est biatomique, et la vapeur d'eau triatomique.

« Trois molécules de gaz hydrogène, en se combinant à une molécule de gaz azote, donneraient deux molécules de gaz ammoniac ; pour que cela eut lieu sans déranger la loi, il *faudrait* et il suffit (fig. 3) que l'une des molécules d'hydrogène et celle du gaz azote se coupassent en deux, et que partie de ces moitiés vint s'unir à une molécule biatomique d'hydrogène ; donc le gaz azote est biatomique, et le gaz ammoniac tétratomique.

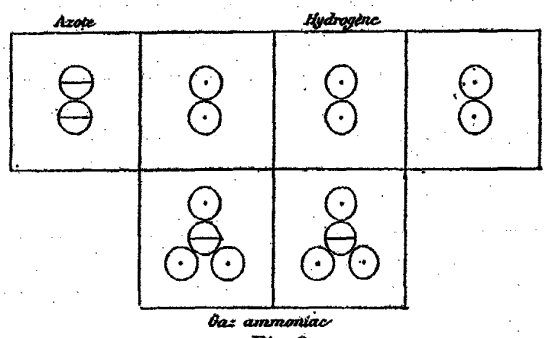


Fig. 3

« En comparant la densité des vapeurs de brome et d'iode à celle des gaz hydrobromique et hydriodique, on reconnaît que ces vapeurs se combinent avec le gaz hydrogène, absolument comme le chlore ; donc enfin les gaz chlore, hydrogène, oxygène et azote, les vapeurs de brome et d'iode sont biatomiques ; et puisque leur poids atomique relatif ne peut manquer d'être dans le même rapport que leur poids biatomique relatif, il s'ensuit que le poids atomique des corps simples désignés ci-dessus est proportionnel à la densité de leur gaz ou vapeur ; donc en prenant l'oxygène pour 100, ou mieux encore pour unité, on a :

Hydrogène. . . .	0,062398
Azote	0,88518
Oxygène	1,00000
Chlore	2.21320
Brome	4,89153
Iode	7,89750

poids anatomiques admis généralement.

« La densité de vapeur du mercure, rapporté au gaz oxygène, est de 6,321, comme nous l'avons déjà vu ; nous comparons ici une molécule de mercure à une molécule *biatomique* d'oxygène ; il s'ensuit que le poids de la molécule de mercure, rapporté à l'atome d'oxygène, serait le double de ce nombre = 12,642 ; or c'est sensiblement le poids de son atome, car aucun chimiste n'a jamais admis un nombre moitié moindre ; donc la vapeur de mercure est monoatomique, donc ses particules sont des atomes.

« Un volume d'acide carbonique renferme un volume d'oxygène ; par suite, une molécule d'acide carbonique renferme deux atomes d'oxygène ; personne n'admettant dans ce corps ni plus ni moins de deux atomes d'oxygène pour un atome de carbone, on est forcé de conclure que le poids atomique du carbone est à celui de l'oxygène, comme le poids du carbone contenu est à la moitié de l'oxygène contenu ; soit $76{,}438 : \frac{200{,}00}{2} = 0{,}76438$, l'oxygène étant 1. »

CHAPITRE VI

HYPOTHÈSES SUR LES MODES DE COMBINAISON DES CORPS. — DE L'ATOMICITÉ. — ALLOTROPIE. — ISOMÉRIE. — POLARISATION ROTATOIRE. — DISSYMÉTRIE MOLÉCULAIRE.

HYPOTHÈSES SUR LE MODE DE COMBINAISON DES CORPS

Lavoisier admet que lorsqu'un acide se combine à une base, les deux corps se juxtaposent dans la combinaison, en conservant leur premier groupement moléculaire. Ainsi, la combinaison de l'acide carbonique avec la chaux CaO donne un composé, le carbonate de chaux, qui a pour formule $CaO.CO^2$. « Un sel, disait Lavoisier, est un composé formé par l'union d'un oxyde et d'un acide. »

D'après Lavoisier, les réactions d'une base anhydre sur un acide hydraté, ou celle d'un acide anhydre sur une base hydratée doivent s'écrire ainsi :

$$SO^3 . HO + BaO = BaO . SO^3 + HO$$
$$Si\,O^2 + KO . HO = KO . Si\,O^2 + HO.$$

Lavoisier considère donc les bases et les acides comme conservant leur constitution première lorsqu'ils entrent en combinaison pour former des sels, seulement l'eau de constitution de l'acide ou de la base se trouve chassée par la combinaison de l'acide avec la base.

Cette manière d'envisager la constitution des sels porte le nom de *système dualistique*. A ce système, on oppose depuis quelque temps le *système unitaire*, qui a été surtout formulé par Gerhardt.

En 1815, Davy fit paraître un mémoire sur l'acide iodique, où il émit l'opinion que les propriétés acides de ce corps étaient en rapport avec l'hydrogène qu'il renferme, en ce sens que cet hydrogène peut être remplacé par un métal. « J'ai voulu, dit-il à la fin de son mémoire, faire ressortir le caractère acide de l'oxiodine combiné avec l'eau (acide iodique hydraté), sans appliquer le nom d'acide au composé solide blanc (acide iodique anhydre). Il n'est pas du tout improbable que l'action de l'hydrogène, dans l'eau combinée, est liée aux propriétés acides de ce composé, car cet acide peut être regardé comme une combinaison triple d'iodine (iode), d'hydrogène et d'oxygène, un oxiode d'hydro-

gène (1), et il est possible que l'hydrogène ait la même part dans le caractère de l'acide que le potassium, le sodium ou les bases métalliques dans les oxiodes; et comme l'hydrogène combiné avec l'iodine forme un acide très puissant, et que cet acide resterait en supposant qu'on enlevât tout l'oxygène à l'acide oxiodique, on peut très bien supposer qu'il doit avoir de l'influence dans la production de l'acidité de la nouvelle substance en dissolution dans l'eau. »

Dans un mémoire sur les hyperoxymuriates (chrorates), lu à la société royale de Londres (4 mai 1815). Davy exprime de nouveau la même idée. « Il est probable, dit-il, que l'acide liquide composé de chlore, d'oxygène et d'eau que M. Gay-Lussac appelle acide chlorique, doit son pouvoir acide à la combinaison de l'hydrogène et qu'il est analogue aux autres hyperoxymuriates, qui sont des composés triples de bases inflammables, de chlore et d'oxygène, dans lesquels la base et le chlore déterminent le caractère du composé. Le muriate de potasse (chlorure de potassium) est un corps parfaitement neutre; et il demeure encore neutre par l'addition de six proportions d'oxygène.

« L'acide muriatique (chlore et hydrogène) est un acide puissant, et en admettant les rapports ci-dessus établis, il ne doit pas perdre ses propriétés acides par l'addition de six proportions d'oxygène. »

La pensée de Davy était la suivante : le chlorate de potasse $KOClO^5$ qui est un sel neutre, donne par l'action de la chaleur du chlorure de potassium, qui est encore un sel neutre, et six équivalents d'oxygène :

$$KO \,.\, ClO^5 = KCl + 6\,O.$$

Par conséquent, cela prouve que dans le chlorate de potasse, il n'existe ni acide chlorique ClO^5, ni potasse KO, mais seulement $KClO^6$. Le chlorate de potasse ne renferme donc pas deux constituants immédiats, mais trois éléments qui sont le potassium, le chlore et l'oxygène.

En 1816, Dulong adopta les idées de Davy, et les développa. Il admit que les oxacides hydratés et les acides organiques possédaient une constitution binaire comme les hydracides, et qu'ils pouvaient être considérés comme les hydrures d'un radical composé. Ainsi, il représente l'acide oxalique C^2O^3HO, par la formule C^2O^4H, c'est-à-dire qu'il regarde cet acide comme de l'hydrure d'acide carbonique. Il fait remarquer, en outre, que l'oxalate d'argent (C^2O^3AgO) se dédouble par la calcination, comme s'il avait pour formule C^2O^4Ag, car il dégage de l'acide carbonique et laisse un résidu d'argent métallique.

Liebig, comme nous le verrons plus loin, adopta également les idées de Davy et de Dulong.

Gerhardt, un peu plus tard, généralisa cette théorie et considéra les sels, non plus comme des composés binaires renfermant d'un côté un radical oxygéné, et de l'autre un métal, mais bien comme un groupement unique d'atomes divers, parmi lesquels un ou plusieurs atomes de métaux sont capables d'être échangés contre d'autres atomes métalliques ou contre de l'hydrogène.

(1) Davy avait proposé le nom d'*oxiodes* pour désigner les composés d'oxygène, d'iode et d'une base.

« Comment ces atomes sont-ils groupés dans la molécule du sel ? Gerhardt n'aborde pas cette question, car il ne croit pas qu'on puisse la résoudre. « On admet, disait-il, que les sels renferment tout formés les éléments d'un acide et ceux d'un oxyde, et on fonde cette opinion sur ce fait que beaucoup de sels se forment par l'union directe d'un acide anhydre avec un oxyde. L'argument est mauvais, car rien ne prouve que le groupement atomique des éléments qui s'unissent persiste après la combinaison ; c'est là une pure hypothèse. »

« D'après Gerhardt, l'arrangement qu'affectent les atomes dans un composé complexe est inaccessible à l'expérience et défie le raisonnement. C'est donc une vaine entreprise que de définir les corps d'après leur constitution ; tout ce qu'on peut tenter, c'est de les classer d'après leurs fonctions et leurs métamorphoses. Pour exprimer ces dernières d'une manière correcte, il suffit de représenter la composition des corps par des formules unitaires, rigoureusement comparables et donnant une idée exacte de la grandeur moléculaire. Le mouvement atomique qui détermine les métamorphoses des corps peut alors s'exprimer par des équations, où interviennent de telles formules. » (Wurtz : *Histoire des doctrines chimiques*).

Gerhardt opposa ainsi à la théorie dualistique la théorie unitaire, dans laquelle les combinaisons, au lieu de se faire par addition, se produisent par substitution.

Dans le système de Lavoisier, la réaction de l'acide sulfurique sur la potasse s'écrit ainsi :

$$SO^3 . HO + KO = KO . SO^3 + HO.$$

Dans le système unitaire, cette même réaction se représente de la manière suivante :

$$SO^4 . H + KO = SO^4 . K + HO.$$

Dans cette dernière théorie, on ne considère plus que l'acide sulfurique vient s'ajouter à la potasse pour former le sulfate de potasse, mais qu'il y a substitution, c'est-à-dire remplacement de l'hydrogène par le potassium.

La conséquence de cette manière d'envisager tous les acides comme des hydracides est que, lorsqu'un acide perd son eau, il perd sa qualité d'acide, et que, par conséquent, il faut le désigner d'une autre façon. C'est ce que fit Gerhardt en appelant *anhydrides* les acides anhydres.

Nous ne saurions mieux faire pour résumer les objections faites à la théorie unitaire que de citer l'opinion de M. Frémy :

« Je me suis toujours élevé, dit ce savant chimiste, contre cette expression d'*anhydride*, parce qu'elle est en opposition avec les faits les mieux constatés de la science. Les chimistes savent, en effet, que les acides qui forment avec les bases des sels bien définis, se combinent très bien avec les bases anhydres, lorsqu'ils ont eux-mêmes perdu leur eau de constitution ; et même plusieurs acides anhydres, tel que l'acide carbonique, ne sont pas connus à l'état d'hydrates. Parmi les nombreux acides qui agissent sur les bases, lors même qu'ils sont anhydres, je citerai : l'acide carbonique, l'acide sulfureux, l'acide sulfurique,

l'acide phosphorique, l'acide silicique, l'acide borique, l'acide stannique, l'acide titanique, l'acide tungstique, l'acide molybdique, etc., etc.

« Il me paraît donc impossible d'accepter ce principe des anhydrides envisagés comme des corps neutres, qui est en quelque sorte la base de la théorie unitaire, et de considérer les acides comme des hydracides qui forment des sels par voie de substitution; puisque, dans un grand nombre de cas, qu'on peut compter par milliers, les sels se produisent par voie directe d'un acide anhydre sur une base anhydre par voie d'addition, et par conséquent sans substitution d'hydrogène.

« Il existe, en outre, une autre considération très importante qui doit, à mon avis, faire rejeter la théorie unitaire qu'on veut opposer à celle de Lavoisier.

« Les unitaires assimilent l'acide sulfurique hydraté SO^4H au sulfate de potasse SO^4K, en faisant ressortir les rapports de constitution qui existent entre ces deux corps.

« Je crois qu'il n'est pas juste d'assimiler un acide à un sel, et de mettre ainsi ces deux sortes de corps dans le même groupe.

« C'est le contraire qu'il faut faire; les chimistes, en s'appuyant sur des considérations théoriques de première importance et aussi sur de nombreuses applications industrielles, doivent faire ressortir les différences essentielles qui séparent les acides des sels, et faire comprendre qu'avec un sel on ne déterminera jamais les réactions que les acides produisent, et cela parce que l'eau n'est pas comparable à une base énergique; en un mot, parce que dans la combinaison d'un acide et d'une base, on constate le *fait capital de la saturation*, ce qui n'arrive pas lorsqu'un acide, comme l'acide sulfurique, est uni à l'eau.

« Toutes les réactions des corps organiques établissent également les différences considérables qui éloignent les acides des bases; l'acide sulfurique modifie la plupart des corps organiques, en les transformant isomériquement, en les deshydratant, en les hydratant ou en les saponifiant; tandis que le sulfate de potasse n'exerce sur les corps organiques aucune action, parce que la combinaison saline, qui n'est en rien comparable à un phénomène d'hydratation, a neutralisé, dans les sels, les propriétés de l'acide et de la base.

« *Ce dédain du phénomène de la saturation d'un acide par une base*, qui est un des faits les plus importants de la chimie et que Lavoisier avait mis en évidence avec tant de raison dans sa théorie, est la plus grande critique que l'on puisse adresser aux partisans de la théorie unitaire appliquée à la constitution des sels.

« En résumé, adoptant de la manière la plus complète les idées et la théorie de Lavoisier, relatives à la constitution des acides hydratés et à la composition des sels, nous admettons :

« Que dans la réaction d'une base anhydre sur un acide hydraté, la base chasse l'eau de l'acide, se met à sa place en saturant l'acide d'une manière plus ou moins complète;

« Que dans la réaction d'un acide anhydre sur une base hydratée, l'acide chasse l'eau de la base et et se met à sa place;

« Que dans la réaction d'un acide anhydre sur une base anhydre, il se produit des sels semblables à ceux qui résultent de l'action mutuelle des bases ou des acides hydratés;

« Que dans les réactions précédentes, il y a juxtaposition des molécules employés, et non substitution. » (*Encyclopédie chimique*. Discours préliminaire).

La notation atomique a adopté les mêmes symboles que la notation en équivalents, seulement, pour le plus grand nombre des éléments, les symboles représentent un poids double de la valeur qu'ils représentent en équivalents. Ainsi S indique 16 de soufre en équivalent, et 32 de soufre en poids atomique. Nous avons donné précédemment les raisons de cette différence, et nous avons indiqué quels sont les corps simples dont l'équivalent est égal au poids atomique.

Les formules des corps composés sont rapportées, d'après la détermination du poids moléculaire, à un même volume :

$$H^2O\ ,\quad HCl\ ,\quad AzH^3\ ,\quad \text{etc.}$$

représentent deux volumes (rapportés à $H^2 = 2$ volumes) d'eau, d'acide chlorhydrique, d'ammoniaque, etc.

Les acides sont représentés par une formule différente de celle employée dans la notation en équivalents: ainsi l'acide sulfurique a pour formule dans la notation en équivalents SO^3HO ; dans la notation atomique, sa formule est SO^4H, parce qu'on ne considère plus cet acide comme une combinaison d'acide anhydre et d'eau.

Gerhardt regardait, comme nous l'avons déjà dit, les acides, les sels et un grand nombre de corps organiques comme constituant des molécules uniques, dans lesquelles certains corps pouvaient être déplacés par voie de substitution, et non par addition. Il envisageait un acide comme un corps hydrogéné, dans lequel l'hydrogène pouvait être remplacé par une quantité équivalente de métal.

Dans cette théorie, l'acide sulfurique étant représenté par SO^4H^2
le sulfate acide potasse aura pour formule SO^4HK
et le sufate neutre de potasse SO^4K^2.

Ces formules sont dites *formules unitaires*.

On peut facilement passer des formules en équivalents aux formules atomiques, au moyen d'une table des poids équivalents et des poids atomiques, en se souvenant des règles suivantes :

1° Chaque fois que la formule ou l'équation renferme seulement des éléments qui ont un même poids atomique et un même équivalent, la formule ou l'équation est la même dans les deux notations.

2° Lorsque les corps composés ou les équivalents renferment des éléments dont le poids atomique est double de l'équivalent, les formules ne sont pas changées, mais les formules atomiques représentent un poids double et un volume double, leur volume étant égal à $H^2 = 2$ volumes ; ainsi :

	En équivalents		En poids atomiques	
	Equivalent en poids	Equivalent en volume	Poids atomique	Volume
CO	14	1	28	2
CO^2	22	1	44	2
SO^2	32	1	64	2
SO^3	40	1	80	2
etc....				

3° Lorsque les corps renferment deux sortes d'éléments, les uns dont les poids atomiques sont identiques avec les équivalents, et les autres dont les poids atomiques sont doubles, deux cas se présentent :

a. — Si l'équivalent du corps composé ne représente qu'un volume de vapeur (H = 1 étant pris pour unité de volume), on double l'exposant des éléments dont les poids atomiques et les équivalents se confondent. Exemple :

	Equivalents	Poids atomiques
Eau.....	HO	H^2O
Protoxyde d'azote.....	AzO	Az^2O
Acide sulfurique.....	$SO^4.H$ ($SO^3.HO$)	$SO^4.H^2$

b. — Si la formule en équivalents correspond à deux volumes de vapeur (H=1 étant pris pour unité de volume), on dédouble l'exposant des éléments dont le poids atomique est double de l'équivalent. Exemple :

	Equivalents	Poids atomiques
Bioxyde d'azote.....	AzO^2	AzO
Acide azotique.....	$AzO^5.HO$ ($AzO^6.H$)	$AzO^3.H$
Gaz des marais.....	C^2H^4	CH^4.

etc....

DE L'ATOMICITÉ

Berzélius, en 1811, énonça la loi suivante :

Dans les sels, il existe toujours un rapport simple et constant entre l'oxygène de l'oxyde et l'oxygène de l'acide.

Ainsi un acide, l'acide azotique par exemple, en se combinant à des bases renfermant des quantités d'oxygène différentes, telles que la potasse KO et le peroxyde de fer Fe^2O^3, donne des azotates neutres qui ne contiennent pas le même nombre d'équivalents d'acides. L'azotate neutre de potasse a pour formule $KO.AzO^5$, tandis que l'azotate de peroxyde de fer a pour formule $Fe^2O^3(AzO^5)^3$. Par conséquent la potasse ne prenant qu'un seul équivalent d'acide pour former un sel neutre, on peut la considérer comme une base *monacide* ; le peroxyde de fer, au contraire, exigeant pour être entièrement saturé, trois équivalents d'acide, est une base triacide. Ainsi donc, les sels neutres, formés par différentes bases, ne renferment pas toujours le même nombre d'équivalents d'acide ; les bases ont, par conséquent, des capacités de saturation variables ; elles peuvent être *monacides* ou *polyacides*.

Cette loi de Berzélius a établi la polyatomicité des bases.

Graham, en 1835, publia un mémoire célèbre sur la polyatomicité de l'acide phosphorique.

Avant la découverte du célèbre chimiste anglais, on croyait qu'un sel neutre contenant un protoxyde renfermait toujours un équivalent d'acide uni à un équivalent de base. Il démontra que, contrairement à l'opinion répandue à cette épo-

que, les sels fournis par l'acide phosphorique ne sont neutres qu'à condition que 1 équivalent de cet acide soit combiné à 3 équivalents de base; c'est-à-dire qu'ils ont pour formule générale $Ph O^5.3MO$.

Il considéra alors l'acide phosphorique isolé comme un acide triatomique, ayant pour formule $PhO^5.3HO$, l'eau jouant dans ce cas, le rôle de base.

Il démontra que cette idée toute nouvelle était parfaitement exacte, en constatant, non seulement que le phosphate de soude $PhO^5.2NaO.25\,HO$ n'abandonne à 100° que 24 équivalents d'eau, tandis que le 25e équivalent, qui joue le rôle de base, n'est expulsé qu'à une température plus élevée, mais encore qu'il peut être remplacé par un équivalent de base: par l'oxyde d'argent, par exemple.

Il détermina ensuite les formules générales des phosphates dans lesquels l'acide phosphorique est saturé soit par une même base, soit par une base et de l'eau, soit par des bases différentes, et constata que, dans tous les cas, la formule de ces sels est $PhO^5.3MO$, l'eau pouvant remplacer 1 ou 2 équivalents de base. L'acide phosphorique est donc *triatomique*.

Si on soumet, ainsi que l'a fait Graham, l'acide phosphorique $PhO^5.3HO$ à la calcination, on lui enlève un équivalent d'eau et on le change en un nouvel acide $PhO^5.2HO$, auquel on a donné le nom d'acide pyrophosphorique. Cet acide n'est plus triatomique, mais seulement *diatomique*, c'est-à-dire qu'il exige, pour former des sels neutres, deux équivalents de base, de même nature ou de nature différente, l'eau pouvant y remplacer le chiffre un, équivalent de base. Les pyrophosphates ont pour formule générale $PhO^5,2MO$.

L'acide phosphorique $PhO^5.3HO$ chauffé au rouge abandonne 2 équivalents d'eau, et se transforme en un nouvel acide $PhO^5.HO$, désigné sous le nom d'acide métaphosphorique; cet acide diffère par ses propriétés des deux précédents et n'exige, pour être saturé, que 1 équivalent de base; il est donc *monoatomique*. Ainsi les acides, comme les bases, peuvent être *monoatomiques* ou *polyatomiques*.

M. Frémy, en 1837, étendit à la Chimie organique les principes découverts par Graham, en étudiant l'action de la chaleur sur l'acide tartrique et sur l'acide paratartrique. Il montra, en effet, que ces deux acides, dont la formule est $C^8H^4O^{10}.2HO$, peuvent perdre sous l'influence de la chaleur, d'abord un demi-équivalent d'eau, puis un équivalent, et, en dernier lieu, leurs deux équivalents d'eau pour se transformer en acides anhydres. Par leur deshydratation, ces acides produisent, comme l'acide phosphorique, des acides dont l'atomicité est variable et représentée par la quantité d'eau qu'ils renferment.

En 1838, Liebig, qui venait de faire l'étude de plusieurs acides organiques, fut amené à développer une théorie des acides polybasiques.

Il montra qu'il existait plusieurs acides organiques qui, à l'exemple de l'acide phosphorique, pouvaient prendre 1, 2, et souvent 3 équivalents de bases. En même temps, Liébig discutait les questions suivantes :

Les oxacides sont-ils des combinaisons de l'acide anhydre avec de l'eau; et les sels, des combinaisons de l'acide anhydre avec un oxyde ? Ou bien, est-il plus exact de représenter tous les acides et tous les sels, comme des combinaisons

d'hydrogène ou d'un métal, avec un élément ou un groupe d'éléments ? Cette dernière manière de voir, qui avait déjà été soutenue par Davy et par Dulong, renversait la théorie de Berzélius, d'après laquelle ces composés étaient divisés en hydracides et oxacides, sels haloïdes et sels amphides.

« L'acide sulfurique hydraté, disait Liebig, est une combinaison d'acide sulfurique et d'eau, susceptible d'être remplacée par des équivalents d'oxyde métallique. La potasse y est-elle substituée ? Nous avons du sulfate de potasse exprimé par la formule $SO^3 + KO$.

« Si nous étendons à l'acide sulfurique l'hypothèse de Davy, l'acide sulfurique hydraté est un hydracide. Il devient une combinaison analogue à l'acide hydrosulfurique, seulement le radical, au lieu d'être du soufre, est une combinaison de soufre et d'oxygène :

$$S + H^2$$
$$SO^3 + H^2$$

« Dans cet acide l'hydrogène est remplacé par des métaux, le sulfate de potasse est $SO^3 + K$. »

Pour sa part, Liebig pensait que l'idée de faire des acides tout simplement des sels d'hydrogène s'appliquait plus spécialement aux composés organiques.

Wurtz, enfin, montra, dans une série de travaux remarquables, que les atomes des corps simples ne sont pas tous semblables, en ce qui concerne leur capacité de combinaisons, et que, sous ce rapport, ils ressemblent aux acides, aux bases et aux corps organiques.

Par conséquent, il y a des dégrés dans la capacité de combinaison des atomes, comme il y en a dans celle des corps composés ; c'est ce qu'il désigna sous le nom de *atomicité des éléments*. Ainsi tel métal ne peut s'unir qu'à un atome de chlore, tandis que d'autres métaux pourront se combiner à deux, trois, quatre atomes de chlore.

M. Kekulé admet que, dans certains cas, l'atomicité d'un élément peut être modifiée par la combinaison de cet élément avec lui-même ; une partie de l'atomicité se trouve ainsi neutralisée ou dissimulée par la réunion de deux atomes du même élément ; c'est ce qui arrive souvent pour le carbone.

Pour déterminer l'atomicité d'un élément, on l'engage dans une combinaison avec un autre élément monoatomique, tel que l'hydrogène ou le chlore. Son atomicité est déterminée alors par le nombre d'éléments monoatomiques qui se combinent avec lui.

Un élément est dit *mono*, *bi*, *triatomique*, etc., selon qu'il peut remplacer 1, 2, 3, etc., atomes, ou se combiner à 1, 2, 3, etc. atomes d'hydrogène ou d'un autre corps monoatomique.

Les corps simples ont été classés suivant leur atomicité dans les groupes suivants :

Corps monoatomiques.

Chlore	Argent	Rubidium
Brome	Lithium	Cœsium.
Iode	Sodium	
Fluor	Potassium	

Corps diatomiques.

Oxygène	Lanthane	Zinc
Soufre	Didyme	Cadmium
Sélénium	Yttrium	Cuivre
Tellure	Erbium	Mercure.
Calcium	Strontium	
Baryum	Magnésium	
Cérium		

Corps triatomiques.

Bore	Thallium
Or	Indium

Corps tétratomiques.

Carbone	Etain	Manganèse	Nickel
Silicium	Thorium	Fer	Plomb
Zirconium	Aluminium	Chrome	Platine
Titane	Glucinium	Cobalt	Palladium.

Corps pentatomiques.

Azote	Arsenic	Bismuth	Tantale	Vanadium
Phosphore	Antimoine	Uranium	Niobium.	

Corps hexatomiques.

Molybdène	Iridium	Rhodium
Tungstène	Osmium	Ruthénium.

« On peut faire et on a fait, dit M. Frémy, (que nous nous plaisons à citer dans ces questions de philosophie chimique) à la théorie de l'atomicité des éléments bien des objections, en lui reprochant surtout son côté conjectural; mais il serait bien injuste de ne pas reconnaître que cette théorie permet d'expliquer un grand nombre de faits obscurs et qu'elle a été la cause de découvertes très importantes ; elle a rendu compte de certains phénomènes inexpliqués, elle a permis d'en prévoir d'autres.

« Une théorie ne doit donc pas être repoussée lorsqu'on lui doit un résultat scientifique aussi important ; lors même qu'on ne l'admet pas d'une manière absolue, il n'est pas permis aujourd'hui de la passer sous silence et de ne pas la développer dans les cours, mais en faisant bien ressortir tout ce que cette vue théorique présente encore d'incertain.

« Cette nouvelle théorie nous apprend pourquoi des réactions chimiques s'arrêtent à un certain point, et pourquoi d'autres continuent et se complètent. C'est elle qui nous montre dans quel cas les combinaisons seront stables ; ce fait se réalise lorsque les capacités de saturation seront satisfaites, c'est-à-dire lorsqu'on est arrivé à la *saturation des éléments*.

« C'est cette idée féconde de la saturation des éléments dans leurs combinaison qui a permis à M. Cahours, dans un de ses plus importants mémoires, de prévoir les propriétés que présenteront les radicaux organo-métalliques. »

ALLOTROPIE

Un certain nombre de corps simples peuvent affecter des aspects très divers, et présenter dans leurs propriétés physiques fondamentales et dans leur structure des différences très notables, qui portent même quelquefois sur leurs affinités chimiques. On dit alors qu'un semblable corps affecte plusieurs *modifications allotropiques*.

L'idée d'allotropie s'est introduite dans la science du jour où Lavoisier démontra que le diamant et le charbon, qui diffèrent entre eux par un si grand nombre de propriétés, sont identiques cependant quant à leur constitution chimique. Mais ce fut Berzélius, qui, en 1841, créa le mot d'allotropie (ἀλλότροπος, de qualité différente) pour désigner les diverses modifications que présentent, outre le carbone, le soufre, le silicium, etc.

Les corps solides ne sont pas les seuls qui puissent présenter des cas d'allotropie ; ainsi l'oxygène peut, sous certaines influences, se transformer en *ozone*.

Les corps composés peuvent, comme les corps simples, se présenter sous différents états, que l'on appelle *états isomériques*.

Les modifications allotropiques sont fréquentes dans les métalloïdes ; elles sont rares, au contraire, chez les métaux.

Un grand nombre d'oxydes et de sulfures affectent des états isomériques, lorsqu'on les soumet à l'action de la chaleur. Chevreul a donné le nom d'*oxydes cuits* aux oxydes modifiés isomériquement par la chaleur, et qui, après cette transformation, perdent en partie leur solubilité dans les acides.

Mais quelle est la cause de l'allotropie ?

On a fait deux hypothèses pour répondre à cette question, lesquelles semblent assez probables. L'une suppose que les états allotropiques d'un corps simple résultent de la combinaison des atomes avec eux-mêmes ; l'autre, que la chaleur joue un rôle considérable dans la production de ces états allotropiques.

Ainsi MM. Andrews et Soret ont démontré que l'ozone ou oxygène allotropique est plus dense que l'oxygène ordinaire, et que, lorsqu'on le détruit par la chaleur, le volume de l'oxygène obtenu est plus considérable que celui de l'ozone d'où il provient. Dans ce cas, l'allotropie semble donc être le résultat d'une condensation des atomes.

Lorsqu'un corps passe d'un état allotropique à un autre, ce passage est toujours accompagné d'un phénomène thermique : Absorption ou dégagement de chaleur.

Ainsi la transformation du soufre prismatique en soufre octaédrique dégage de la chaleur, comme Mitscherlich l'a observé. La transformation de l'aragonite en spath d'Islande dégage également de la chaleur ; etc. Mais, au contraire, la transformation de l'iodure de mercure rouge en iodure jaune se fait avec absorption de chaleur.

Favre et Silbermann, au moyen de leur calorimètre, ont déterminé les quantités de chaleur dégagées par la combustion des mêmes corps simples

pris sous leurs différents états isomériques, et ont reconnu ainsi que les quantités de chaleur étaient très différentes. Ils sont donc arrivés à cette conclusion capitale, c'est que les états isomériques d'un même corps simple possèdent des chaleurs de combustion différentes.

MM. Berthelot, Troost et Hautefeuille, Jungfleisch, etc., ont complété les données de Favre et Silbermann.

Le tableau suivant, dû à M. Berthelot, résume les principales observations thermiques concernant l'isomérie.

ÉTATS ISOMÉRIQUES DES CORPS SIMPLES

NOMS	ÉQUIVALENTS	CHALEUR DÉGAGÉE
Oxygène changé en ozone $3O = O^3$..	24	−14,8
Soufre octaédrique, en soufre insoluble.	16	0,0 à 18° ; < 0 à 112°
Soufre amorphe insoluble, en soufre amorphe soluble.....	16	+ 0,04
Soufre amorphe soluble, en S. octaédrique.....	16	− 0,04
Soufre mou, en soufre octaédrique...	16	+ 0,20
Soufre prismatique, en S. octaédrique.	16	+ 0,04
Sélénium vitreux, en Se métallique...	39,5	+ 2,8
Tellure cristallisé en tellure amorphe.	64	+12,1
Phosphore blanc, en P. rouge cristallisé	31	+19,2
Phosphore blanc, en P. rouge amorphe.	31	+20,7 à +9,3 et −1,0 suivant les variétés.
C. amorphe (du charbon de bois), en diamant.....	6	+ 1,5
Si amorphe, en Si cristallisé.....	28	+ 8,1
Au (précipité du bromure) changé en Au, dans l'état physique de l'or précipité du chlorure	98,5	+ 1,6
Fer vers 700°.....	28	− 0,14
Fer vers 1000° (nouveau changement).	28	− 0,17

La transformation allotropique ou isomérique d'un corps volatil est soumise à des lois analogues à celles de la vaporisation d'un liquide et à la condensation de sa vapeur, ainsi que les expériences de MM. Troost et Hautefeuille l'ont démontré.

Si on introduit dans un tube de verre une certaine quantité de phosphore blanc, puisqu'on chauffe, après y avoir fait le vide et l'avoir fermé à la lampe, le phosphore fond d'abord et se vaporise ensuite en partie; le tube renferme donc à la fois du phosphore à l'état liquide et à l'état de vapeur.

Or, le phosphore liquide et le phosphore en vapeur peuvent tous deux donner naissance à du phosphore rouge.

Lorque la température atteint 280°, le phosphore liquide commence à se colorer, et sa transformation en phosphore rouge est d'autant plus rapide que sa

température se rapproche davantage de 520° ; à cette température, il se solidifie entièrement en phosphore rouge.

Mais il n'en est pas de même pour la vapeur du phosphore, qui remplit le tube et qui possède sa tension maximum. Au-dessus de 280°, une partie de cette vapeur se convertit en phosphore rouge qui se dépose sur les parois du tube, et cette transformation s'arrête dès que la tension, après avoir diminuée peu à peu, par suite du dépôt de phosphore rouge, a atteint une certaine valeur appelée par MM. Troost et Hautefeuille *tension de transformation*, laquelle est inférieure à la tension maximum et qui reste constante pour une même température.

Cette transformation de la vapeur de phosphore en phosphore rouge doit forcément s'arrêter lorsque la tension de transformation h, correspondant à la température $t°$, est atteinte. En effet, si on chauffe à $t°$ du phosphore rouge dans un tube scellé vide d'air, on le voit se transformer en phosphore blanc qui se vaporise, jusqu'au moment où la tension de la vapeur ainsi formée devient égale à la tension de transformation h, qui correspond à cette température $t°$.

On voit donc, d'une part, qu'à une température donnée, la vapeur de phosphore se convertit en phosphore rouge, tant que sa tension est supérieure à la tension de transformation qui correspond à cette température, et que, d'autre part, le phosphore rouge à cette même température se change en phosphore blanc tant que la tension de la vapeur de celui-ci est inférieure à la tension de transformation ; lorsqu'elle lui devient égale, il y a équilibre, et la transformation s'arrête. Les deux réactions inverses, qui peuvent avoir lieu à la même température, se limitent mutuellement.

Il y a entre les transformations du phosphore blanc en phosphore rouge, et inversement, des analogies évidentes avec la formation ou la condensation des vapeurs. En effet, un solide ou un liquide se vaporise dans le vide, en absorbant de la chaleur, jusqu'à ce que la vapeur formée ait atteint la tension maximum qui correspond à la température de l'expérience : si la vapeur avait une tension supérieure à cette tension maximum, elle repasserait à l'état solide ou liquide, en dégageant de la chaleur, jusqu'à ce que sa tension soit devenue égale à la tension maximum correspondant à la température de l'expérience.

Tous les corps simples ou composés dont la vapeur peut se transformer en une matière plus condensée, en dégageant une certaine quantité de chaleur, se comportent, dans les mêmes circonstances, comme le phosphore.

ISOMÉRIE

Pendant longtemps on fut persuadé que l'identité de la composition chimique impliquait l'identité des propriétés, aussi croyait-on pouvoir déduire les propriétés chimiques des corps, de la nature et du nombre des atomes qu'ils contiennent. Cependant on avait déjà observé quelques faits qui montraient que la nature des corps chimiques dépendait aussi d'autres conditions encore inconnues.

On savait également que le *spath d'Islande* et l'*aragonite*, identiques quant à leurs propriétés chimiques et à la proportion de leurs molécules élémentaires, car tous deux sont du carbonate neutre de chaux, diffèrent cependant par leur forme cristalline, leur poids spécifique et leurs autres propriétés physiques (dureté, propriétés optiques, etc.). On expliqua d'abord ces dissemblances par la présence d'impuretés, du carbonate de strontiane par exemple dans l'aragonite. Mais Thénard et Biot examinèrent les deux substances avec l'attention la plus scrupuleuse « Non seulement ils se sont assurés qu'elles sont composées de chaux et d'acide carbonique unis dans les mêmes proportions, mais ils ont aussi constaté l'identité absolue de la chaux et du gaz acide carbonique, dans lesquels chacune d'elles se résout.

« Ils ont été même jusqu'à mesurer le pouvoir réfringent du gaz extrait des deux minéraux, et celui de la dissolution dans l'acide chlorhydrique de la chaux extrait de part et d'autre, après avoir amené les liqueurs au même degré de concentration. Tous leurs essais ont donné les mêmes résultats, soit qu'ils aient été faits avec l'aragonite, soit qu'ils l'aient été avec le spath calcaire. » (Dumas). Ce fait était alors inexplicable, puisque l'on faisait dépendre la forme cristalline et les propriétés physique de la constitution atomique; on s'en tira en admettant que la composition des corps ne détermine que leurs propriétés chimiques, qui, en effet, dans ces deux minéraux, ne présentent pas de différence sensible. Mais des faits nouveaux devaient bientôt démontrer l'insuffisance de cette explication.

En 1825, Faraday constata que le gaz de l'huile, qu'il venait de découvrir, était formé des mêmes éléments, unis dans la même proportion, que le gaz oléfiant.

« Comme les proportions des éléments de cette vapeur, dit Faraday, paraissent être les mêmes que dans le gaz oléfiant, il devenait intéressant de s'assurer si le chlore avait la même action sur elle que sur ce dernier. On a, en conséquence, mêlé le chlore et la vapeur dans une retorte où on avait fait le vide ; la combinaison s'est faite rapidement avec dégagement de beaucoup de chaleur, et on a obtenu un liquide ressemblant à l'hydrochlorure de carbone, ou la substance obtenue par le même procédé avec le gaz oléfiant.

« Ce liquide était transparent, sans couleur et plus pesant que l'eau. Il avait la même saveur sucrée, mais accompagnée d'une amertume aromatique très persistante. De plus, il était composé d'à peu près volumes égaux de vapeur et de chlore ; et par conséquent, il ne pouvait être la même substance que l'hydrochlorure de carbone, provenant du gaz oléfiant, puisqu'il contenait deux fois plus d'hydrogène et de carbone. Il fut donc exposé avec un excès de chlore à la lumière solaire : l'action fut lente ; une plus grande quantité de chlore se combina avec le liquide, il se forma de l'acide hydrochlorique, et l'on obtint finalement un fluide visqueux composé de chlore, d'hydrogène et de carbone, mais non du chlorure de carbone. C'est un fait remarquable qui sert à montrer que, quoique les éléments soient les mêmes et dans la même proportion que dans le gaz oléfiant, ils sont dans un état très différent de combinaison. »

Cependant le gaz de l'huile étant deux fois aussi condensé que le gaz oléfiant,

sous le même volume, les propriétés chimiques de ces deux gaz étant à peu près semblables, tandis que leurs points d'ébullition et leur densité de vapeur présentaient seuls des différences notables, cette anomalie parut moins surprenante. Mais de nouveaux faits analogues ne tardèrent pas à être observés soit en chimie minérale, soit en chimie organique.

En 1823, Wœhler découvrit les sels de l'acide cyanique; leur analyse lui montra qu'ils sont formés, pour un atome de métal, d'un atome de carbone, d'un atome d'azote et d'un atome d'oxygène. Liebig, à la même époque, s'occupant de l'étude des combinaisons explosives, que Howard et Brugnatelli venaient de découvrir en faisant réagir l'alcool éthylique sur les azotates d'argent et de mercure, trouva que les sels formés par l'acide fulminique, auquel étaient dus les propriétés explosives de ces composés, ont la même composition que les cyanates de Wœhler, lesquels sont fixes et inaltérables même par la chaleur.

Berzélius supposa alors qu'il y avait une erreur soit dans les analyses de Liebig, soit dans celles de Wœhler. Liebig analysa le cyanate d'argent, et lui trouva une autre composition que celle qu'avait indiquée Wœhler. Mais celui-ci prouva bientôt que Liebig avait opéré sur du cyanate d'argent impur.

En 1828, Wœhler constata que le cyanate d'ammoniaque dissous dans l'eau se transforme en urée sans changement de composition; enfin, en 1830, par l'action seule de la chaleur sur l'urée, il obtint un nouvel acide, l'acide cyanurique qui, malgré toute la différence de ses propriétés physiques et chimiques, possède la même composition que les acides fulminique et cyanique. Enfin, Liebig et Wœhler découvrirent peu après, dans un travail en commun, un quatrième corps de composition identique avec les acides cyanique, fulminique et cyanurique, la cyamélide, qui n'est même pas un acide.

« La transformation de l'acide cyanurique en acide cyanique liquide et celle du dernier dans la matière blanche (cyamélide ou acide cyanurique insoluble), ne nous paraissent pas moins remarquable, disent Liebig et Wœhler, que la formation de l'urée du cyanate d'ammoniaque, avec lequel on peut très-bien comparer ces métamorphoses.

« Ces trois corps ont tout-à-fait la même composition et des propriétés extrêmement différentes, qui ne peuvent être expliquées que par un arrangement différent de leurs éléments ou de leurs molécules. La facilité avec laquelle on peut changer l'ordre dans lequel ils sont combinés, rend leur production et leur reproduction aisément explicables.

« Nous appelons l'attention particulièrement sur le grand dégagement de chaleur produit par le changement de l'acide cyanique *liquide* en matière blanche *solide*, qui doit être nécessairement le résultat de ce déplacement. »

Berzélius, dans le courant de ses travaux, avait rencontré fréquemment des faits semblables; ainsi il avait constaté l'existence de deux oxydes d'étain, ayant exactement la même composition, mais jouissant de propriétés différentes; il connaissait plusieurs acides phosphoriques, doués d'une capacité de saturation différente. Enfin, en 1830, il reconnut que l'acide tartrique et l'acide racémique possèdent la même composition, le même équivalent, la même capacité de satutation, et que ces deux acides fournissent deux séries de sels, qui se répondent deux à deux, et dont la composition est exactement la même.

Ce fut à cette occasion que Berzélius sentit la nécessité d'embrasser dans une vue d'ensemble ces faits dont le nombre augmentait chaque année, et de leur donner une dénomination commune.

Il nomma *isomères* (ἰσομερής, composé de parties égales) les corps qui possèdent la même composition et le même équivalent, mais qui offrent des propriétés différentes. Bientôt après, il distingua les corps *polymères* (πολύς, beaucoup, et μερος, parties), qui possèdent la même composition, mais dont les équivalents sont multiples les uns des autres, et les corps *métamères*, doués de la même composition, du même équivalent, mais susceptibles d'être formés par l'union de composés binaires tout différents.

Berzélius expliquait la raison des dissemblances des corps isomères par la disposition différente de leurs atomes élémentaires, dont le nombre et la nature sont d'ailleurs les mêmes.

En 1835, Dumas et Péligot, dans leur étude sur l'esprit de bois, reconnurent que, malgré la différence de composition, les propriétés chimiques de cette substance offrent les plus grandes analogies avec celles de l'alcool ordinaire. Ils obtinrent, en traitant l'esprit de bois par les acides, des éthers, et constatèrent l'isomérie de son éther acétique (acétate de méthyle) avec l'éther formique de l'alcool ordinaire (formiate d'éthyle). Tous deux ont la même densité de vapeur; par l'ébullition avec une solution de potasse, tous deux se décomposent et reproduisent les corps d'où on les a tirés : « Ce fait prouve que les groupes atomiques ou radicaux composés provenant de ces corps ont passé dans les éthers sans subir de transformation. Il devenait dès lors facile de comprendre l'isomérie des deux éthers. En effet, le radical de l'esprit de bois, le méthyle, est moins riche en carbone et en hydrogène que le radical de l'alcool ordinaire, l'éthyle. Par contre, le radical de l'acide acétique possède, en plus que celui de l'acide formique, un nombre d'atomes de ces deux éléments exactement suffisant pour que dans les éthers il y ait compensation et que leur formule soit la même. » (Wislicenus).

Berzélius montra, dans son rapport annuel, toute l'importance de cette découverte. « C'est, disait-il, un exemple frappant d'une modification métamérique, mieux que tout autre peut-être, il prouve à quel point les propriétés chimiques d'un composé dépendent de l'arrangement et de la position relative de ses atomes. » De même que le nombre des substances polymères, celui des métamères augmenta avec le temps.

Aujourd'hui, d'après M. Berthelot, on distingue l'*isomérie chimique*, caractérisée par la diversité permanente des corps isomères dans leurs combinaisons ou réactions chimiques, et l'*isomérie physique*, laquelle s'évanouit dès que les deux corps isomères traversent une combinaison.

L'isomérie, qui est la plus importante, a été divisée en cinq classes, savoir : la composition équivalente, la polymérie, la métamérie, la kénomérie et l'isomérie proprement dite.

1° Les *compositions équivalentes*, c'est-à-dire les isomérics accidentelles, comprennent les cas où les corps isomères n'offrent entre eux aucune relation générale.

Ainsi l'aldéhyde.....	$C^4 H^4 O^2$
l'éther acétique.....	$C^8 H^8 O^4$
l'acide butyrique.....	$C^8 H^8 O^4$
l'acide oxycaproïque...	$C^{12} H^{12} O^6$
la monovalérine.....	$C^{10} H^{10} O^8$.

n'ont d'autres caractère commun que l'identité de leur composition.

2° La *polymérie* n'est qu'un cas particulier de la combinaison chimique : c'est la combinaison d'une molécule d'un corps avec une autre molécule du même corps.

Ainsi, par exemple, l'amylène $C^{10} H^{10}$ présente la propriété de se transformer en diamylène $(C^{10} H^{10})^2$.

En tant que combinaison chimique, la production de la polymérie est accompagnée par un dégagement de chaleur, avec une élévation du point d'ébullition, un accroissement de la densité à l'état liquide, etc.; tous effets corrélatifs avec la condensation moléculaire. Au contraire, la chaleur spécifique demeure sensiblement constante, précisément comme la chaleur spécifique de deux composants d'une combinaison quelconque.

3° La *métamérie* est l'isomérie des corps formés par addition ou substitution, en vertu d'arrangements différents de plusieurs générateurs; lesquels peuvent être d'ailleurs soit les mêmes, soit distincts, pour les divers corps métamères comparés entre eux.

Les corps métamères se partagent en quatre groupes distincts suivant qu'ils ont été obtenus :

a Par la réaction de corps différents, modifiés sensiblement :

Ainsi l'esprit de bois a pour formule $C^2 H^4 O^2$.

C'est un alcool. Formons son éther acétique. Pour représenter la réaction, il suffit d'ajouter la formule de l'acide à celle de l'alcool, en éliminant deux équivalents d'eau :

$$C^2 H^4 O^2 + C^4 H^4 O^4 - H^2 O^2 = C^6 H^6 O^4.$$

L'éther méthyacétique a donc pour formule :

$$C^6 H^6 O^4.$$

Or, si l'on combine l'alcool ordinaire $C^4 H^6 O^2$, lequel renferme $C^2 H^2$ de plus que l'alcool méthylique, avec l'acide formique $C^2 H^2 O^4$, lequel renferme $C^2 H^2$ de moins que l'acide acétique, on obtient l'éther éthylformique :

$$C^4 H^6 O^2 + C^2 H^2 O^4 - H^2 O^2 = C^6 H^6 O^4.$$

L'éther éthylformique a donc pour formule $C^6 H^6 O^4$. C'est précisément la même formule que celle de l'éther méthylacétique.

Ces deux éthers ont non-seulement la même formule, mais ils présentent les analogies de propriétés physiques les plus frappantes.

b Par la réaction de corps différents, modifiés diversement :

Comme exemple, on peut citer : l'acide éthylcarbonique, formé par la réaction de l'acide carbonique sur l'alcool, en présence des alcalis :

$$C^2 O^4 + C^4 H^6 O^2 = C^6 H^6 O^6$$

et l'acide lactique, formé par l'union de l'acide formique naissant avec l'aldéhyde :

$$C^2\,H^6\,O^4 + C^4\,H^4\,O^2 = C^6\,H^6\,O^6$$

Les cas de ce genre sont peu nombreux :

c Par la réaction des mêmes corps, modifiés semblablement, mais dans un ordre différent :

Prenons trois générateurs, dit M. Berthelot.

L'alcool ordinaire.....	$C^4\,H^6\,O^2$
L'ammoniaque.....	$Az\,H^3$
et l'acide oxalique.....	$C^4\,H^2\,O^8$.

Suivant l'ordre dans lequel nous combinerons ces trois corps, nous obtiendrons deux combinaisons très différentes, savoir :

L'éther oxamique et l'acide éthylamminoxalique.

Combinons d'abord l'ammoniaque avec l'acide oxalique, nous obtiendrons l'acide oxamique :

$$Az\,H^3 + C^4\,H^2\,O^8 - H^2\,O^2 = C^4\,H^3\,Az\,O^6$$

et cet acide, uni à son tour avec l'alcool, engendre l'éther oxamique ;

$$C^4\,H^3\,Az\,O^6 + C^4\,H^6\,O^2 - H^2\,O^2 = C^8\,H^7\,Az\,O^6.$$

L'éther oxamique a été découvert par M. Dumas, et désigné d'abord sous le nom d'oxaméthane : sa constitution a été controversée et est demeurée obscure pendant quelques années. Mais M. Balard, en découvrant l'acide oxamique, a éclairé la nature véritable de l'oxaméthane. Il a prouvé, en effet, que ce composé, réputé anomal, n'était autre que l'éther régulier du nouvel acide.

C'est ce que montre précisément les formules ci-dessus.

Suivons maintenant un ordre différent pour réunir les mêmes générateurs.

Combinons d'abord l'alcool avec l'ammoniaque, de manière à obtenir l'éthylammine.

$$Az\,H^3 + C^4\,H^6\,O^2 - H^2\,O^2 = C^4\,H^7\,Az.$$

Ensuite nous combinerons ce produit avec l'acide oxalique : en séparant de l'eau, nous obtiendrons l'acide éthylamminoxalique : composé isomérique avec l'éther oxamique.

$$C^4\,H^2\,O^8 + C^4\,H^7\,Az - H^2\,O^2 = C^8\,H^7\,Az\,O^6$$

Voilà deux substances qui possèdent les mêmes générateurs, réunis avec séparation du même nombre d'équivalents d'eau. Ces deux substances ont la même composition et la même formule, mais elles ont des propriétés très différentes.

d Par la réaction des mêmes corps modifiés diversement, mais de façon à obtenir un résultat semblable.

Soit, dit encore M. Berthelot, le carbure d'hydrogène $C^{10}H^{12}$, c'est-à-dire l'hydrure d'amylène. Nous pouvons obtenir au moyen de ce corps deux alcools amyliques isomériques, tous deux représentés par la formule $C^{10}H^{12}O^2$.

Ces alcools sont distincts, parce qu'ils sont obtenus en vertu de réactions différentes : l'un d'eux, en effet, est engendré par une substitution simple, tandis

que l'autre est produit par une élimination, suivie d'une addition, le résultat définitif étant le même quant aux formules.

Développons ces deux modes de génération des alcools isomériques.

Le carbure $C^{10}H^{12}$ peut être attaqué par le chlore, avec substitution de chlore à l'hydrogène, de façon à obtenir le composé $C^{10}H^{11}Cl$, c'est-à-dire $C^{10}H^{10}(HCl)$. C'est un éther amylchlorhydrique.

En faisant réagir cet éther sur l'acétate de potasse, on peut remplacer l'acide chlorhydrique par l'acide acétique. $C^{10}H^{10}(HCl)$ devient alors $C^{10}H^{10}(C^4H^4O)^4$.

Enfin l'action d'un alcali élimine l'acide acétique, et le remplace par les éléments de l'eau : ce qui fournit en définitive l'alcool amylique ordinaire $C^{10}H^{10}(H^2O^2)$.

D'après la manière dont il a été formé, ce corps dérive de l'hydrure d'amylène, en vertu d'une substitution de l'hydrogène par les éléments de l'eau : $C^{10}H^{10}(H^2)$ étant devenu $C^{10}H^{10}(H^2O^2)$.

Or ce même carbure peut être modifié tout autrement. En effet, on peut lui ôter deux équivalents d'hydrogène, sans rien mettre à la place : on obtient ainsi l'amylène :

$$C^{10}H^{12} - H^2 = C^{10}H^{10}.$$

Prenons maintenant cet amylène, et, suivant une méthode générale découverte par M. Berthelot, chauffons-le à 100° avec de l'acide chlorhydrique très concentré, nous obtiendrons un éther amylchlorhydrique, ou chlorhydrate d'amylène :

$$C^{10}H^{10} + HCl = C^{10}H^{11}Cl.$$

Si maintenant on remplace, dans le nouveau composé, l'acide chlorhydrique par les éléments de l'eau, on obtient un hydrate d'amylène. Ce corps est un véritable alcool, car il se combine avec l'acide benzoïque et forme un éther amylbenzoïque ; il s'unit avec l'acide acétique et forme un éther amylacétique, etc.

Mais ce chlorhydrate et cet hydrate ne sont pas identiques avec l'alcool amylique ordinaire, contrairement à ce que l'on aurait pu supposer. Ils s'en distinguent parce qu'ils présentent une tendance bien plus marquée que l'alcool amylique ordinaire à reproduire l'amylène, dans diverses réactions observées par M. Wurtz, qui a découvert ce cas d'isomérie remarquable.

4° *La kénomérie.* — M. Berthelot désigne sous le nom de *kénomérie* les corps isomères formés par élimination, au moyen de générateurs différents ou identiques.

Ainsi, par exemple, l'alcool, $C^4H^6O^2$, d'une part, peut perdre 2 équivalents d'hydrogène et se changer en aldéhyde $C^4H^4O^2$; le glycol $C^4H^6O^4$, d'autre part, peut perdre 2 équivalents d'eau et se changer en éther glycolique, lequel est représenté par la même formule que l'aldéhyde $C^4H^4O^2$.

L'éther glycolique et l'aldéhyde sont isomères ; leur composition est la même, mais leurs propriétés physiques et chimiques diffèrent extrêmement. Voilà un cas très net de kénomérie.

5° *L'isomérie proprement dite.* — Elle est définie, dit M. Berthelot, par la diver-

sité dans l'arrangement intérieur de la molécule prise dans son ensemble, plutôt que par la diversité dans la nature ou l'ordre relatif des générateurs. Cette diversité dans l'arrangement géométrique de l'édifice moléculaire peut être conçue de bien des manières :

Soit à la façon de deux solides analogues, deux octaèdres par exemple, aux sommets desquels les mêmes atomes générateurs se trouveraient distribués, sans que les octaèdres fussent semblables l'un à l'autre ;

Soit à la façon de deux solides semblables, dont les atomes constituants seraient orientés différemment ; comme dans une pile de briques à laquelle on imprimerait une certaine torsion.

On doit encore faire intervenir la notion des mouvements vibratoires et rotatoires des atomes : certains peuvent vibrer d'ensemble dans le même plan que les atomes fondamentaux du système : ou bien, dans un autre plan incliné symétriquement à droite ou à gauche des atomes fondamentaux : tel paraît être le cas des isoméries symétriques qui se traduisent par les pouvoirs rotatoires, celles par exemple des acides tartriques droit, gauche et inactif.

On conçoit également qu'il puisse exister une multitude de corps isomères, de structure atomique pareille, mais différant par l'orientation inégale et dissymétrique des mouvements vibratoires de leurs atomes : ce qui paraît être le cas des camphènes isomères actifs et inactifs sur la lumière polarisée.

POLARISATION ROTATOIRE. DISSYMÉTRIE MOLÉCULAIRE

Lorsqu'on fait passer un rayon polarisé à travers un cristal biréfringent à un seul axe, taillé perpendiculairement à cet axe, le rayon est transmis non altéré s'il passe par la normale. Mais un certain nombre de substances font exception à cette loi, et le plan de polarisation du rayon transmis dévie plus ou moins à droite ou à gauche du plan normal. C'est à cet ordre de phénomènes qu'on a donné le nom de polarisation rotatoire.

Ainsi, si on reçoit sur un analyseur une onde plane polarisée qui a traversé une lame de quartz suivant son axe, elle donne deux images, ordinaire et extraordinaire, toutes deux colorées de teintes complémentaires très vives. Le quartz exerce donc une action toute spéciale sur le rayon polarisé qu'il transmet ; il fait tourner d'une certaine quantité son plan de polarisation.

C'est Arago, qui, en 1813, découvrit ce phénomène ; mais Biot reconnut bientôt que cette propriété n'appartient pas exclusivement au quartz, car il la retrouva dans la plupart des huiles essentielles, dans la vapeur de l'essence de térébenthine, dans les dissolutions de l'acide tartrique, des tartrates, du sucre, des gommes et de la dextrine. Plus tard, Bouchardat la constata dans les alcalis organiques ; M. Des Cloizeaux, dans le cinabre; et M. Marbach, dans les cristaux de bromate et de chlorate de soude qui ont la forme cubique. Ainsi cette propriété appartient non seulement à des corps cristallisés, mais encore à des corps amorphes, à des liquides et à des vapeurs.

Dans les corps cristallisés, tels que le quartz, le cinabre, le chlorate et le bromate de soude, l'action rotatoire est due à leur structure cristalline, car, lors-

qu'on les fait dissoudre dans un liquide quelconque, ils perdent cette propriété rotatoire.

Mais elle peut appartenir aussi à la molécule élémentaire d'une substance prise isolément, en dehors de tout phénomène de cristallisation. Les corps dont la molécule présente cette aptitude à faire tourner le plan de polarisation sont nombreux, et, à part un très petit nombre d'exceptions, ce sont les substances organiques qui jouissent du pouvoir rotatoire moléculaire. Ainsi les diverses essences de térébenthine, de citron, de lavande, etc., les acides organiques tels que les acides tartrique, malique, etc., l'amidon, la dextrine et les sucres, les alcaloïdes végétaux, quinine, cinchonine, et enfin plusieurs liquides animaux, manifestent le pouvoir rotatoire. Cependant ces substances ne jouissent de cette propriété qu'à l'état amorphe ou en dissolution ; elles ne la présentent plus à l'état cristallisé.

Deux corps seulement offrent à la fois le pouvoir rotatoire à l'état liquide et à l'état cristallin : le sulfate de strychnine et l'alun d'amylamine.

Biot a démontré : 1° que la rotation du plan de polarisation produite par une lame de quartz perpendiculaire à l'axe est proportionnelle à l'épaisseur ; 2° que certains cristaux font tourner le plan de polarisation vers la droite, d'autres vers la gauche, le rayon étant supposé s'avancer sur l'observateur : les premiers sont appelés *dextrogyres*, les seconds *lævogyres*. Mais, dans tous les cas, une épaisseur constante de quartz, de 1 millimètre par exemple, fait tourner, quel que soit le sens, d'un même nombre de degrés le plan de polarisation d'un rayon simple ; 3° que lorsqu'on superpose plusieurs plaques, les unes taillées dans des cristaux dextrogyres, les autres dans des cristaux lœvogyres, la rotation totale est égale à la *somme algébrique* des rotations particulières à chacune d'elles ; 4° que la rotation produite par une lame de quartz donnée dépend de la réfrangibilité du rayon lumineux que l'on emploie ; elle est à peu près proportionnelle aux carrés des indices de réfraction, ou en raison inverse des carrés des longueurs d'ondulation.

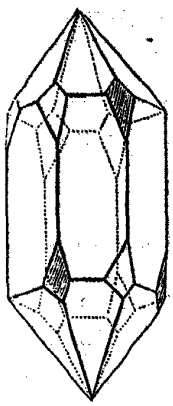


Fig. 10.
Quartz plagiédre.

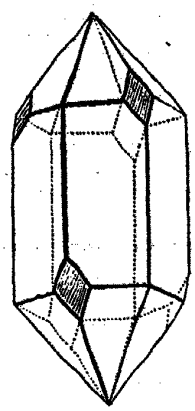


Fig. 11.
Quartz rhombifère.

Herschell remarqua, le premier, que le sens de la rotation était déterminé par la position de certaines faces hémiédriques existant dans les cristaux de quartz. Cette substance se rencontre sous forme de prisme hexagonal surmonté d'une pyramide à six faces ; certains échantillons portent des petites facettes qui coupent les angles quadruples formés par l'intersection de deux faces du prisme avec deux faces de la pyramide. Ces facettes modifient les angles de deux en deux ; quand les angles sont coupés normalement, les facettes ont la forme de rhombes, et le quartz porte le nom de *rhombifère* (fig. 10 et 11), mais

lorsque les troncatures sont obliques, les facettes ont l'apparence de trapèzes à pans très inégaux, et le quartz est dit *plagièdre*. Le sens dans lequel est dévié le plan de polarisation est lié à la position qu'occupent les faces rhombes et plagièdres sur le cristal. Si on place un cristal ainsi modifié devant soi, de façon à ce que le rayon visuel soit dirigé dans le sens de l'axe, on verra les facettes du sommet antérieur s'incliner de gauche à droite dans certains cristaux, et de droite à gauche dans d'autres individus; il y a donc lieu de distinguer des *plagièdres droits* et des *plagièdres gauches*. Les premiers font tourner les plans de polarisation vers la droite, et les seconds vers la gauche, lorsqu'on examine une plaque taillée perpendiculairement à l'axe du cristal.

Cette relation entre l'hémiédrie du cristal de roche et le sens de la rotation était un fait isolé, lorsque M. Pasteur, en 1848, entreprit ses remarquables recherches sur les dissolutions d'acide tartrique et d'autres composés actifs. Il découvrit une relation entre le pouvoir rotatoire moléculaire des dissolutions actives et l'hémiédrie cristalline de la substance dissoute.

Tous les tartrates dérivent d'un prisme droit ou à peine oblique, dont deux dimensions sont sensiblement égales, la troisième variant seule avec la base chimique. M. Pasteur constata que tous les tartrates sont hémièdres à droite, et qu'ils sont tous dextrogyres.

En 1819, Karstner de Thann découvrit, en extrayant les tartrates de potasse des vins, un acide particulier, analogue à l'acide tartrique avec lequel il est isomère. Cet acide fut nommé acide racémique ou acide paratartarique. Biot reconnut que les paratartrates ne font pas tourner le plan de polarisation, c'est-à-dire qu'ils sont inactifs, et Mitscherlich annonça que le paratartrate de soude et d'ammoniaque est aussi dans ce cas, quoiqu'il ait, avec les tartrates de même base, identité de forme cristalline.

« J'étais élève à l'École normale supérieure, dit M. Pasteur, de 1843 à 1846. Le hasard me fit lire à la bibliothèque de l'École une note du savant chimiste cristallographe Mitscherlich, relative à deux combinaisons salines, le tartrate et le paratartrate de soude et d'ammoniaque. Dans ces deux substances, concluait Mitscherlich à la suite de l'étude approfondie de toutes leurs propriétés, « la nature et le nombre des atomes, leur arrangement et leurs distances sont les mêmes. Cependant le tartrate dévie le plan de la lumière polarisée, et le paratartrate est indifférent. » Je méditai longtemps cette note; elle troublait toutes mes idées d'étudiant; je ne pouvait comprendre que deux substances fussent aussi semblables que le disait Mitscherlich, sans être tout-à-fait identiques. Savoir s'étonner à propos est le premier mouvement de l'esprit vers la découverte.

« A peine sorti de l'École normale, je formai le projet de préparer une longue série de cristaux, afin d'en déterminer les formes. Je pensai à l'acide tartrique et à ses combinaisons salines, ainsi qu'à celles de l'acide paratartrique, par ces deux motifs que les cristaux de tous ces corps sont aussi beaux que faciles à obtenir, et, d'autre part, que je pouvais à chaque instant contrôler l'exactitude de mes déterminations en me référant à un mémoire d'un habile et très précis physicien, M. de Laprovostaye, qui avait publié une étude cristallographique étendue sur l'acide tartrique et l'acide paratartrique et les combinaisons salines de ces acides. »

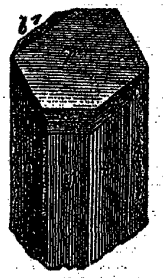


Fig. 12. Tartrate droit de soude et d'ammoniaque.

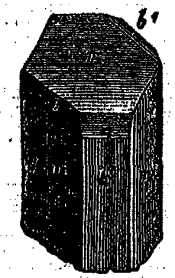


Fig. 13. Tartrate gauche de soude et d'ammoniaque.

Alors M. Pasteur reconnut que le paratartrate de soude et d'ammoniaque se séparait par la cristallisation en deux sortes de cristaux qui offrent la même forme primitive, mais qui sont inversement hémièdres (fig. 12 et 13) : les uns possèdent l'hémiédrie droite, et les autres l'hémiédrie gauche. Il sépara les deux espèces de cristaux, les fit dissoudre à part, et trouva que ceux qui avaient l'hémiédrie droite étaient dextrogyres, tandis que ceux qui avaient l'hémiédrie gauche étaient lœvogyres. Dissous ensemble, et en même quantité, ils donnèrent un liquide inactif.

M. Pasteur alla plus loin : il chassa la base de ces sels et la remplaça par de la baryte, puis, traitant par de l'acide sulfurique, il isola l'acide tartrique, et obtint un acide dextrogyre avec les cristaux hémiédriques à droite, et un acide lœvogyre avec les cristaux hémiédriques à gauche. Le premier est identique sous tous les rapports avec l'acide tartrique ordinaire ou acide dextrotartrique ; l'autre, nommé acide tartrique gauche, ne diffère que par la disposition de sa molécule physique, qui présente la forme symétrique et non superposable du premier. Ces deux acides ont même composition, même densité, même solubilité, même pouvoir rotatoire, sauf le sens, et dispersent de la même manière le plan de polarisation. Le premier acide forme des sels qui font toujours tourner à droite le plan de polarisation ; et le second, des sels qui le font toujours tourner à gauche.

Lorsqu'on mêle les deux acides, on obtient l'acide paratartrique inactif, et il se forme une véritable combinaison chimique, car il y a dégagement sensible de chaleur.

M. Pasteur, indépendamment de toutes ces découvertes, a montré qu'il existe un acide tartrique inactif *per se* et non susceptible de se dédoubler en acides gauche et droit, et a fait, en outre, connaître l'hémiédrie d'une quantité d'autres substances actives, comme l'asparagine, les dérivés maliques, les sels de cinchonine, de morphine, etc.

M. Pasteur a conclu de toutes ses recherches que l'hémiédrie non superposable ou dissymétrie moléculaire indiquait l'existence du pouvoir rotatoire et en fait connaître le sens quand les dissolutions sont formées avec des liquides chimiquement neutres.

L'acide aspartique et l'acide malique tirés de l'acide fumarique, qui est inactif, ne possèdent pas la propriété rotatoire des mêmes acides tirés directement des végétaux, comme l'a montré encore M. Pasteur. Il semblait donc que le pouvoir rotatoire ne put être engendré que sous l'influence de la vie ; mais M. Jungfleisch a formé des acides tartriques actifs, au moyen de substances tirées du règne minéral ; il a donc démontré ainsi que le pouvoir rotatoire n'était pas caractéristique des substances élaborées par les êtres organisés.

CHAPITRE VII

L'AFFINITÉ CHIMIQUE

Guyton-Morveau donne de l'affinité la définition suivante :

« On nomme ainsi en chimie la force avec laquelle des corps de nature différente tendent à s'unir. Ce terme qui, dans le sens propre et originel, n'indique qu'une liaison voisine de la parenté, qui, dans le sens figuré, ne s'applique guère qu'à des rapports moraux ou métaphysiques, est aujourd'hui l'expression d'une action purement physique.

« Le mot *affinité*, dit Dumas, dans le sens que lui donnent les chimistes, n'a plus la même signification que dans le langage ordinaire. Dans la langue générale, il signifie *parenté par alliance*, et dans un sens figuré *ressemblance* ; c'est un rapport de convenance qui établit une liaison entre certains corps, ou un rapport de similitude qui conduit à classer ensemble les êtres entre lesquels il existe. Si j'appliquais en chimie cette manière d'entendre le mot *affinité*, je pourrais dire, par exemple, que le chlore, le brome et l'iode ont entre eux une grande affinité. Or on sait bien qu'au contraire, ces trois corps ont très peu d'affinité les uns pour les autres, dans l'acception que nous donnons à ce mot. L'affinité des chimistes n'est donc pas du tout la même que l'affinité ordinaire du langage commun. Cela n'est point particulier à la langue française. Dans les autres langues, les deux acceptions de ce mot *affinité* se retrouvent également réunies dans un même terme. Ainsi le mot *Verwandschaft* en allemand, le mot *Fraendskap* en suédois, le mot *affinity* en anglais, ont les deux significations sur lesquelles je viens d'insister. Il en est de même en d'autres langues. »

Albert-le-Grand (né en 1193), employa l'un des premiers le mot *affinité* dans le sens qu'y attachent aujourd'hui les chimistes. « Le soufre, dit il, noircit l'argent et brûle en général les métaux, à cause de l'affinité naturelle qu'il a pour eux (propter affinitatem naturæ metalla adurit) » (*De rebus metallicis*, Rouen, 1476).

Dans un ouvrage de Barchusen, intitulé *Pyrosophia* et publié en 1698, l'on trouve le mot *affinité* pris dans l'acception du langage ordinaire. Il dit, en voulant rendre compte de la difficulté d'obtenir les principes chimiques dans toute leur pureté. « *Arctam enim atque reciprocam inter se habent affinitatem* », et

un peu plus loin, en parlant de l'effervescence des alcalis avec les acides : « *Sic et motus violentus sit a conjunctione acidi atque* alkali *ab amicis quam arctissime sibi cognatis, qui sertum eam ob causam tam velocissimo* extradradunt..... *ut eo ad invicem congredi, combinandi scilicet causâ,* possent. » (*Pyros.* liv. I, chap. 3).

Bœrhaave (1) dans son *Traité de chimie*, redonna au mot affinité le sens qu'il a maintenant en chimie. Son ouvrage est écrit en latin, et le mot *affinitas*, comme le remarque Dumas, a dû être traduit dans chaque langue, comme s'il eût conservé sa signification ordinaire : ce qui est vraisemblablement la cause de la différence qui existe dans tous les pays entre l'acception usuelle de ce mot et son acception en chimie.

Avant l'introduction du mot affinité dans la science, les physiciens s'étaient fait déjà des idées particulières, plus ou moins justes, sur la tendance qu'ont certains corps à se combiner entre eux.

Boyle regardait les corps comme constitués par des particules très petites, et considérait les phénomènes de combinaison et de décomposition comme étant dus à l'attraction mutuelle de ces particules.

Avant lui, et encore quelques temps après lui, on croyait que les combinaisons ne pouvaient s'opérer qu'entre des corps similaires, et qu'il y avait un principe semblable caché dans toutes les substances susceptibles de se combiner entre elles ; ainsi, par exemple, le soufre ne pouvait s'unir aux métaux, que parce que ceux-ci contenaient du soufre. Cette idée disparut peu à peu et fut remplacée par celle de Boyle.

Becher, contemporain du chimiste anglais, dit encore que *les corps saisissent plus volontiers leurs semblables*.

D'autres supposaient qu'il existait dans les dissolvants des pointes plus ou moins fines, plus ou moins raides, disposées ainsi mécaniquement à s'engainer dans les pores de certains corps. Ainsi Lémery explique l'effervescence qui se produit lorsqu'on verse un acide sur un alcali par la pénétration des pointes de l'acide dans la substance de l'alcali. Dans les symboles alchimiques, un cercle dont la circonférence est hérissée de pointes servait à désigner le vinaigre ; c'est là très certainement l'origine de l'explication métaphysique des combinaisons au moyen des pointes.

Newton (2), qui s'était beaucoup occupé de chimie, résume ainsi ce qu'il pensait des phénomènes chimiques :

« Les petites particules des corps n'ont-elles pas certaines vertus, puissances

(1) « Voici comment s'exprime Bœrhaave : « Particulæ solventes et solutæ se affinitate suæ « naturæ colligunt in corpora homogenea. » Il ajoute un peu plus loin : « Non igitur hic etiam « actiones mechanicæ, non propulsiones violentæ, non inimicitiæ cogitandæ, sed amicitia, si « amor dicendus copulæ cupido, » (Elem. Chem. part II, de Menstruis).

(2) Les détails des expériences de chimie de Newton sont malheureusement perdus. Newton ayant laissé par mégarde un flambeau allumé sur son bureau, sortit pendant quelques instants ; pendant son absence, un petit chien qu'il aimait beaucoup, appelé *Diamant*, renversa le flambeau, et tous les papiers qui se trouvaient sur le bureau furent brûlés. C'étaient précisément ceux qui contenaient les résultats de ses expériences de chimie. Biot croit que l'intelligence de Newton reçut une véritable atteinte de ce coup imprévu.

ou forces, au moyen desquelles elles agissent à certaines distances, non seulement sur les rayons de la lumière, pour les réfléchir, les rompre, les infléchir, mais encore les unes sur les autres ? C'est une chose connue que les corps agissent les uns sur les autres par les attractions de la gravité, du magnétisme, de l'électricité. Ces exemples qui nous montrent l'ordre et les procédés que suit la nature, nous montrent aussi qu'il peut y avoir d'autres puissances attractives.

« Ce que j'appelle attraction peut être produit par impulsion ou par d'autres moyens qui nous sont inconnus. Je n'emploie ce mot *attraction* que pour désigner en général une force quelconque par laquelle les corps tendent réciproquement les uns vers les autres, quelle qu'en soit la cause.

« C'est par l'étude directe des phénomènes de la nature que nous devons apprendre que les corps s'attirent réciproquement, et quelles sont les lois et les propriétés de cette attraction, avant de chercher la cause efficiente qui la produit.

« Les attractions de la gravité, du magnétisme et de l'électricité s'étendent jusqu'à des distances fort sensibles ; aussi tombent-elles sous les sens et la perception même du vulgaire. Mais il peut y avoir d'autres attractions qui s'arrêtent à de si petites distances, qu'elles ont échappé jusqu'ici à toute observation, et peut-être l'attraction électrique peut-elle agir à ces sortes de petites distances, même sans être excitée par le frottement. »

C'est à l'aide de cette attraction que Newton explique certains phénomènes chimiques :

« Si l'acide du vitriol chasse du sel marin ou du nitre les acides qui y sont contenus, c'est qu'il est plus vivement attiré qu'eux par leur alcali fixe, lequel n'étant pas capable de retenir deux acides à la fois, laisse échapper le sien.

« Si la potasse précipite les dissolutions métalliques, c'est que les particules acides sont plus fortement attirées par l'alcali que par le métal.

« Si une dissolution de cuivre dissout le fer et laisse aller le cuivre, si une dissolution d'argent dissout le cuivre et laisse aller l'argent, etc., n'est-ce pas que les particules acides sont plus attirées par le fer que par le cuivre, par le cuivre que par l'argent ?

« Les métaux rongés par un peu d'acide se changent en rouille, terre insipide et qui ne peut être dissoute par l'eau. Cette terre infusée dans un peu plus d'acide devient un sel métallique.

« Certaines pierres dissoutes dans des menstrues convenables deviennent des sels. Tout cela ne montre-t-il pas que les sels sont composés d'une terre sèche et d'un acide aqueux unis ensemble par attraction, et que la partie terreuse ne peut devenir sel si on n'y ajoute une quantité d'acide assez grande pour qu'elle puisse ensuite être dissoute par l'eau ?

« Les plus petites particules de matière peuvent être unies par les plus fortes attractions, et composer des particules plus grosses, dont la force attractive sera moins considérable.

« Plusieurs de ces dernières peuvent s'unir à leur tour et composer des particules plus grosses, dont la force attractive soit encore moins considérable, et ainsi de suite en continuant la série, jusqu'à ce que la progression finisse par

les plus grosses particules, d'où dépendent les phénomènes chimiques et les couleurs des corps naturels. Jointes ensemble, ces dernières composent enfin les corps qui par leur grandeur tombent sous les sens.

« Puisque les métaux dissous dans les acides n'attirent à eux qu'une petite partie de l'acide, il est clair que leur force attractive ne s'étend qu'à de petites distances. Et comme, en algèbre, les quantités négatives commencent là où s'évanouissent et finissent les positives, de même, en mécanique, la force répulsive doit commencer à se manifester là où la force attractive vient à cesser.

« S'il en est ainsi, la marche de la nature sera simple et toujours conforme à elle-même. Elle accomplira tous les grands mouvements des corps célestes par l'attraction de gravité qui est mutuelle entre tous les corps, et elle accomplira presque tous les mouvements de leurs particules par une autre force attractive et répulsive qui est aussi mutuelle entre les particules.

« A l'origine des choses, Dieu forma la matière de telle façon que ses particules primigènes, dont devait sortir par la suite toute nature corporelle, fussent solides, fermes, dures, impénétrables et mobiles ; avec telles grandeurs et figures, et en outre telles propriétés, et tel nombre et en telle proportion qu'il convenait, à raison de l'espace où elle devaient se mouvoir et de manière qu'elles pussent le mieux atteindre les fins pour lesquelles elles étaient formées ».

Nous verrons que ces idées de Newton ont servi de base à la théorie des affinités de Bergman, de Berthollet, etc.

Mais comment la loi d'attraction qui n'est faite que pour indiquer les rapports proportionnels aux distances peut-elle s'appliquer aux affinités qui suppose le contact ? Comment peut-elle expliquer les phénomènes variés des combinaisons chimiques ?

Voici comment Buffon cherchait à résoudre ces questions :

« Les lois d'affinité par lesquelles les parties constituantes de ces diverses substances (du règne minéral) se séparent des autres pour se réunir entre elles et former des matières homogènes, sont les mêmes que la loi générale par laquelle tous les corps célestes agissent les uns sur les autres ; elles s'exercent également et dans les mêmes rapports des masses et des distances : un globule d'eau, de sable ou de métal agit sur un autre globule comme le globe de la terre agit sur celui de la lune : et si jusqu'à ce jour on a regardé ces lois d'affinité comme différentes de celles de la pesanteur, c'est faute de les avoir bien conçues, bien saisies, faute d'avoir embrassé cet objet dans toute son étendue. La figure, qui dans les corps célestes ne fait rien ou presque rien à la loi de l'action des uns sur les autres, parce que la distance est très grande, fait au contraire presque tout lorsque la distance est très petite ou nulle. Si la lune et la terre, au lieu d'une figure sphérique, avaient toutes deux celle d'un cylindre court, et d'un diamètre égal à celui de leurs sphères, la loi de leur action réciproque ne serait pas sensiblement altérée par cette différence de figure, parce que la distance de toutes les parties de la lune à celles de la terre n'aurait aussi que très peu variée ; mais si ces mêmes globes devenaient des cylindres très étendus et voisins l'un de l'autre, la loi de l'action réciproque de ces deux corps paraîtrait fort différente, parce que la distance de chacune de leurs parties entre

elles, et relativement aux parties de l'autre, aurait prodigieusement changée ; ainsi, dès que la figure entre comme élément dans la distance, la loi paraît varier, quoiqu'au fond elle soit toujours la même.

« D'après ce principe, l'esprit humain peut encore faire un pas, et pénétrer plus avant dans le sein de la nature : nous ignorons quelle est la figure des parties constituantes des corps ; l'eau, l'air, la terre, les métaux, toutes les matières homogènes sont certainement composées de parties élémentaires semblables entre elles, mais dont la forme est inconnue ; nos neveux pourront, à l'aide du calcul, s'ouvrir ce nouveau champ de connaissances, et savoir à peu près de quelle figure sont les éléments des corps ; ils partiront du principe que nous venons d'établir, ils le prendront pour base : *toute matière s'attire en raison inverse du carré de la distance, et cette loi générale ne paraît varier dans les attractions particulières que par l'effet de la figure des parties constituantes de chaque substance : parce que chaque figure entre comme élément dans la distance.* Lorsqu'ils auront donc acquis par des expériences réitérées, la connaissance de la loi d'attraction d'une substance particulière, ils pourront trouver par le calcul la figure de ses parties constituantes.

« Pour le faire mieux sentir, supposons, par exemple, qu'en mettant du vif-argent sur un plan parfaitement poli, on reconnaisse par des expériences que le métal fluide s'attire toujours en raison inverse du cube de la distance, il faudra chercher, par des règles de fausse position, quelle est la figure qui donne cette expression ; et cette figure sera celle des parties constituantes du vif-argent ; si l'on trouvait par ces expériences que ce métal s'attire en raison inverse du quarré de la distance, il serait démontré que ses parties constituantes sont sphériques, puisque la sphère est la seule figure qui donne cette loi, et qu'à quelque distance que l'on se place des globes, la loi de leur attraction est toujours la même.

« Newton a bien soupçonné que les affinités chymiques, qui ne sont autre chose que les attractions particulières dont nous venons de parler, se faisaient par des lois assez semblables à celles de la gravitation ; mais il ne paraît pas avoir vu que toutes ces lois particulières n'étaient que de simples modifications de la loi générale, et qu'elles n'en paraissaient différentes que parce qu'à une très petite distance la figure des atomes qui s'attirent, fait autant et plus que la masse pour l'expression de la loi, cette figure entrant alors pour beaucoup dans l'élément de la distance ».

Lavoisier admettait simplement l'attraction chimique ou l'affinité sans en rechercher ni la nature, ni les causes ; toutes ses expériences avaient pour but d'apprécier, la balance à la main, les variations de poids que subit la matière dans ses changements d'état ; il attachait également une grande importance aux mesures calorimétriques ! et, quoique regardant à tort la chaleur comme un fluide, c'est lui qui le premier a fait sentir toute son importance en chimie.

Mais revenons à Boerhaave, afin de mieux apprécier l'idée qu'il se faisait de l'affinité.

« Si donc, dit-il, il nous est permis de raisonner ici par analogie, il semble que tout ce que nous connaissons jusqu'à présent de l'action des menstrues,

procède de ce que leurs parties cherchent plutôt à s'unir avec les parties qu'elles doivent dissoudre, qu'à les fuir ou les repousser. Ainsi, il ne faut pas avoir recours ici à des actions mécaniques, ou à des propulsions violentes, ou à quelque antipathie naturelle, mais plutôt à une espèce d'amitié, si l'on peut donner ce nom à une tendance à l'union. Je conviens que c'est là une idée assez paradoxale ; mais qu'on réfléchisse sur ce qui se passe dans toute solution violente ; l'agitation, l'effervescence, le sifflement, le bruit ne dure que jusqu'à ce que toutes les parties du dissolvant aient embrassé toutes celles du corps à dissoudre : dès le moment qu'elles sont unies, la tranquillité revient. Si l'on en veut un exemple qu'on jette un petit morceau de fer dans de l'esprit de nitre ; aussitôt on verra des bulles se former, et s'élever jusqu'au haut du vase ; toute la liqueur sera en mouvement et en ébullition ; elle produira du bruit, et il en sortira une fumée presque enflammée. Mais tout cela ne durera qu'aussi longtemps qu'il y aura quelque particule saline du nitre qui ne sera pas encore étroitement unie avec quelque particule de fer. Dès que cette union sera complète, alors tout se remettra en repos, et l'acide se trouvera si étroitement joint avec le fer, qu'il ne sera presque pas possible de l'en séparer. »

Dumas a commenté éloquemment ce passage de Boerhaave. « Boerhaave, en insistant d'une manière spéciale sur ces circonstances, cherche, par diverses figures, à faire entendre sa pensée. Si le fer, dit-il, entre dans la menstrue, et s'il y reste, c'est qu'il se passe entre eux quelque chose qui est plutôt de l'amour que de la haine « *Magis ex amore quam odio* ». Pour Boerhaave, l'affinité n'est plus une ressemblance, c'est une aptitude des corps à s'unir, qui nécessite au contraire une dissemblance de nature. Il compare cette union à un mariage. Dans l'action de l'esprit de nitre sur le fer, il voit des noces qui se célèbrent, et il faut convenir qu'il y a quelque vérité dans cette comparaison poétique. Il revient à plusieurs reprises sur ce sujet. Ces idées le frappent beaucoup, il insiste : « Je vous prie, dit-il, mes chers auditeurs, recueillez avec soin mes paroles. Ce que j'avance est bien digne de votre attention, et mérite de rester dans votre souvenir. Un menstrue agit en désagrégeant les corps solides : mais encore une fois, quand leurs particules sont séparées, disjointes, il les maintient en dissolution. Or comment cela se ferait-il, si le menstrue et le corps à dissoudre ne se trouvaient combinés après la réaction par une *affinité* propre qui les réunit en un corps homogène? »

Bœrhaave avait bien vu les deux effets de l'action chimique : la combinaison qui en est le résultat définitif, et les circonstances qui l'accompagnent ordinairement, telles que la chaleur, le bruit, l'effervescence.

Après avoir attribué à une force spéciale la tendance à s'unir que possèdent les corps, on ne tarda pas à s'apercevoir que cette force est variable en intensité d'un corps à l'autre. Comme le fait remarquer M. Schulzenberger, les premiers essais de comparaison des corps, au point de vue de leur tendance à se combiner avec une même substance, remontent à l'époque de Glauber et de Boyle.

Dès 1648, Glauber avait rangé les métaux, d'après leur ordre d'affinité pour le mercure, ainsi qu'il suit :

Or, Argent, Cuivre, Fer.

Boyle fait observer que si le cuivre précipite l'argent de ses solutions, celui-ci, à son tour, est précipité par le zinc ou par le fer.

Stahl avait annoncé que les métaux, dans leurs combinaisons avec le soufre, pouvaient se déplacer mutuellement dans un ordre déterminé : le fer déplace le cuivre, celui-ci déplace le plomb, le plomb met en liberté l'argent, l'antimoine enlève le soufre au cinabre. En outre, il classait les métaux d'après leur solubilité dans les acides, (zinc, fer, cuivre, plomb, étain, mercure, argent), et les acides d'après leur affinité pour les alcalis, en faisant remarquer que l'acide vitriolique met en liberté l'acide nitrique, et que ce dernier déplace l'acide muriatique du sel marin.

Ce fut Geoffroy, membre de l'Académie des Sciences, qui, en 1718, dressa la première table d'affinité ou, comme il l'appelait, des *différents rapports observés, en chimie, entre différentes substances*, en prenant ce terme de rapport comme synonyme de *convenance*, de *disposition à s'unir*. Si deux substances, disait-il, ayant quelque disposition à se joindre l'une avec l'autre se trouvent unies entre elles, et s'il en survient une troisième ayant plus de rapport avec l'une des deux premières que celle qui s'y trouve déjà unie, elle fait lâcher prise à celle-ci.

La table de Geoffroy contient 16 colonnes ; en voici un exemple :

Acides en général	Acide vitriolique	Acide nitrique	Acide muriatique	Soufre
Alcali fixe. Alcali volatil. Terres absorbantes. Métaux.	Alcali fixe. Alcali volatil. Terres absorbantes. Fer. Cuivre. Argent.	Fer. Cuivre. Plomb. Mercure. Argent.	Etain. Antimoine. Cuivre. Plomb. Argent. Mercure. Or.	Alcali fixe. Fer. Cuivre. Plomb. Argent. Antimoine. Mercure. Or.

Alcali fixe	Alcali volatil	Terres absorbantes	Métaux	Mercure
Acide vitriolique. Acide nitrique. Acide muriatique. Vinaigre. Soufre.			Acide muriatique. Acide vitriolique. Acide nitrique. Soufre.	Or. Argent. Plomb. Cuivre. Zinc. Antimoine.

La première colonne indique l'ordre des affinités générales des corps pour les acides ; la seconde colonne, l'ordre des affinités des différents corps pour l'acide vitriolique, etc.

Dans la première colonne, par exemple, on trouve classés en dernier les métaux ; cela veut dire que si à une dissolution d'un sel métallique, on ajoute une terre, et on doit entendre par ce mot terre surtout la magnésie, le sel se décomposera, et l'oxyde métallique se précipitera. L'alcali volatil étant placé dans la première colonne avant les terres, cela indique que si l'on vient à ajouter de l'ammoniaque à la dissolution d'un sel terreux, l'alcali déplacera la terre, et celle-ci se précipitera, etc.

Nous trouvons dans la *Philosophie chimique* de Dumas une juste appréciation du travail de Geoffroy, que nous nous faisons un plaisir de rapporter ici textuellement :

« Cette table d'affinité exprimait donc des faits certains : elle avait pourtant son danger, que vous allez comprendre tout à l'heure ; mais ce n'est pas là ce qui frappa les contemporains de Geoffroy. Quand elle fut présentée à l'Académie, on ne peut pas dire qu'elle y fut bien venue. L'idée de *force* était à cette époque énergiquement repoussée de la chimie : on ne voulait pas en entendre parler. Aussi la Notice dont le travail de Geoffroy fut l'objet est-elle écrite avec la plus grande réserve. L'historien de l'Académie remarque qu'il est bien difficile d'expliquer l'action chimique, et, par exemple, les précipitations métalliques. Pourquoi le cuivre est-il séparé de l'acide sulfurique par le fer ? C'est une affaire de convenance plus grande, dit-il ; et les sympathies, les attractions conviendraient bien ici, si les sympathies, les attractions étaient quelque chose. Puis écoutez-le en 1731. Geoffroy était mort ; il était chargé de son éloge ; il pouvait parler avec plus de franchise des tables d'affinité : il n'avait plus à craindre d'affliger son collègue. Voilà ce qu'il en dit : « Il donna (Geoffroy), en 1718, un *système singulier* et une table d'affinités chimiques. Ces affinités firent de la peine à quelques-uns qui craignirent que ce ne fussent des *attractions déguisées*, d'autant plus dangereuses, que d'habiles gens ont déjà su leur donner des formes séduisantes. Mais enfin on reconnut qu'on pouvait passer par-dessus ce scrupule.

« Des attractions déguisées ! C'est là ce qui effraye les contemporains de Geoffroy à la lecture de son Mémoire. Ils ont presque envie de se soulever contre ces affinités, dans la crainte qu'elles ne cachent des attractions ! Ce n'est qu'avec peine et après y avoir mûrement réfléchi qu'ils consentent à passer par-dessus cette grave difficulté.

« Vous entendez là le cri d'alarme de la mauvaise physique du temps ; mais vous n'y trouvez rien qui décèle le danger réel de la table d'affinité de Geoffroy. Le véritable défaut et les inconvénients de son système ne furent sentis que longtemps après.

« Considérées en elles-mêmes, rien de mieux que des séries linéaires exprimant l'ordre des affinités basé sur l'observation. Ce sont des manières de représenter les résultats de l'expérience qui peuvent avoir une utilité incontestable. Mais là ne s'arrêtaient pas les prétentions de l'auteur : il s'imaginait que les

rapports exprimés par sa table, et qui étaient vrais pour les circonstances dans lesquelles il avait opéré, représentaient des faits absolus. Il se croyait donc en droit de prédire en toute occasion l'action réciproque des corps compris dans sa table ; chose impossible, puisque cette action varie avec des circonstances physiques, dont il n'avait pas tenu compte. Ainsi, il confond, les faits observés à sec avec ceux qui s'opèrent sous l'influence de l'eau ; cependant les résultats peuvent être inverses.

« Supposons, par exemple, qu'il ait admis, sur la foi de sa table, que le carbonate d'ammoniaque et le sulfate de chaux doivent se décomposer mutuellement. Cela est vrai, si l'on prend les deux sels en dissolution pour les faire réagir l'un sur l'autre ; mais prenez-les à l'état solide, mettez-les dans une cornue, et essayez si la chaleur déterminera entre eux une réaction. Comme vous le savez parfaitement, il ne s'en produira aucune : le carbonate d'ammoniaque se volatilisera, et le sulfate de chaux restera intact. Si même, au contraire, vous faisiez chauffer ensemble le sulfate d'ammoniaque et le carbonate de chaux qui se forment, quand on mêle les dissolutions de sulfate de chaux et de carbonate d'ammoniaque, vous détermineriez une réaction inverse, et les deux sels primitifs se reproduiraient.

« Les prétentions de Geoffroy étaient donc beaucoup trop élevées, et les applications qu'il voulait faire de sa table étaient inexactes. On ne s'aperçut pas de la fausseté du principe qui lui servait de base ; on s'attacha seulement à ses conséquences, qui ne pouvaient manquer de faire une vive sensation. Figurez-vous effectivement une voix qui s'élève pour annoncer que les observations confuses et si nombreuses déjà connues peuvent se rattacher l'une à l'autre par un lien qui n'avait pas encore été aperçu. Représentez-vous un chimiste qui vient dire : Parmi les phénomènes chimiques que vous voyez produire dans les cours, qui se passent dans vos laboratoires ou dont la nature vous rend témoins, il en est une multitude dont une table unique peut vous donner la clé sur le champ. C'est là ce que signifiait le mémoire de Geoffroy, et vous comprenez quel mouvement il dut exciter. Aussi, dès que cette table eût été répandue parmi les chimistes, chacun d'eux voulut faire la sienne. Les uns y mettaient un plus grand nombre de colonnes, les autres moins. Tel y faisait figurer des centaines de corps ; tel autre voulait en avoir davantage encore. »

Grosse (1730), Gellert (1730), Limbourg (1758), Marcher (1762), De Fourcy (1773), Demarchy (1774), Erxelben et Weigel (1775), Bergman (1775), Guyton-Morveau (1777), Wenzel (1777), Wiegleb (1781), publièrent, à tour de rôle, des tables d'affinités plus complètes que celle de Geoffroy.

Gellert, dans sa table, renversa, on ne sait trop pourquoi, l'ordre adopté par Geoffroy, en plaçant le plus près les substances qui ont le moins d'affinité, et éloignant celles qui ont le plus de tendance à s'unir.

Baron, qui n'était pas partisan du système des affinités, avait appelé, dans les notes qu'il ajouta à la chimie de Lémery, les chimistes qui passaient leur temps à dresser ces tableaux, des *faiseurs de tables*. Cette expression émût profondément Macquer, qui lui répondit vertement dans son *Dictionnaire de chimie* (Voir le mot *affinité* de la 2e édition du *Dict. de chimie* de Macquer).

En 1773, Baumé distingua nettement, le premier, les rapports d'affinité par voie humide de ceux par voie sèche : « Les différentes tables des rapports, publiées jusqu'à présent; dit-il, n'indiquent point si les affinités qu'on y expose, ont lieu par la voie sèche ou par la voie humide. Comme j'ai observé que les résultats ne sont pas toujours les mêmes, je propose deux tables des rapports : l'une indique l'ordre des affinités des corps par la *voie humide*, et la seconde indique le même ordre des affinités par la *voie sèche* : ce sont les seules manières d'opérer dans la chimie. Je pense qu'au moyen de ces deux tables, on peut établir les affinités avec plus d'ordre, d'exactitude et de précision, qu'on n'a pu le faire jusqu'à présent. Les affinités établies sous ces deux points de vue, sont plus méthodiques et plus conformes aux différentes manières d'opérer. Je ferai remarquer à mesure que les occasions se présenteront, qu'il y a une infinité de circonstances, où des corps qui ont ensemble la plus grande affinité par la voie humide, ne l'ont que très faible par la voie sèche, et *vice-versâ* ; c'est ce qui m'a fait penser que cette table serait extrêmement utile. » (*Traité de chimie expérimentale*, 1773, Tome Ier, p. 22).

Les tables d'affinité de Bergman eurent une grande renommée. Elles se composent de 59 colonnes, indiquant les affinités chimiques ou attractions électives pour 59 corps distincts ; chaque colonne est double, l'une est relative à la *voie humide*, l'autre à la *voie sèche*.

« L'observation nous a fait connaître, dit Bergman, que toutes les substances de la nature, abandonnées à elles-mêmes et placées à des distances convenables, tendent à s'approcher mutuellement, et à entrer en contact les unes avec les autres. Cette tendance est connue depuis longtemps sous le nom d'*attraction*. Je ne me propose pas ici de rechercher la cause de ces phénomènes ; mais il importe de connaître les lois qu'elle suit dans ses opérations, afin de pouvoir la considérer comme une force déterminée, quoique le mécanisme de son action soit encore inconnu.

« L'illustre Newton a clairement démontré que les grands corps de l'univers exercent leurs attractions en raison directe de leurs masses, et en raison inverse du carré de la distance. Mais la tendance à l'union, qui s'observe entre tous les corps voisins, sur la surface de la terre, paraît soumise à des lois très différentes. On peut appeler celle-ci *attraction prochaine*, parce qu'elle n'agit que sur de petites molécules, et qu'elle s'étend à peine au-delà du contact ; et donner le nom d'attraction éloignée à la première, qui exerce son action sur de grandes masses, et dans un espace immense. Je dis que les lois de ces deux espèces d'attraction *paraissent* différentes entre elles, parce que toute la différence ne dépend, peut-être, que des circonstances. En effet, si l'on a égard à la distance immense des corps célestes, on peut négliger leurs diamètres, et les considérer comme des *points gravitants*. Il en est tout autrement des corps qui sont près les uns des autres ; ici la figure et la situation, non seulement du tout, mais même de chaque partie, produisent de grandes variations dans les effets de l'attraction. Ainsi les quantités qu'on peut négliger dans l'attraction éloignée, modifient considérablement les lois de l'attraction prochaine ; d'ailleurs la grande action de notre globe influe continuellement sur ces lois, et les dérange dans tous

les cas. La même force peut donc, suivant les circonstances, produire des effets très différents. Comme nous manquons de moyens pour reconnaître dans chaque cas particulier, la figure et la position des molécules, il ne nous reste plus qu'à déterminer par des expériences exactes et nombreuses, les rapports que les différents corps ont entre eux à l'égard de l'attraction. »

L'affinité élective de Bergman se définit comme les rapports d'affinités de Geoffroy ; elle est révélée par l'action qu'exerce un corps sur une combinaison de deux autres.

« Soit A, dit Bergman, une substance que d'autres substances hétérogènes *a*, *b*, *c*, etc., attirent ; supposons d'ailleurs, que A combiné avec *c* jusqu'au point de saturation, ce que nous désignerons toujours par la réunion de A et de $c = Ac$, tende à s'unir à *b* qu'on lui ajoute, en se séparant de *c* ; on dit alors que A attire plus fortement *b* que *c*, ou que *b* a une attraction élective plus forte que *c*. Supposons enfin que A*b* soit décomposé par l'addition de *a*, que *b* soit rejeté, et que *a* prenne sa place, il s'ensuivra que la force attractive de *a* l'emporte sur celle de *b*, et que la série *a*, *b*, *c*, etc., sera exactement dans l'ordre de l'efficacité des forces attractives de ces trois substances. Plusieurs donnent le nom d'*affinité* à ce que nous avons nommé *attraction*. J'employerai indifféremment ces deux termes par la suite, quoique le premier, comme plus métaphysique, paraisse moins propre dans un ouvrage de physique. »

En outre de l'attraction élective simple, Bergman, le premier, distingua l'attraction élective double, c'est-à-dire la double décomposition.

Avant lui, en effet, on confondait les résultats de l'affinité entre trois substances avec ceux dans lesquels quatre substances se trouvaient en présence, c'est-à-dire les produits des affinités électives simples avec ceux des affinités doubles ; et comme ils sont très différents, on tirait de cette circonstance mal comprise une objection contre la théorie de l'affinité. Ainsi, d'après la table de Geoffroy, les alcalis fixes ont plus d'affinité que la chaux pour les acides, puisqu'en effet, ils séparent la chaux du sulfate de chaux.

Cependant, disait-on, si on dissout du carbonate de chaux dans l'acide azotique, et qu'on ajoute une dissolution de sulfate de potasse, le sulfate de chaux se régénère aussitôt ; donc la chaux a plus d'affinité ici pour les acides que les alcalis. Bergman remarque avec raison que les deux circonstances sont très différentes ; puisque, dans l'une, trois substances seulement sont en présence, tandis que dans l'autre il y en a quatre. Il explique la production du sulfate de chaux dans le mélange de l'azotate de chaux avec le sulfate de potasse, d'après les affinités électives doubles, en concevant que la somme des deux affinités qui tendent à effectuer la décomposition l'emporte sur celles des affinités qui tendent à conserver les deux sels dans leur état actuel.

Voici la marche suivie par Bergman pour composer ses tables d'affinité :

« Supposons que nous ayons à déterminer les attractions respectives des quatre substances différentes *a*, *b*, *c*, *d*, etc., par rapport à une cinquième A.

« *a*) Dissolvons *Ad* (c'est-à-dire A combiné avec *d* jusqu'à saturation) dans l'eau distillée, et ajoutons-y peu à peu *c*, qui par lui-même sera soluble dans l'eau, ou tout à fait insoluble. Supposons-le soluble, alors il faut se servir de la

dissolution concentrée, autant qu'il est possible, et la verser goutte à goutte dans la dissolution A*d* ; il arrive souvent qu'elle la trouble tout de suite, et qu'elle y produit un précipité, lequel après avoir été recueilli et bien lavé, présente les propriétés de A*c*, et n'est autre chose que cette nouvelle combinaison ; d'autres fois c'est *d* lui-même devenu libre, et quelquefois enfin c'est un composé de tous les deux, c'est-à-dire de A*c* et de *d*. Il reste ensuite à examiner si une suffisante quantité de *c*, peut chasser en entier *a* de sa première combinaison. En général, on doit bien remarquer ici qu'il est quelquefois nécessaire d'employer une quantité de *c* double, triple, et même dans certains cas quadruple, de celle qui est nécessaire pour saturer A lorsqu'il est libre. Si *c* n'occasionne aucun précipité, même après l'espace de plusieurs heures, alors on fera cristalliser la liqueur par une évaporation spontanée, ou bien on l'évaporera jusqu'à siccité, en évitant soigneusement de donner un trop grand degré de chaleur, de peur qu'il ne trouble les affinités. Ici la connaissance de la saveur des différentes substances, celle de leur solubilité, de leur faculté de s'effleurir et de leurs autres propriétés, de celles même qui paraissent d'ailleurs de peu de conséquence, est d'un grand secours pour juger facilement et sûrement s'il y en a eu décomposition, et de qu'elle espèce elle est. Souvent la substance qui reste libre, que ce soit celle qu'on a ajoutée, ou celle qui a été dégagée, donne beaucoup d'embarras au physicien qui cherche à s'assurer de la nature du nouveau composé, parce qu'elle en masque les véritables propriétés : on doit donc, si cela se peut, l'enlever avec précaution, par le moyen de l'eau ou de l'esprit-de-vin, suivant les circonstances.

« Supposons à présent que *c* soit insoluble dans l'eau, et que ce soit, par exemple, un métal, il faut en plonger une lame bien polie et bien décapée dans la dissolution de A*d*, et observer s'il se dépose quelque chose dessus. Après avoir ainsi plongé plusieurs lames successivement, on parvient enfin à connaître si *d* se sépare en entier, ou seulement en partie. Il arrive souvent, quoique la lame soit limée depuis peu, qu'on n'aperçoit aucune décomposition, à moins qu'il n'y ait un petit excès d'acide dans la dissolution A*d* : il n'est pas même nécessaire, autant que j'ai pu m'en assurer jusqu'à présent, que cet excès provienne d'un acide de même nature que celui du composé A*d*, plutôt que d'un autre.

« Si l'esprit-de-vin très rectifié ne peut dissoudre que l'une ou l'autre des combinaisons A*d* et A*c*, il est presque inutile d'employer l'évaporation, car après avoir laissé reposer le mélange pendant quelques heures, l'esprit-de-vin qu'on ajoute en sépare tout ce qu'il ne peut dissoudre.

« L'odeur indique aussi quelquefois ce qui se passe ; c'est ainsi qu'il est aisé de reconnaître par son moyen le vinaigre, l'acide des fourmis, du sel, du nitre, l'alcali volatil, etc., devenus libres. Le goût instruit pareillement ceux qui ont le palais bien exercé.

« *b)* Il faut ensuite traiter A*d* séparément avec *b*, et *a*, de la même manière que nous l'avons traité avec *c*.

« *c)* Enfin on traitera de même A*c*, A*b*, A*a*, etc., chacun à son tour.

« C'est par un tel examen fait avec l'attention convenable, qu'on parvient enfin à connaître l'ordre des attractions ; mais ce travail demande de la part du

chimiste, toute la patience, le soin, l'exactitude, la science et l'habitude dont il est capable.

« Supposons qu'on veuille découvrir l'ordre respectif des cinq substances *a*, *b*, *c*, *d* et *e* par rapport à A : il faudra faire pour cela vingt expériences principales, qui en renferment plusieurs autres chacune. Une série de 10 termes exige 90 expériences; et, en général, soit *n* le nombre des termes de la série, $n \times (n-1)$ sera celui des expériences.

« *d*) On doit examiner de même par la voie sèche les nouvelles combinaisons de A avec *a*, *b*, *c*, etc., chacune séparément : ces expériences se font dans un creuset chauffé jusqu'à l'incandescence, ou mieux encore si l'on peut, dans une cornue, afin de retenir en même temps ce qui est volatil. »

Voici un exemple des tables de Bergman :

ACIDES

Acide vitriolique.		Acide nitrique.		Acide muriatique.	
Voie humide.	*Voie sèche.*	*Voie humide.*	*Voie sèche.*	*Voie humide.*	*Voie sèche.*
Barote.	Barote.	Barote.	Barote.	Barote	Barote.
Potasse.	Potasse.	Potasse.	Potasse.	Potasse.	Potasse.
Soude.	Soude.	Soude.	Soude.	Soude.	Soude.
Chaux.	Chaux.	Chaux.	Chaux.	Chaux.	Chaux.
Alcali volatil.	Magnésie.	Alcali volatil.	Magnésie.	Alcali volatil.	Magnésie.
Magnésie.	Ch. métalliques.	Magnésie.	Ch. métalliques.	Magnésie.	Ch. métalliques.
Alumine.	Alcali volatil.	Alumine.	Alcali volatil.	Alumine.	Alcali volatil.
Chaux de zinc.	Alumine.	Chaux de zinc.	Alumine.	Chaux de zinc.	Alumine.
— de fer.		— de fer.		— de fer.	
— de manganèse.		— de manganèse.		— de manganèse.	
— de cobalt.		— de cobalt.		— de cobalt.	
— de nickel.		— de nickel.		— de nickel.	
— de plomb.		— de plomb.		— de plomb.	
— d'étain.		— d'étain.		— d'étain.	
— de cuivre.		— de cuivre.		— de cuivre.	
— de bismuth.		— de bismuth.		— de bismuth.	
— d'antimoine.		— de plomb.		— d'antimoine.	
— d'arsenic.		— d'antimoine.		— d'arsenic.	
— de mercure.		— d'arsenic.		— de mercure.	
— d'argent.		— de mercure.		— d'argent.	
— d'or.		— d'argent.		— d'or.	
— de platine.		— d'or.		— de platine.	
Eau.		— de platine.		Eau.	
Esprit-de-vin.		Eau.		Esprit de-vin.	
		Esprit-de-vin.			

CHAUX

Potasse.		Soude.		Alcali volatil	
Voie humide.	*Voie sèche.*	*Voie humide.*	*Voie sèche.*	*Voie humide.*	*Voie sèche.*
Acide vitriolique.	Ac. phosphorique.	Acide vitriolique.	Ac. phosphorique.	Acide vitriolique.	Acide vitriolique.
— nitreux.	— boracin.	— nitreux.	— boracin.	— nitreux.	— nitreux.
— marin.	— arsénical.	— marin.	— arsénical.	— marin.	— marin.
— sébacé.	— tungstique.	— sébacé.	— tungstique.	— sébacé.	— sébacé.
— fluorique.	— vitriolique.	— fluorique.	— vitriolique.	— fluorique.	— fluorique.
— phosphorique.	— nitreux.	— phosphorique.	— nitreux.	— phosphorique.	etc.
— oxalin.	— marin.	— oxalin.	— marin.	— oxalin.	
— tartareux.	— sébacé.	— tartareux.	— sébacé.	— tartareux.	
— arsénical.	— fluorique.	— arsénical.	— fluorique.	— arsénical.	
etc.	etc.	etc.	etc.	etc.	

Nous ne saurions mieux faire maintenant pour achever de faire connaître le système des affinités de Bergman, que de rapporter les paroles que Dumas consacre à l'illustre chimiste suédois, dans sa *Philosophie chimique* :

« Bergman s'était d'abord adonné à l'étude de l'astronomie. Les idées de Newton l'avaient vivement frappé. Rempli d'admiration pour sa découverte des lois de la gravitation universelle, et pressé par un noble sentiment d'émulation, il ambitionna de répandre sur la science des mouvements moléculaires une lumière semblable à celle que Newton avait fait briller sur la science qui s'occupe des mouvements des corps célestes. C'est là l'idée qui l'a toujours dominé : on voit que ce fut l'occupation de toute sa vie. Malheureusement il a échoué.

« Bergman avait reçu de la nature et de la fortune tout ce qu'il faut pour se livrer avec succès aux recherches de laboratoire. Homme d'expérience, il a constamment pris dans ses mémoires l'observation pour guide, et l'on pourrait croire que jamais il ne s'en est écarté. Mais lit-on son *Traité des affinités chimiques*, on ne peut s'expliquer les fautes qu'il contient, si l'on admet qu'il ait accordé à l'observation des faits toute l'importance qu'elle mérite.

« Pour Bergman, les affinités sont constantes. Il y a bien, dit-il, quelques irrégularités ; mais ces cas extraordinaires sont comme les comètes dont on n'a pu encore, à défaut d'observation, calculer l'orbite. Il n'hésite pas à prononcer une sentence générale, et, d'après lui, on peut prévoir tous les effets par l'affinité, à quelques exceptions près. De là ses tables d'affinités inconcevables dans un travail réfléchi. En voulez-vous quelques exemples? Cherchez l'ordre d'affinité des bases pour l'acide sulfurique ; vous trouverez et vous n'en serez pas surpris, la baryte au premier rang, et l'oxyde d'argent se rencontrera dans l'un des derniers. Voyez ensuite comment sont classées les bases par rapport à leur affinité pour l'acide muriatique ; vous verrez encore la baryte à leur tête, et l'oxyde d'argent vers la fin. Admettre que, par la voie humide, la baryte et l'oxyde d'argent se comportent avec l'acide sulfurique de la même manière qu'avec l'acide chlorhydrique ! Il faut le lire pour en être convaincu.

« Cette opinion erronée sur l'affinité de la baryte pour l'acide sulfurique, qui faisait croire que l'action de cette base sur les acides l'emportait sur celle de toute autre base, se conserva longtemps et eut de fâcheuses conséquences, qui firent voir toute l'étendue des abus introduits dans ces sortes de Tables. Pendant notre première Révolution, la soude vint à manquer ; il fallait que la France trouvât dans son sein le moyen de s'en procurer ; il s'agissait donc d'inventer un procédé commode pour en fabriquer. Que fit-on ? On songea tout de suite à décomposer le sel marin par la baryte. On ne voyait dans ce projet qu'une seule difficulté à surmonter, celle d'avoir de la baryte à bon marché. Cependant ce problème finit par être très bien résolu. Une fabrique fut établie à Paris. Déjà elle avait produit quelques centaines de quintaux de cet alcali, qui ne revenait point à un prix trop élevé. Enfin il ne restait plus qu'une petite chose à faire, celle à laquelle on avait le moins songé, parce qu'on la regardait comme la plus facile : il fallait, pour qu'un succès couronnât l'entreprise, décomposer le sel marin par la baryte ; mais il se trouva, malgré les tables d'affinités, que la baryte ne décomposait pas le sel marin.

« Dans l'ouvrage de Bergman, vous ne rencontrerez pas seulement des erreurs de détails, telles que celle dont je viens de vous entretenir, mais aussi des erreurs d'ensemble, de graves erreurs. »

Dans toute décomposition, Kiwran considérait : 1° les forces qui s'opposent à la décomposition, ou qui tendent à conserver les corps dans leur état actuel ; 2° les forces qui tendent à effectuer les décompositions, ou à former de nouveaux composés. Il donna aux premières le nom d'*affinités quiescentes* ; et aux dernières, celui d'*affinités divellentes*. Si la somme des affinités divellentes est plus grande que celle des affinités quiescentes, la double décomposition aura lieu.

Kirvan, après avoir déterminé, comme nous l'avons déjà dit (voir *Loi de Wenzel*) les quantités d'acide réel contenues dans les acides chlorhydrique, sulfurique et nitrique ordinaires, ajoute :

« Mais l'objet principal que je me suis proposé depuis peu dans ces recherches, a été de déterminer le degré d'affinité ou d'attraction qui existe entre les acides minéraux et les différentes bases avec lesquelles ils peuvent se combiner ; objet de la plus grande importance, puisqu'il doit servir de fondement à la chimie considérée comme science..... La découverte de la quantité d'acide réel existant dans chacun des acides minéraux en liqueur, de la proportion d'acide réel qu'une quantité donnée d'une base exige pour sa saturation, m'a conduit, sans y penser, à une méthode qui me paraît être la véritable pour déterminer, le degré d'attraction de chacun des acides avec les diverses bases auxquelles ils peuvent s'unir ; car il m'était impossible de ne pas remarquer :

1° Que la quantité d'acide réel nécessaire pour saturer un poids donné de chacune des bases, est en raison inverse de l'affinité des bases avec l'acide ;

2° Que la quantité de chacune des bases, nécessaires pour saturer une quantité donnée de chaque acide, est en raison inverse de l'affinité du même acide avec la base.

« C'est ainsi que 100 grains de chacun des acides demandent une plus grande quantité d'alcali fixe pour leur saturation que de terre calcaire ; plus de celle-ci

que d'alcali volatil, que de magnésie ; enfin plus de magnésie que d'alumine, comme l'indique la table suivante :

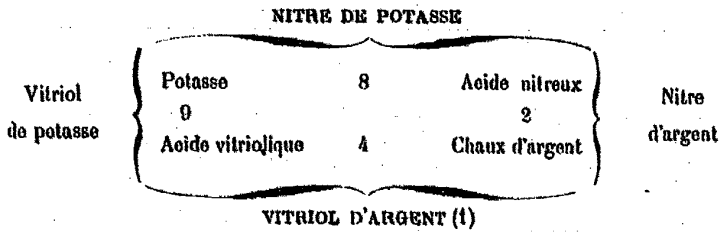
Quantités de bases que 100 grains de chacun des acides minéraux demandent pour leur saturation :

	Potasse	Soude	Chaux	Ammoniaque	Magnésie	Alumine
Acide vitriolique...	215	165	110	90	80	75
Acide nitreux	215	165	96	87	75	65
Acide muriatique..	215	158	89	79	71	55

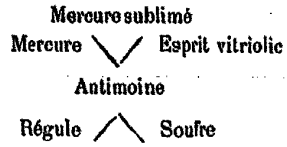
« Comme les rapports de ces nombres se trouvent d'accord avec tout ce que les expériences ordinaires nous apprennent touchant l'affinité des acides avec les bases, on pourra les regarder comme l'expression convenable du degré de cette affinité..... Ainsi l'affinité de l'acide vitriolique avec la potasse, c'est-à-dire, la force avec laquelle ils s'unissent ou tendent à s'unir entre eux, est à l'affinité du même acide avec la chaux :: 215 grains : 110 ; et à celle avec laquelle l'acide nitreux attire la chaux :: 215 grains : 96, etc. »

En 1782, Elliot publia à la suite de ses *Éléments de philosophie naturelle* les tables d'affinité de Bergman, et y ajouta une colonne dans laquelle il exprimait les affinités par des chiffres. « Que l'on suppose, dit Elliot, que la potasse et l'acide vitriolique s'attirent avec une force = 9, que la chaux d'argent et l'acide nitreux s'attirent avec une force = 2; que l'affinité de l'acide nitreux avec la potasse soit = 8, et celle de l'acide vitriolique avec la chaux d'argent = 4. Comme 4 + 8 est plus grand que 9 + 2, la décomposition a lieu, et il se forme deux nouveaux composés, savoir du nitre de potasse et du vitriol d'argent. »

Il indique ces réactions dans le schèma suivant :



(1) Béguin eut le premier l'idée de cette disposition synoptique des parties d'un composé qui passent à une nouvelle combinaison ; dans ses Eléments de chymie (1608), il donne la figure suivante pour montrer l'erreur de ceux qui pensaient que la poudre d'émétique, ou d'algaroth, provenait du mercure, parce qu'on employait, dans sa préparation, le mercure sublimé :



Voici ce qu'il dit à ce sujet :

« Je ne me peux toutefois assez estonner comme plusieurs doctes, mais peu experts, se sont laissés emporter à une opinion de croire que cette poudre émétique provient du mercure su-

On avait espéré, en effet, arriver à traduire les affinités des différents corps en chiffres, en employant la méthode des approximations successives. L'acide sulfurique, déplaçant l'acide azotique de l'azotate de potasse, a plus d'affinité pour cet alcali que l'acide azotique ; on peut donc représenter l'affinité de l'acide sulfurique pour la potasse par le chiffre 9, par exemple, et l'affinité de l'acide azotique pour ce même alcali par le chiffre 8. La potasse, déplaçant l'oxyde d'argent de sa combinaison avec l'acide sulfurique, possède une affinité plus grande pour cet acide que l'oxyde d'argent ; l'affinité de l'oxyde d'argent pour l'acide sulfurique est donc plus petite que 9. Représentons-la par le chiffre 4. L'affinité de l'acide azotique pour l'oxyde d'argent doit être moindre que 8 et que 4 ; en outre, ajoutée à 9, elle doit faire un total inférieur à $8+4$; supposons-là donc égale à 2.

On voit que, par cette méthode, le choix des nombres est de plus en plus restreint et de moins en moins indéterminée, puisqu'il faut que le nombre adopté satisfasse à un grand nombre d'inégalités tirées de toutes les décompositions connues.

Mais malheureusement il arrive souvent que l'affinité d'un corps pour un autre doit être compris, d'après un groupe de réaction, entre 28 et 32 par exemple, tandis qu'un autre groupe de réaction assigne à cette affinité une valeur intermédiaire entre 4 et 11. Il est impossible alors de faire concorder les faits avec la théorie.

La plupart des chimistes de cette époque cherchèrent par différents moyens à exprimer les affinités par des nombres ; ainsi firent Fourcroy et Guyton-Morveau. Voici un tableau dû à Guyton-Morveau :

blimé, et non du régule d'antimoine. Car j'ay assez faict paroistre cy devant à toutes sortes de qualités de personnes, et gens doctes, qui ont honoré mon petit laboratoire de leur présence, et ce par raison fondée sur l'expérience (vu que je n'en admets point d'autre en cet art) que la poudre émétique n'est autre chose que le régule d'antimoine dissous et calciné par l'esprit vitriolic du sublimé, duquel esprit elle retient d'autant plus ou moins qu'elle est beaucoup ou peu lavée...

« C'est pourquoy retournant à mon propos, je dis que l'esprit vitriolic a une extrême sympathie avec les métaux, et d'autant plus ou moins avec les autres minéraux, qu'ils approchent ou qu'ils sont éloignés de la nature métallique. Et parce que le régule d'antimoine approche plus de la nature métallique que le mercure ; voilà pourquoi distillant le mercure sublimé avec l'antimoine, l'esprit vitriolic du sublimé quitte le mercure, et se joint et attache au régule de l'antimoine. Et se sentant pressé et chassé par la chaleur, dissout et calcine le régule, et passe en liqueur gommeuse ou huileuse par le bec de la cornue : et tombant goutte à goutte dans l'eau qui est dans le récipient, l'esprit de vitriol se dissout dans l'eau, et le régule tombe en poudre blanche au fond du récipient. Ceci se reconnaît au goût de l'eau, qui est imprégné de l'esprit vitriolic, et à la fusion de la poudre émétique à fort feu de soufflets, laquelle se trouve un vrai régule d'antimoine. D'avantage après que toute la liqueur gommeuse est distillée, ne reste plus dans la cornue que le mercure du sublimé et le soufre de l'antimoine ; parce qu'ils ont une extrême sympathie par ensemble, en donnant feu de suppression, ils se subliment par ensemble au col de la cornue en cinabre. Je conclus donc par ces expériences infaillibles que la poudre émétique n'est autre chose que le régule d'antimoine calciné par l'esprit vitriolic qui est dans le sublimé. »

Table des expressions numériques des affinités de cinq acides et de sept bases, suivant les rapports constants indiqués par les observations les plus familières.

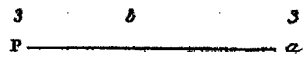
	Acide vitriolique	Acide nitreux	Acide muriatique	Acide acéteux	Acide méphitique
Barote.....	65	62	36	29	14
Potasse.....	62	58	32	26	9
Soude.....	58	50	28	25	8
Chaux.....	54	44	20	19	12
Ammoniac.....	46	38	14	20	4
Magnésie.....	50	40	16	17	6
Alumine.....	40	36	10	15	2

Cependant toutes ces tentatives échouèrent et tombèrent bientôt dans l'oubli.

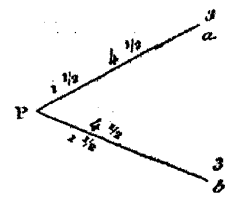
Higgins semble s'être préoccupé beaucoup des forces qui unissent entre eux les atomes, c'est-à-dire de l'affinité. Voici à ce sujet un passage de son ouvrage intitulé *A comparative views of the phlogistic and antiphlogistic théories* (1790), passage traduit par M. Schultzenberger (article *Affinité* du *Dictionnaire de chimie de Wurtz*).

« L'air nitreux, suivant Kirwan, contient 2 parties d'air déphlogistiqué pour 1 d'air phlogistiqué.... Je pense que chaque particule d'air phlogistiqué (azote) est unie à deux particules d'air déphlogistiqué (oxygène), et que ces molécules sont entourées d'une commune atmosphère de calorique.

« Pour mieux faire saisir ma pensée, supposons que P soit une particule ultime d'air phlogistiqué (dans le langage actuel, un atome d'azote) qui attire l'oxygène avec une force égale à 3 ; soit *a* un atome d'oxygène dont l'attraction pour l'azote est supposée aussi égale à 3 ; la force qui les unit est égale à 6.



« Considérons ce nombre comme la valeur maximum de la force qui peut exister entre l'oxygène et l'azote. Supposons maintenant qu'un second atome d'oxygène *b* s'unisse à l'azote, il ne pourra être retenu par une force égale à 6, mais seulement à 4 $^1/_3$; c'est-à-dire que la force de P, qui est de 3, se divisera également et sera dirigée vers les deux points *a* et *b*, de telle sorte que les atomes P et *a*, *b* seront unis entre eux avec les forces qui leur sont attribuées, *a* et *b* agissant sur P avec leur attraction entière, et P partageant son action entre *a* et *b*. Telle est à mon sens la véritable structure du gaz nitreux. Supposons maintenant qu'un autre atome d'oxygène s'unisse à P ; il ne pourra s'y combiner qu'avec une force = 4 ; ce sera la force d'attraction avec laquelle *a*, *b*, *c* et P graviteront les uns vers les autres. Telle est la structure des vapeurs nitreuses ou de l'acide nitreux rouge.....



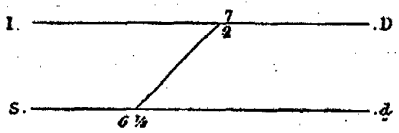
« En dernier lieu qu'un cinquième atome d'oxygène s'unisse à P, il se combinera avec une force égale à 3 $^3/_5$, de sorte que *a*, *b*, *c*, *d*, *e* graviteront chacun vers P, comme vers leur commun centre de gravité. C'est l'acide nitreux (azo-

tique) à l'état de pureté. Selon moi, l'azote ayant dépensé toute sa force d'attraction sur les atomes *a*, *b*, *c*, *d*, *e*, ne peut plus s'unir à l'oxygène.

« Nous apercevons donc pourquoi l'oxygène est moins retenu dans l'acide nitreux (azotique) que dans les vapeurs rouges ou dans l'air nitreux ; ce qui nous explique la séparation facile de cet oxygène, et la conversion de l'acide nitreux en vapeurs nitreuses, etc. »

« La phrase suivante contient une idée excessivement remarquable sur la constitution des sels :

« Soit I du fer, D de l'oxygène uni au fer avec une force égale à 7 ; supposons que D soit la quantité nécessaire pour saturer I, de façon à former une chaux parfaite (un oxyde parfait) ; soit S du soufre, *d* de l'oxygène attaché au soufre par une force de 6 1/8. Supposons que S ait une tendance à s'unir à plus d'oxygène, et supposons de même qu'il y ait une attraction entre le soufre et le fer, ce qui existe en réalité. Faisons la somme des forces développées entre S, D et I égale à 2. Cette force totale ne pourra pas séparer I (le fer) de D (l'oxygène), ou *d* (l'oxygène) de S (du soufre), mais elle sera capable de combiner I — D (l'oxyde de fer) à S — *d* (l'acide sulfurique), lorsque ces corps se trouveront en contact et qu'il n'y aura pas de force antagoniste en jeu. »



Certes, ajoute M. Schultzenberger, il y a beaucoup à dire sur cette conception du chimiste anglais ; mais ne retrouvons-nous pas des idées analogues soutenues avec succès de notre temps ? N'est-ce pas là en un mot l'image de nos combinaisons moléculaires.

En 1782, Lavoisier présenta à l'Académie des Sciences une table spéciale des affinités de l'oxygène pour différentes substances, que nous reproduisons ici :

Bases.	Composés résultants.
Base de l'acide marin.	Acide marin déphlogistiqué.
Charbon.	Air fixe.
Zinc.	Chaux de zinc.
Fer.	Chaux de fer.
Principe inflammable.	Eau.
Régule de manganèse.	Chaux de manganèse.
Cobalt.	— de cobalt.
Nickel.	— de nickel.
Plomb.	— de plomb.
Etain.	— d'étain.
Phosphore.	Acide phosphorique.
Cuivre.	Chaux de cuivre.
Bismuth.	— de bismuth.
Régule d'antimoine.	— d'antimoine.
Mercure.	— de mercure.
Argent.	— d'argent.
Régule d'arsenic.	— d'arsenic.

Sucre.	Acide du sucre.
Soufre.	Acide vitriolique.
Air nitreux.	Acide nitreux.
Principe de la chaleur.	Air déphlogistiqué.
Or.	Chaux d'or.
Vapeur d'acide marin.	
Acide nitreux.	
Chaux noire de manganèse.	

Comme il est très intéressant de connaître les idées de Lavoisier sur l'affinité, nous transcrivons ici les observations qui accompagnent sa table :

« Je n'ignore pas, dit-il, combien la confection d'une table des affinités comporte de difficultés, et pour qu'on ne croye pas que je me les suis dissimulées, je vais les exposer ici dans toute leur force.

« Un premier défaut, commun à toutes les tables d'affinités, qui ont été formées jusqu'ici, consiste à ne présenter que des résultats d'affinités simples, tandis qu'il n'existe pour nous dans la nature que des cas d'affinités doubles, souvent triples, et peut-être beaucoup plus compliquées encore.

« Pour se former des idées précises sur ces phénomènes, il faut se représenter tous les corps de la nature comme plongés dans un fluide élastique très rare, très léger, connu sous le nom de *fluide igné*, de *principe de la chaleur*; le fluide qui les pénètre tous tend continuellement à en écarter les parties, et il y parviendrait si elles n'étaient retenues par l'attraction qu'elles exercent les unes sur les autres ; c'est cette attraction qu'on a coutume d'appeler du nom d'affinité *d'aggrégation*. La résistance que les molécules constituantes des corps apportent à leur séparation, n'est donc qu'un résultat de deux forces qui sont variables l'une et l'autre ; la première, suivant une certaine loi relative aux degrés du thermomètre ; la seconde, en raison de l'écartement plus ou moins grand, occasionné entre les parties du corps par l'introduction du fluide igné : c'est par une suite de ces deux causes, que le même corps, plus ou moins échauffé, devient successivement solide, liquide ou aériforme, suivant que l'effort que fait la matière du feu pour en écarter les parties, est plus forte ou plus faible, ou en équilibre avec la force aggrégative. J'ai parlé ailleurs d'une autre cause qui s'oppose à l'écartement des molécules des corps, et principalement des fluides, c'est la pression de l'atmosphère.

« Il suit de là, que lorsque l'on combine deux corps, l'action qu'ils exercent l'un sur l'autre, est absolument différente, suivant le degré de chaleur auquel se fait la combinaison ; sont-ils concrets l'un et l'autre, par exemple, comme du plomb et de l'étain, ils n'ont aucune action l'un sur l'autre, parce que l'attraction de leurs parties avec elles-mêmes, est plus forte que l'action réciproque que les molécules des deux métaux peuvent exercer les unes sur les autres ; de là cet axiome chimique, *corpora non agunt nisi soluta* : mais lorsque par une action plus forte de la chaleur, les molécules de l'un des deux métaux ont été écartées ; que leur attraction, leur affinité d'aggrégation a été diminuée, alors ils agissent l'un sur l'autre, et la combinaison des deux métaux a lieu.

« Une table d'affinités ne peut donc présenter des résultats vrais qu'à un

certain degré de chaleur, et le mercure en fournit un exemple frappant : qu'on chauffe ce métal jusqu'au degré capable de le faire bouillir, il décompose l'air vital, il s'empare du principe oxygène qui le constitue, il se calcine et se convertit en chaux rouge de mercure ; veut-on lui faire éprouver une chaleur plus forte, et capable de ramollir le verre, l'air vital se dégage, et le mercure se revivifie ; ainsi au degré du mercure bouillant, le principe oxygène a plus d'affinité avec le mercure, que la matière de la chaleur, et le contraire a lieu à une température plus élevée.

« Une table des rapports, construite sur les principes de toutes celles que nous connaissons, ne peut cependant exprimer que l'un ou l'autre de ces deux effets ; elle est donc nécessairement fautive dans l'un ou l'autre cas. M. Bergman a cherché à remédier à cet inconvénient, en divisant en deux parties sa table des affinités, l'une destinée à présenter les résultats des expériences par la voie humide, l'autre par la voie sèche ; mais pour obtenir des tables rigoureusement d'accord avec l'expérience, il faudrait, pour ainsi dire, en former une pour chaque degré du thermomètre.

« Un second défaut de nos tables d'affinités, est de ne faire entrer pour rien les effets de l'attraction de l'eau, et peut-être de sa décomposition, dans les combinaisons par la voie humide ; on regarde l'eau comme un agent simplement passif, tandis qu'elle agit avec une force réelle et perturbatrice qui doit entrer en ligne de compte dans les résultats.

« Une troisième imperfection des tables d'affinités, est de ne pouvoir exprimer les variations qui surviennent dans la force attractive des molécules des corps, en raison des différents degrés de saturation : il y a certaines combinaisons pour lesquelles il y a deux ou trois degrés de saturation marqués, d'autres pour lesquelles il y en a un plus grand nombre : la formation des acides en fournit beaucoup d'exemples, et il ne sera pas inutile de m'y arrêter un moment. L'acide vitriolique, comme je l'ai fait voir dans un mémoire imprimé en 1777, résulte de l'union du soufre et de l'oxygène ; mais par la combinaison de ces deux principes, on peut former deux acides distincts, et qui diffèrent essentiellement l'un de l'autre par le plus grand nombre de leurs propriétés ; l'acide vitriolique qui est pesant, fixe, sans odeur, et qui attire l'eau avec une grande avidité ; l'acide sulfureux qui est éminemment volatil, qui ne se combine avec l'eau qu'en assez petite quantité, qui a une odeur très pénétrante : ces deux acides ont chacun leur degré de saturation ; le premier constitue l'acide sulfureux, le dernier constitue l'acide vitriolique, sans qu'il y ait aucun intermédiaire entre le soufre et l'acide sulfureux, entre l'acide sulfureux et l'acide vitriolique ; et pour convertir l'un dans l'autre, il suffit d'ajouter de l'oxygène à l'acide sulfureux, et d'en retrancher à l'acide vitriolique.

« Enfin l'air nitreux est susceptible de prendre avec l'oxygène, non seulement deux degrés, mais une infinité de degrés de saturation ; et il en résulte une infinité d'acides nitreux différents, depuis celui qu'on nomme déphlogistiqué, et qui est blanc et sans couleur, jusqu'à celui qui est le plus rutilant et le plus fumant.

« On conçoit que la force d'affinité qui unit les deux principes, le soufre, par

exemple, avec l'oxygène, n'est pas la même dans les deux degrés de saturation, dans l'acide vitriolique et dans l'acide sulfureux : mais c'est surtout dans l'acide nitreux que cette différence est remarquable. L'air nitreux qui tient beaucoup à cet acide lorsqu'il est complètement saturé d'oxygène, y tient très peu dans l'acide nitreux fumant, puisque le simple degré de chaleur de l'atmosphère suffit pour l'en séparer. Je pourrais ajouter que cette différence, dans la proportion de l'oxygène, change les affinités entre l'acide et les différentes substances avec lesquelles il est susceptible de s'unir ; que l'acide, qui était le plus fort lorsqu'il était saturé complètement de ce principe, devient quelquefois d'autant plus faible qu'il en est privé davantage ; mais je sortirai de l'objet de ce mémoire.

« Ce que je viens de dire contre les tables d'affinités, en général, s'applique naturellement à celle que je vais présenter ; mais je n'en pense pas moins qu'elle peut être de quelque utilité, au moins jusqu'à ce que des expériences plus multipliées et l'application du calcul à la chimie, nous mettent en état de pousser plus loin nos vues. Peut-être un jour la précision des données sera-t-elle amenée au point que le géomètre pourra calculer, dans son cabinet, les phénomènes d'une combinaison chimique quelconque, pour ainsi dire de la même manière qu'il calcule le mouvement des corps célestes. Les vues que M. de la Place a sur cet objet, et les expériences que nous avons projetées, d'après ses idées, pour exprimer, par des nombres, la force des affinités des différents corps, permettent déjà de ne pas regarder cette espérance comme absolument chimérique. »

Lavoisier se trompait en croyant que la chaleur était due à l'existence d'un fluide calorifique, mais il est certainement le premier qui ait bien compris son influence en chimie. Et lorsqu'on voit Lavoisier annoncer, qu'en collaborant avec Laplace, avec lequel il s'était particulièrement occupé de mesures calorimétriques, il pourrait peut-être un jour calculer, dans son cabinet, la force des affinités qui entrent en jeu dans les combinaisons chimiques, on est véritablement tenté d'attribuer à ces deux illustres savants l'idée d'évaluer les effets de cette force par la chaleur qui se dégage lorsque deux corps se combinent. Ils auraient donc été dans cette voie les précurseurs de Favre et Silberman, de Berthelot, etc.

Plus tard, Lavoisier, dans ses notes sur l'ouvrage de Kirwan (*Essai sur le phlogistique*) complèta ses idées sur l'affinité, énoncées dans le mémoire de 1782.

« On se formerait, dit-il, une fausse idée des affinités, si on se persuadait que, dans tous les cas, un corps enlève à un autre la totalité du principe pour lequel il a plus d'affinité ; rendons cet énoncé plus clair par des exemples : si l'on fait bouillir de l'acide sulfurique sur du mercure, sur de l'argent ou du cuivre, ces métaux ne décomposent pas complètement l'acide sulfurique ; ils n'enlèvent pas au soufre la totalité de l'oxygène auquel il était uni : ils n'agissent sur l'oxygène qu'en vertu de la force attractive qu'ils exercent sur lui, diminuée par la force attractive que le soufre exerce sur ce même principe. Il faut donc considérer l'oxygène dans ces sortes de décomposition comme obéis-

sant à des forces inégales : d'une part, il est attiré par le métal qui tend à se réduire en chaux, autrement dit, en oxyde; de l'autre, il est retenu par le soufre, et il se répartit entre les deux, jusqu'à ce qu'il y ait équilibre. Ainsi, quand la table d'affinité annonce que l'argent, le mercure, le cuivre enlèvent l'oxygène au soufre, elle n'exprime pas une chose exacte : elle devrait dire que quand ces métaux sont en présence de l'oxygène et du soufre, l'oxygène se répartit entre le soufre et ces métaux, dans une certaine proportion qui constitue un oxyde et l'acide sulfureux. Or, en supposant que la forme donnée jusqu'ici à nos tables d'affinités, permit d'exprimer cet effet mixte dans le cas simple que je viens de rapporter, il en est une infinité d'autres plus compliqués, auxquels le langage de nos tables n'est absolument point applicable.

« J'ajouterai, en second lieu, qu'à l'époque où j'ai rédigé le mémoire sur les affinités de l'oxygène, la décomposition de l'eau n'était encore que soupçonnée; que cette décomposition, qui est aujourd'hui prouvée, oblige de considérer d'une manière très différente toutes les affinités qui ont lieu lors de la dissolution des métaux dans des acides étendus d'eau; il est impossible de n'y pas faire entrer l'affinité qu'ont les principes de l'eau, soit entre eux, soit avec les métaux, soit avec les principes constitutifs des acides; et la complication qui en résulte dans les effets, donne lieu à une infinité d'anomalies dont il est difficile de rendre raison, qu'il est encore plus difficile de prévoir dans l'état actuel de nos connaissances, et qu'il est surtout impossible d'exprimer dans nos tables d'affinités. »

Au commencement de ce siècle, on distinguait différentes sortes d'affinités; Fourcroy les classe ainsi qu'il suit :

1° Deux corps de même nature, ou simples ou composés, s'unissent et forment un tout aussi homogène que l'un des deux avant l'union; c'est ce qu'on appelle *affinité d'agrégation*;

2° Deux corps de nature différente, ou simples ou composés, s'unissent sans que leur première composition, s'ils sont composés, éprouve aucun changement; c'est l'*affinité de composition*;

De trois corps que l'on peut également supposer ou simples ou composés, pourvu que leur composition actuelle ne change pas, et qui se rencontrent dans les conditions propres à favoriser le contact, deux se préfèrent et se combinent, laissant le troisième en liberté : ce n'est encore que de l'*affinité de composition*.

Trois ou plusieurs corps, présentés au contact, s'unissent de manière à ne former qu'une seule masse homogène; c'est toujours l'affinité de composition qui détermine le produit.

3° Deux corps qui ne sont pas susceptibles d'entrer dans la même combinaison, le deviennent quand l'un des deux a été préalablement, ou décomposé ou surcomposé : dans les deux cas, l'affinité de composition qui produit l'union, prend le nom d'*affinité disposée*;

4° Deux ou plusieurs corps composés étant placés dans des circonstances propres à mettre en jeu les affinités respectives de leurs parties composantes : ou il y a échange et nouveaux produits, sans qu'on puisse assigner l'affinité plus puissante qui les détermine, ou les premières compositions se maintiennent

contre l'ordre indiqué par l'affinité supérieure d'un principe de l'un des composés avec un principe de l'autre. Dans ces deux cas, on dit que ce ne sont plus les rapports d'affinité d'un corps à un autre, mais les *affinités par concours*, ce qu'on appelle *affinités doubles*; en un mot, les sommes de toutes les affinités conspirantes qu'il faut considérer pour rendre compte de ces phénomènes ;

5° Deux corps étant présentés l'un à l'autre, le composé qui en résulte se surcompose avec une portion surabondante d'un de ses principes ; cette tendance à la surcbmposition est quelque fois si forte que la moindre affinité d'un troisième corps venant à concourir avec elle, les proportions de la première composition se trouvent changées, et l'état neutre détruit; cette tendance peut aller jusqu'à produire des cristaux avec excès de base dans une liqueur acide. Pour distinguer cette puissance, on la nomme *affinité d'un composé avec l'excès d'un de ses principes*, ou pour abréger, *affinité d'excès*.

Fourcroy indique les dix lois générales suivantes comme régissant tous les phénomènes dus aux affinités:

I. *L'attraction de composition n'a lieu qu'entre des corps de nature différente, ou entre les molécules dissimilaires.*

En effet, l'attraction qui a lieu entre les corps semblables n'est due qu'à l'affinité d'agrégation (*cohésion*). On a reconnu, en outre, que l'attraction de composition est d'autant plus forte que la nature des corps entre lesquels elle s'exerce semble être plus différente.

II. *L'attraction de composition n'a lieu qu'entre les dernières molécules des corps.*

Il faut que les corps soient dans un grand état de division, qu'ils aient perdu leur consistance solide, leur état d'agrégation, qu'ils aient passé de l'état de sujets physiques à l'état de sujets chimiques pour qu'ils puissent s'unir de manière à former un composé; c'est donc entre les molécules constituantes des corps que s'exerce l'attraction de composition, tandis que l'attraction d'agrégation a lieu entre les molécules intégrantes.

III. *L'attraction de composition peut avoir lieu entre plusieurs corps.*

Cet énoncé très simple comprend toutes les combinaisons possibles. Les 57 corps simples (connus du temps de Fourcroy) considérés dans le nombre possible de leurs unions chimiques prises 2 à 2, 3 à 3, 4 à 4, et 5 à 5, sans les pousser jusqu'à une complication plus élevée, peuvent donner 4.612.972 composés.

IV. *Pour que l'attraction de composition ait lieu entre deux corps, il faut que l'un des deux au moins soit fluide.*

Corpora non agunt nisi soluta.

V. *Quand plusieurs corps s'unissent ou se combinent, leur température change au moment même où l'attraction de composition agit entre eux.*

Dans toute combinaison chimique, la température s'élève ou s'abaisse, mais ne reste jamais la même.

VI. *Les composés formés par l'attraction chimique ont des propriétés nouvelles et différentes de celles de leurs composants.*

Pendant longtemps, on a cru que les composés avaient des propriétés moyennes entre celles de leurs composants. C'était une erreur. Ainsi des corps

absolument insipides avant leur union deviennent âcres et caustiques après ; des corps incolores forment des composés très colorés, et *vice versâ* ; des matières absolument infusibles sont très fusibles après leur union ; des corps volatiles sont très fixes après leur combinaison.

L'attraction de composition change donc toutes les propriétés des corps qui s'unissent ; et ce n'est jamais que par de nouvelles expériences ou *à posteriori*, et non par des calculs ou *à priori*, qu'on peut déterminer les propriétés des composés.

VII. *L'attraction de composition se mesure par la force qu'il faut employer pour séparer leurs composants.*

Les chimistes ont d'abord pensé que les corps qui se combinaient le plus vite étaient ceux qui avaient le plus d'affinité ; la vitesse de combinaison était donc pour eux la mesure de l'affinité. Mais on a reconnu que c'était là une erreur. Souvent, au contraire, les matières que l'on a le plus de peine à combiner sont celles qui adhèrent le plus fortement les unes aux autres. De là il résulte que la seule manière exacte de déterminer la force d'attraction chimique entre les corps, est de mesurer celle qu'on est obligé d'employer pour séparer les matières constituantes d'un composé.

VIII. *Les corps ont entre eux différents degrés d'attraction, et on les reconnaît par l'observation.*

Quand deux corps sont unis par l'attraction de composition, si on leur en présente un troisième, l'observation a prouvé que celui-ci peut se comporter de quatre manières différentes :

1° Il reste sans se combiner, et n'opère aucun changement dans la combinaison ;

2° Il s'unit au composé, et forme un composé ternaire ;

3° Il se combine avec un des deux principes du premier composé, avec lequel il en forme un nouveau, et sépare entièrement l'autre principe ;

4° Il s'unit enfin à une partie seulement de l'un des deux principes du composé, dont il ne fait alors que changer la proportion, et il forme avec la partie du principe qu'il a enlevée un composé nouveau, différent de ce qu'il serait, s'il l'avait entièrement séparé comme dans le troisième cas.

Le premier cas suppose absence d'attraction, ou plus faible attraction entre le nouveau corps qu'on essaye et les deux premiers combinés. L'équilibre du composé primitif subsiste.

Le second cas indique une attraction égale du troisième corps avec les deux premiers et avec leur combinaison. Le produit est une surcomposition.

Le troisième cas annonce une attraction plus forte entre le corps ajouté et l'un des deux de ceux qui forment le composé. Il y a alors décomposition de ce premier composé, formation d'un nouveau composé binaire, et séparation d'un des principes du premier.

Enfin, le quatrième cas, où il y a seulement décomposition partielle, admet deux composés nouveaux binaires qui restent en équilibre de composition.

Dans le 3e et le 4e cas, il arrive souvent que le corps séparé du milieu d'un liquide, se dépose sous forme de poussière ou de petits cristaux ; on dit alors qu'il y a *précipitation*.

Il y a un grand nombre de cas d'attractions électives où un composé de deux corps, qui n'éprouve aucune altération de la part d'un troisième, ni d'un quatrième corps isolés, est cependant décomposé lorsqu'on lui présente ce troisième et ce quatrième corps inactifs séparément, tous les deux à la fois, ou préalablement combinés; c'est alors ce qu'on nomme *attractions électives doubles*.

Soit le composé AB, dont le premier principe A tient au second principe B avec une force égale à 8; ajoutez à ce composé binaire un troisième corps C qui ait pour A ou pour B une attraction égale à 6 : il est évident que ce corps C ne produira aucun effet sur le composé AB, dont la force de composition est représentée par 8, nombre supérieur à 6. Ajoutez de même et en particulier au composé AB un quatrième corps D, dont l'attraction pour ses principes B ou A soit égale à 7; ce nouveau corps ne change pas plus le composé AB que ne le fait le corps C. Mais faites agir en même temps les deux corps C et D sur le composé AB; alors le corps C attirant le principe A avec une force égale à 6, et le corps D attirant le principe B avec une force égale à 7, la force de ces deux sommes réunies donnant 13, qui l'emporte beaucoup sur 8, elle opérera la décomposition.

IX. *L'attraction de composition est en raison inverse de la saturation des corps les uns pour les autres.*

Les corps, en se combinant entre eux par l'attraction de composition, ne s'unissent que dans des proportions données par la nature; lorsqu'ils sont arrivés à cette proportion respective, les composés ne peuvent plus prendre une plus grande quantité de chacun de leurs composants. Ce point s'appelle la *saturation*.

La plupart des corps susceptibles de se combiner, et qui tendent conséquemment à s'unir dans une proportion donnée n'arrivent à leur saturation complète que par des circonstances favorables et réunies; lorsque ces circonstances n'existent pas, l'union entre eux, quoique non satisfaite, puisque la saturation n'a pas encore lieu, demeure cependant en équilibre ou en repos jusqu'à la coïncidence de ces circonstances; ainsi on doit distinguer les combinaisons des mêmes corps en diverses quantités comme différents termes, depuis un minimum jusqu'à un maximum. Or, c'est dans ces divers termes, qui peuvent être plus ou moins multiples, qu'on observe le phénomène constant, savoir, que la première portion d'un corps qui s'unit à un autre corps y adhère davantage que la seconde; que la seconde y adhère plus que la troisième; et qu'enfin l'attraction est d'autant plus faible qu'on approche davantage de la saturation.

X. *Entre deux composés qui ne se décomposent pas réciproquement par attraction élective double, la décomposition peut avoir lieu, si l'attraction de deux des principes pour un troisième l'emporte sur celle qui unit celui-ci à un des deux premiers, quoiqu'au moment même de l'action l'union entre ces deux premiers n'existe pas encore.*

Pour concevoir cette attraction disposante, supposons un composé NO et un autre composé PQ, dont les quatre composants N et P, O et Q n'ont point l'un pour l'autre une attraction qui l'emporte par sa somme sur celle qui les tient unis en NO et PQ : il est évident qu'il ne peut y avoir en effet de décomposition par attractions électives doubles nécessaires, puisque les attractions quies-

centes sont plus fortes que les divellentes. Cependant si la force qui tend à unir O et P ensemble, ajoutée à celle qui tend à unir les composés OP à Q, est plus considérable que celle qui tient au premier moment réunis NO et PQ, il y aura décomposition, formation du composé ternaire OPQ, et séparation du premier composant N ; et ce ne sera point une véritable attraction élective double, puisqu'il n'y a pas réunion réciproque et inverse des deux composants de chaque composé, de manière à former deux nouveaux composés binaires, et puisque le produit de cette double attraction disposante est, d'une part, la formation d'un composé ternaire, et, de l'autre, le dégagement d'un des premiers composants ; ce qui n'est pas le caractère de l'attraction élective double.

On avait admis jusqu'alors que les affinités étaient constantes, et que s'il y avait quelques exceptions elles étaient fort rares. Berthollet, dans son *Essai de Statique chimique* publié en 1803, prenant en quelque sorte le contre-pied des idées de Bergman, s'efforça de démontrer que les affinités, au lieu d'être constantes, sont au contraire variables et relatives.

« Les puissances qui produisent les phénomènes chimiques, dit-il, sont toutes dérivées de l'attraction mutuelle des molécules des corps à laquelle on a donné le nom d'affinité, pour la distinguer de l'attraction astronomique.

« Il est probable que l'une et l'autre ne sont qu'une même propriété ; mais l'attraction astronomique ne s'exerçant qu'entre des masses placées à une distance où la figure des molécules, leurs intervalles et leurs affections particulières, n'ont aucune influence, ses effets toujours proportionnels à la masse et à la raison inverse du carré des distances, peuvent être rigoureusement soumis au calcul : les effets de l'attraction chimique ou de l'affinité, sont au contraire tellement altérés par les conditions particulières et souvent indéterminées, qu'on ne peut les déduire d'un principe général ; mais qu'il faut les constater successivement. Il n'y a que quelques-uns de ses effets qui puissent être assez dégagés de tous les autres phénomènes, pour se prêter à la précision du calcul.

« C'est donc l'observation seule qui doit servir à constater les propriétés chimiques des corps, ou les affinités par lesquelles ils exercent une action réciproque dans une circonstance déterminée ; cependant, puisqu'il est très vraisemblable que l'affinité ne diffère pas dans son origine de l'attraction générale, elle doit également être soumise aux lois que la mécanique a déterminées pour les phénomènes dus à l'action de la masse, et il est naturel de penser que plus les principes auxquels parviendra la théorie chimique auront de généralités, plus ils auront d'analogie avec ceux de la mécanique ; mais ce n'est que par la voie de l'observation qu'ils doivent atteindre à ce degré que déjà l'on peut indiquer.

« L'effet immédiat de l'affinité qu'une substance exerce, est toujours une combinaison ; en sorte que tous les effets qui sont produits par l'action chimique, sont une conséquence de la formation de quelque combinaison.

« Toute substance qui tend à entrer en combinaison, agit en raison de son affinité et de sa quantité. Ces vérités sont le dernier terme de toutes les observations chimiques.

« Mais, 1° Les différentes tendances à la combinaison doivent être considérées comme autant de forces qui concourrent à un résultat ; ou qui se détruisent en

partie par leur opposition ; de sorte qu'il faut distinguer ces forces pour parvenir à l'explication des phénomènes qu'elles produisent, ou pour les comparer entre eux. 2° L'action chimique d'une substance ne dépend pas seulement de l'affinité qui est propre aux parties qui la composent, et de la quantité ; elle dépend encore de l'état dans lequel les parties se trouvent, soit par une combinaison actuelle qui fait disparaître une partie plus ou moins grande de leur affinité, soit par leur dilatation ou leur condensation qui fait varier leur distance réciproque : ce sont ces conditions qui, en modifiant les propriétés des parties élémentaires d'une substance, forment ce que j'appelle sa constitution : pour parvenir à l'analyse de l'action chimique, il faut apprécier non seulement chacune de ces conditions, mais encore toutes les circonstances avec lesquelles elles ont quelque rapport. »

Ainsi pour prévoir les effets de l'affinité, il faut tenir compte de certaines indications physiques, car dans un grand nombre de circonstances, la combinaison ne résulte pas seulement de l'action chimique.

« L'effet chimique produit des effets différents, selon qu'une substance est gazeuse, liquide, ou dans l'état solide : de sorte que toute action chimique n'est pas un effet simple de l'affinité, mais qu'elle est modifiée par la constitution des corps qui l'exercent ; il importe donc pour reconnaître les causes des phénomènes chimiques, d'établir quelle peut être l'influence de la constitution des substances, et quelle différence peut apporter chacune de ses conditions, soit qu'elle la précède, soit qu'elle en devienne un résultat. »

La cohésion est antagoniste de l'affinité, et le sens des réactions chimiques est déterminé par la grandeur respective de ces deux forces. La dissolution, la précipitation, la cristallisation dépendent de l'énergie variable de la cohésion opposée à l'affinité du liquide pour le solide.

D'autres forces physiques sont aussi capables de modifier les affinités ; ainsi le calorique, en changeant l'état d'agrégation des corps solides peut faciliter leur tendance à produire de nouveaux composés ; mais « plus il se trouve surabondant dans une combinaison, plus ses propriétés dominent, et plus la substance devient élastique ; alors son action devient nuisible à la combinaison de cette substance avec une autre qui n'acquiert pas la même élasticité, et il peut être considéré comme un dissolvant qui opère la séparation de deux substances. »

Berthollet pose donc comme principe, que l'affinité mutuelle des corps est modifiée par certaines forces physiques, telle que la cohésion, l'élasticité, ou bien par les quantités mises en présence.

Action réciproque des acides et des alcalis. — « Les acides, dit Berthollet, ont pour caractère distinctif de former par leur union avec les alcalis des combinaisons dans lesquelles on ne trouve plus les propriétés de l'acidité et de l'alcalinité, lorsque les proportions de l'acide et de l'acali sont telles qu'elles donnent le degré de saturation qu'on appelle neutralisation.

« L'acidité et l'alcalinité sont donc deux termes corrélatifs d'un genre de combinaison ; mais les acides et les alcalis ont, comme les autres corps, des propriétés qui dépendent de l'action réciproque de leurs molécules, et qui peuvent

modifier l'effet de leur tendance mutuelle à la combinaison ; ces propriétés ne subissent point la saturation ; mais elles s'accroissent ou elles diminuent, selon l'état où se trouvent les molécules combinées qui se substituent en cela aux molécules simples de l'acide et de l'alcali non combinés.

« Il faudra par conséquent distinguer avec soin les effets de la saturation et ceux qui résultent de l'action réciproque des parties intégrantes de la combinaison, comme il faut distinguer dans un acide et dans un alcali leur tendance réciproque à la combinaison et les effets de leur volatilité, de leur fixité, de leur cohésion, de leur pesanteur spécifique.

« Outre son affinité pour les alcalis, un acide en a de secondaires qui établissent entre les autres et lui quelques différences ; mais c'est celle qu'il a pour les alcalis qui exerce la plus grande action, et qui produit ses principales propriétés ; dès qu'elle peut se satisfaire, elle détruit toutes les combinaisons qu'il a pu former en conséquence de ses autres affinités, de sorte que l'on doit la regarder comme une affinité dominante qui lui imprime son caractère.

« Il suit de là que dans la comparaison des acides, le premier objet qui doit fixer l'attention, c'est la puissance avec laquelle ils peuvent exercer l'acidité qui forme leur caractère distinctif ; or, cette puissance se mesure par la quantité de chacun des acides qui est nécessaire pour produire le même effet ; c'est-à-dire pour saturer une quantité donnée d'un même alcali. C'est donc la capacité de saturation de chaque acide qui, en mesurant son acidité, donne la force comparative de l'affinité à laquelle elle est due ; mais les propriétés de chaque combinaison doivent se déduire de celles de ses éléments, qui sont simplement modifiés par l'acte même de la combinaison.

« En effet, tous les acides produisent un même résultat, exercent une force égale en neutralisant les alcalis, mais on observe qu'ils ne possèdent pas tous la même puissance, si on établit la comparaison sur leur quantité ; il faut plus ou moins de chaque espèce pour produire le même effet ; c'est en cela que diffère l'énergie de leur affinité.

« On peut donc dire que l'affinité des différents acides pour une même base alcaline, est en raison inverse de la quantité pondérable de chacun d'eux qui est nécessaire pour la neutralisation, avec une quantité égale de la même base alcaline ; mais en proportionnant les quantités à l'affinité, on produit le même effet ; de sorte que la force que l'on met en action dépend de l'affinité et de la quantité, et que l'une peut suppléer à l'autre.

« J'ai désigné par le nom de *masse chimique* cette faculté de produire une saturation, cette puissance qui se compose de la quantité pondérable d'un acide et de son affinité ; selon cette définition les masses qui sont mises en action sont proportionnelles à la saturation qu'elles peuvent produire dans la substance avec laquelle elles se combinent. »

Ainsi, d'après Berthollet, l'action réciproque des acides et des alcalis s'exerce d'après l'affinité et la quantité pondérable des composés en présence ; la capacité de saturation des acides se mesure par la quantité de chacun d'eux qui est nécessaire pour saturer un poids donné d'alcali ; cette grandeur exprime en même temps l'énergie respective de leur affinité ; celle-ci est par conséquent en

raison inverse des quantités pondérables requises pour neutraliser la même quantité d'une base. La masse chimique d'un acide, telle que la définit Berthollet, est donc en raison inverse de son équivalent.

Les circonstances qui exercent le plus d'influence, suivant Berthollet, sur les décompositions des sels sont : 1° la différence de solubilité ; 2° la différence de volatilité ; 3° la différence dans le point de fusion.

Action d'un acide sur un sel neutre. — Si l'on verse de l'acide azotique dans une dissolution de sulfate de potasse, ou bien de l'acide sulfurique dans une dissolution d'azotate de potasse, aucun phénomène apparent n'a lieu. D'après Berthollet, l'un ou l'autre de ces deux mélanges renferme quatre corps différents qui restent en dissolution, savoir : de l'acide azotique, de l'acide sulfurique, de l'azotate de potasse et du sulfate de potasse. Par conséquent, les deux acides agissent à la fois sur la base, et se la partagent proportionnellement à leurs quantités et proportionnellement à leur énergie. Mais la décomposition est incomplète ; les deux acides et les deux sels libres restent en présence, s'il n'intervient aucune circonstance capable de troubler l'équilibre établi. Si l'on chauffe le mélange, l'acide azotique, le plus volatil des corps en dissolution dans la liqueur, se dégagera ; l'influence de l'acide sulfurique ne se trouvant plus alors contrebalancée, la décomposition continuera, et il se formera une nouvelle quantité de sulfate de potasse et d'acide azotique libre. En continuant à chauffer, l'acide azotique, qui a pris naissance en dernier lieu, sera chassé ; la décomposition continuera de nouveau, et ainsi de suite, jusqu'à ce qu'il ne reste plus que du sulfate de potasse et l'excès d'acide sulfurique, si on a ajouté un excès de celui-ci.

De même si l'on mélange de la potasse avec une dissolution de sulfate d'ammoniaque, il y aura d'abord production d'ammoniaque libre et de sulfate de potasse, qui resteront en dissolution avec le reste de la potasse et la partie du sulfate d'ammoniaque non décomposé. Si l'on porte alors la liqueur à l'ébullition, l'ammoniaque libre se dégagera ; alors l'influence de la potasse n'étant plus neutralisée, une certaine quantité d'ammoniaque sera déplacée par cet alcali de sa combinaison avec l'acide sulfurique ; si on continue à chauffer, une nouvelle quantité d'ammoniaque devenue libre sera expulsée, la potasse en déplacera encore une certaine quantité, etc., jusqu'à ce que, toute l'ammoniaque ayant été chassée, la totalité de l'acide sulfurique se soit combinée à la potasse.

Action des sels sur les sels. — Berthollet expliquait de la même manière l'action mutuelle de deux sels. Si l'on mélange une dissolution d'azotate de potasse à une dissolution de sulfate de soude, il y aura partage de chaque acide entre les bases, et de chaque base entre les acides ; quatre sels existeront en dissolution dans la liqueur, savoir : de l'azotate de potasse, de l'azotate de soude, du sulfate de potasse, du sulfate de soude. Si rien ne vient détruire cet équilibre, ces quatre sels subsisteront indéfiniment ; mais, si par une cause quelconque, l'un d'eux est écarté de la sphère d'activité des autres, l'équilibre sera détruit, c'est ce qui aura lieu si l'un des sels produits est insoluble. Ainsi si l'on mélange une dissolution d'azotate de baryte et de sulfate de soude, il se formera un précipité

de sulfate de baryte ; mais, suivant Berthollet, la décomposition n'est pas instantanée ; il y a un moment où la liqueur contient en dissolution, comme précédemment, quatre sels : de l'azotate de baryte, de l'azotate de soude, du sulfate de soude, du sulfate de baryte. Mais le sulfate de baryte se séparant bientôt en raison de son insolubilité, l'action réciproque de l'azotate de baryte et du sulfate de soude se renouvelle immédiatement, et la double décomposition se continuera sans interruption jusqu'à ce qu'elle soit complète.

En résumé, Berthollet, dans l'étude des affinités, a été surtout préoccupé de deux choses : l'influence de la force de cohésion dans les phénomènes chimiques, et la mesure des affinités qu'il a cru trouver dans la masse des corps qui entrent en combinaison. Suivant lui, la cohésion ou l'attraction réciproque des molécules similaires est une force puissante qui peut contrebalancer l'affinité des molécules hétérogènes, déterminer des combinaisons et des décompositions. Elle existe non seulement au moment où elle se manifeste par ses effets, mais même longtemps avant qu'elle devienne effective.

L'affinité qui peut produire l'état solide doit être considérée comme une force qui agit, non seulement lorsque la solidité se manifeste, mais même avant ce terme; de sorte que toutes les fois qu'il se produit quelque substance solide, soit par une séparation, soit par une combinaison, il faut chercher dans l'action réciproque des parties qui acquèrent la solidité, la cause même qui la produit, quoiqu'elle ne se manifestât pas auparavant.

Berthollet croyait, et cette erreur fut partagée par ses contemporains les plus distingués, que la capacité de saturation peut servir à mesurer l'affinité. De là son principe que *l'affinité des différents acides pour une même base alcaline est en raison inverse de la quantité pondérale de chacun d'eux qui est nécessaire pour la neutralisation d'une quantité égale de la même base alcaline.* Ce mode de mesure de l'affinité ne donne autre chose que les équivalents, qui sont indépendants des attractions chimiques. Cette erreur de Berthollet ne fut réfutée que par l'éclatant succès que Berzélius sut donner à la stœchiométrie, fondée par Richter.

Les idées de Berthollet sur l'affinité et la cohésion rencontrèrent de nombreux contradicteurs, parmi lesquels se trouvent Thénard et Gay-Lussac.

« M. Gay-Lussac, dit Thénard, ayant développé, il y a quelques années, les conséquences de la loi découverte par Berthollet, a cru pouvoir établir que dans les phénomènes qui nous occupent (doubles décompositions) l'affinité a fort peu de part. Parmi nombre de faits qu'il cite à l'appui de son opinion, je me borne à reprendre ici comme caractéristique l'exemple de l'action de l'acide sulfurique sur le borax. M. Gay-Lussac admettait qu'en versant de l'acide sulfurique dans une dissolution étendue de borax, tout demeurant dissous, la base devait se partager entre les deux acides proportionnellement au nombre de leurs atomes. Je pensais, au contraire, fondé sur la grande affinité de l'acide sulfurique pour les bases, et sur la faible affinité de l'acide borique pour elles, que la décomposition devait être totale.

« C'est précisément ce que M. Gay-Lussac a démontré plus tard, quand il a proposé le procédé qui lui est dû pour l'essai du borax. Il consiste à colorer la dissolution de borax par la teinture de tournesol, et à y verser de l'acide sulfu-

rique jusqu'à ce que la liqueur prenne la teinte *pelure d'oignon*. L'expérience apprend que cet effet se manifeste dès qu'on ajoute la plus petite trace d'acide sulfurique en sus de la quantité nécessaire pour produire du sulfate de soude neutre avec la base du borate : jusque-là on a la réaction de l'acide borique pur, c'est-à-dire le rouge vineux. L'on peut donc regarder comme certain que l'acide sulfurique versé dans une dissolution de borax, s'unit tout entier à la soude, qu'il ne se fait aucun partage de base, et que l'acide borique est mis en liberté, comme je le pensais. Il faut en dire autant des carbonates et des sulfhydrates.

« M. Gay-Lussac persiste à croire que, dans ces expériences, le partage de la base entre les deux acides s'est réellement opérée ; mais que les deux parts sont tellement inégales que celle de l'acide sulfurique est incomparablement plus grande que celle de l'acide borique.

« Pour moi, je demeure convaincu qu'il convient d'établir que, si deux acides sont en présence d'une même base, et qu'ils aient une grande différence dans leur énergie, la base se combinera tout entière avec le plus fort, quoique tout reste dissout.

« Il paraît résulter des faits qui précèdent qu'aux lois connues de Berthollet, il faudrait ajouter la proposition suivante :

« Quand deux sels dissous sont en présence et ne peuvent donner que des produits solubles, l'acide le plus fort s'empare de la base la plus forte et laisse la base faible à l'acide faible.

« Il est du moins certain que, dans tous les cas, les réactions semblent indiquer que le partage s'est opéré de la sorte. Mais on peut objecter que ces réactions font naître le partage au lieu d'accuser seulement un état moléculaire déjà établi. Quoi qu'il en soit au fond, on pourra changer totalement les propriétés d'une dissolution, et prévoir la nature du changement, si l'on fait intervenir un sel soluble qui n'en précipite rien d'ailleurs pourvu qu'on le choisisse de manière à satisfaire à la proposition qui précède.

« J'admets donc que les corps se combinent en vertu d'une force dont je ne définis pas la nature, et que je nomme affinité. Cette force peut, à mon avis, produire des réactions absolues, même au sein des liquides. Sans nier les cas de partage, je demeure convaincu qu'une base ne se partage pas entre deux acides de force très inégale, par exemple. Dès lors il deviendrait nécessaire de modifier l'exposition des lois de Berthollet, puisqu'on les a développées comme une conséquence de ce partage supposé.

« Mais on me permettra de laisser cette difficulté sans réponse. Je me contente de la poser nettement telle qu'elle s'offre à mon esprit. Les lois de Berthollet supposent un partage entre les corps en présence. On ne les conçoit bien qu'en admettant que, dans un mélange quelconque, toutes les combinaisons possibles se produisent d'abord ; ce qui fait naître un équilibre stable, quand tout est soluble ou fixe, et un équilibre instable, qui entraîne peu à peu une décomposition complète, quand l'un des produits formés est insoluble ou volatil.

« Mais d'un autre côté, si l'on verse dans une dissolution d'acide borique un peu de teinture de tournesol, elle prend une teinte rouge, vineux qui ne se modifie nullement en ajoutant au liquide du sulfate de potasse. Ainsi l'acide bori-

que ne peut faire équilibre à la moindre trace d'acide sulfurique ; ainsi, dans le mélange, il n'y a pas à la fois les quatre corps suivants :

Sulfate de potasse.
Borate de potasse.
Acide sulfurique.
Acide borique.

Comme l'exigerait la théorie par laquelle on se rend compte des lois de Berthollet. » (Thénard, *Traité de chimie*, 1836, tome V).

En 1839, Gay-Lussac publia dans les *Annales de chimie*, un important mémoire intitulé *Considérations sur les forces chimiques*, dans lequel il combat les idées de Berthollet.

« La cohésion, dit Gay-Lussac ne joue qu'un rôle secondaire dans la précipitation, de même que dans la dissolution ; la précipitation est constamment la preuve d'une plus grande affinité ; la cohésion ne fait que l'accuser, en rendant sensible ses effets. »

Lorsqu'on verse une dissolution de sulfate de soude dans une dissolution d'azotate de chaux, il se forme un précipité de sulfate de chaux, qui est dû, suivant Berthollet, à ce que le sulfate de chaux est le plus cohérent des quatre sels que l'on peut concevoir après le mélange dans la dissolution, préalablement à toute précipitation.

Berthollet conçoit bien que le sulfate de chaux n'existe pas encore, que la cohésion qu'il doit prendre en détermine la formation ainsi que la séparation.

« Cette explication, dit Gay-Lussac, n'a, je crois, jamais paru suffisante. Tant que le sulfate de chaux est censé ne pas exister encore dans la dissolution, la cohésion qu'il devra prendre ne peut être invoquée pour expliquer sa formation et sa précipitation ; on ne peut non plus, et par les mêmes raisons, invoquer l'insolubilité ; elle ne détermine pas l'échange comme cause première, elle ne fait que le rendre sensible, effectif, quand il a été opéré, en déterminant la séparation de ses produits. Quelle est donc la cause qui préside réellement aux échanges dans les décompositions par double affinité ?

« Si l'on porte son attention sur les précipités résultant du jeu des doubles affinités, on reconnaît que ce ne sont pas les précipités les plus stables, ceux renfermant les acides et les bases les plus puissants, qui se forment nécessairement. Ainsi, le sulfate de potasse, quoique formé d'éléments doués d'une puissante affinité, se laisse transformer dans son mélange avec l'acétate de chaux en sulfate de chaux dont la base a beaucoup moins d'affinité que la potasse pour l'acide sulfurique.

« Dans le mélange du sulfate de chaux avec le carbonate d'ammoniaque, la chaux se précipite avec l'acide carbonique en combinaison beaucoup moins stable que celle qu'elle formait d'abord. Il serait facile de citer une foule d'exemples semblables.

« Il ne serait donc pas vrai de dire que, après le mélange de deux dissolutions salines, l'acide le plus fort se réunit toujours à la base la plus forte ; il

paraîtrait, au contraire, que les sels, à l'état de neutralisation, peuvent faire échange d'acides et de bases, indépendamment de leurs affinités réciproques.

« A n'en juger que par les résultats de l'expérience, l'échange ne se manifeste que par la précipitation d'un nouveau sel insoluble dont la formation, suivant Berthollet, serait la cause même de l'échange. Mais comme les raisons qu'il en a données ne sont pas satisfaisantes, on peut se demander si la cohésion d'un sel non encore existant, ou son insolubilité, qui n'entraîne pas même l'idée de cohésion, peuvent exercer leur action avant la formation de ce sel, et en être la cause réelle ; ou bien plutôt, si, ne pouvant déterminer cette formation, elles n'exercent leur influence qu'après, en opérant la séparation de l'un des nouveaux sels produits au moment du mélange.

« Pour moi, d'après les observations que j'ai présentées de la cohésion dans les dissolutions et les précipitations chimiques, la question ne paraît pas douteuse.

« Je rappellerai d'abord que la solubilité d'un corps solide dans un dissolvant n'est nullement affectée par la différence d'attraction moléculaire entre l'état solide et l'état liquide, que, par conséquent l'échange ne saurait en être affecté non plus.

« Mais à ces considérations, on peut en ajouter d'autres qui me paraissent d'un grand poids.

« L'échange entre les acides et les bases des deux sels peut avoir lieu, suivant Berthollet, de plusieurs manières. En outre de l'insolubilité qui le détermine le plus ordinairement, une différence de fusibilité, de densité, de volatilité, peut tout aussi bien le produire. Or, dans le cas, par exemple, d'une différence de volatilité, on ne peut plus invoquer l'affinité réciproque des molécules comme pour un solide ou même pour un liquide, puisqu'au contraire les molécules du sel qui se sépare sont dans un état de répulsion, et qu'on pourrait aussi démontrer, comme on le fait pour le cas de l'insolubilité, que, dans celui de la volatilité, c'est toujours le sel le plus volatil qui se forme.

« Ainsi l'échange ayant lieu, suivant l'opinion reçue, dans des circonstances très différentes de solubilité, de densité, de fusibilité, de volatilité, l'une d'elles ne peut être la véritable cause de l'échange à l'exclusion des autres, et conséquemment cette cause doit être recherchée ailleurs, hors de ces diverses circonstances.

« Puisque l'échange n'est point déterminée par l'affinité réciproque des acides et des bases, puisque aussi il ne l'est pas non plus par les causes secondaires que nous venons d'énumérer, et que cependant ces dernières opèrent des séparations, il faut de toute nécessité que l'échange les précède, et on ne peut satisfaire à ces diverses causes de séparation, qu'en admettant qu'au moment du mélange, avant toute séparation, il y a un véritable pêle-mêle entre les acides et des bases, c'est-à-dire que les acides se combinent indifféremment avec les bases, et réciproquement ; peu importe l'ordre de combinaison, pourvu que l'acidité et l'alcalinité soient satisfaites, et bien évidemment elles le sont, quelque permutation qui s'établisse entre les acides et les bases.

« Ce principe d'indifférence de permutation (d'*équipollence*) établi, les décom-

positions produites par double affinité s'expliquent avec une très heureuse simplicité. Au moment du mélange de deux sels neutres, il s'en forme deux nouveaux dans des rapports quelconques avec les deux premiers ; et maintenant, suivant que l'une de ces propriétés, l'insolubilité, la densité, la fusibilité, la volatilité, etc., sera plus prononcée pour les nouveaux sels que pour les sels donnés, il y aura trouble d'équilibre et séparation d'un sel, quelquefois même de plusieurs.» (*Annales de chimie*, 2e série, tome LXX, 1839).

Au commencement de ce siècle, d'importantes découvertes parurent révéler aux chimistes la véritable nature de l'affinité. En 1800, Nicholson et Carlisle décomposèrent l'eau par la pile voltaïque ; peu de temps après, ils ajoutèrent à ce résultat la connaissance de la décomposition de certaines solutions métalliques, avec la circonstance remarquable de la séparation de l'alcali aux faces négatives de la pile. Ces expériences furent poursuivies par Cruickshank, Henry, Berzélius et Hisinger, etc. Enfin en 1807, Davy parvint, à l'aide d'un puissant courant électrique, à décomposer les alcalis ; il fut ainsi conduit à supposer que les combinaisons et les décompositions chimiques résultent d'attractions et de répulsions électriques. Ayant soumis à un examen attentif les corps qui ont entre eux le plus d'affinité, il remarqua qu'ils développent, en général, de l'électricité, lorsqu'on les met en contact. Il alla alors plus loin, et constata que si l'on élève la température de deux corps en contact et qui tendent à se combiner, la charge électrique de chacun d'eux va toujours en augmentant jusqu'à un maximum ; ensuite, à un certain moment, les deux corps se combinent, et toute tension électrique disparaît. Davy conclut de ses expériences que les corps mis en contact se chargent d'électricité de nom contraire, et en quantité d'autant plus considérable qu'ils ont plus d'affinité ; que la combinaison venant à s'effectuer, les électricités de nom contraire se réunissent, et, que leur réunion produit la chaleur et la lumière que l'on observe presque toujours dans les combinaisons chimiques.

Ampère supposa ensuite que les atomes des corps étaient doués d'une électricité permanente et essentielle à leur existence, qui résidait dans leur intérieur, et que cette électricité déterminait, en décomposant le fluide neutre de l'espace, la condensation autour de chaque atome d'une quantité équivalente d'électricité de nom contraire qui lui formait une espèce d'atmosphère. Par conséquent, les atomes positifs entourés d'une atmosphère négative, et les atomes négatifs ayant leur atmosphère positive, sont en apparence à l'état neutre, car, comme dans la bouteille de Leyde, les électricités intérieures n'ont condensé les électricités extérieures que jusqu'à concurrence de l'état d'équilibre qui représente l'état neutre.

Lorsque les corps sont mis en présence, au moment où ils vont se combiner, les atmosphères de leurs atomes en se réunissant produisent de la chaleur et de la lumière, et les atomes, ne pouvant perdre leur électricité propre, restent intimement unis par l'attraction de leurs électricités intérieures. Si on veut maintenant les séparer, il faut leur restituer leur atmosphère ; c'est ce qu'on opère au moyen de la pile.

Ainsi, pour Ampère, il est inutile d'invoquer le contact des corps pour expli-

quer le développement de l'électricité, puisque les corps sont déjà électrisés auparavant. L'électricité intérieure des atomes constitue l'affinité.

Mais la grande objection faite à ces théories, qui expliquent assez bien les phénomènes apparents des combinaisons chimiques, est qu'un atome d'un même corps se montre tantôt négatif, tantôt positif dans diverses combinaisons.

Berzélius expliqua l'intervention de l'électricité dans les phénomènes chimiques d'une autre manière. La chaleur exaltant si souvent l'action chimique, il se représenta l'état des atomes des corps comme analogue à celui des cristaux de tourmaline, c'est-à-dire électrisés diversement à leurs deux pôles. « Les atomes simples et composés, dit-il, sont électro-polaires ; dans la plupart d'entre eux, un des pôles est doué d'une force prépondérante, dont l'intensité varie suivant la nature des corps.

« Ceux dans lesquels le pôle positif est prépondérant sont appelés *corps électro-positifs* : ceux dans lesquels le pôle négatif prédomine, *corps électro-négatifs*. Les premiers se dirigent vers le courant électrique du côté positif au côté négatif, et les derniers du côté négatif au côté positif.

« Plus la polarité d'un corps est grande, plus aussi prédomine, dans le même rapport, l'une des forces polaires, et plus est grande sa tendance à se combiner avec d'autres corps, surtout avec ceux dans lesquels la polarité opposée est prédominante. Le corps le plus électro-positif, le potassium, se combine avec le corps le plus électro-négatif, l'oxygène, avec une force plus grande que celle qui maintient toute autre combinaison, et cette force d'union ne peut être vaincue directement que par la force d'un courant électrique. Mais on peut la vaincre par des moyens indirects et l'action simultanée de plusieurs agents.

« Il suit de là clairement, que la tendance de réunion est le résultat des rapports électriques dans lesquels se trouvent les atomes : que ces atomes s'attirent par les pôles prédominants opposés, et que, arrivés à un état de mobilité suffisante, ils se juxtaposent et se retiennent avec une force de même nature que celle qui fait adhérer deux aimants par leurs pôles opposés ; les phénomènes magnéto-électriques nous fournissent des preuves étonnantes de l'intensité de cette force. »

Ainsi, par exemple, si l'on met, dans des circonstances favorables à leur combinaison, de l'oxygène et de l'hydrogène, les pôles négatifs des atomes d'hydrogène se tourneront du côté des pôles positifs des atomes d'oxygène, et les pôles positifs de l'hydrogène se placeront vers les pôles négatifs de l'hydrogène. Les atomes, ainsi orientés, ne peuvent abandonner que l'électricité d'un de leurs pôles, il en résultera, d'une part, que les électricités contraires se réuniront, et, d'autre part, que les électricités en présence et d'espèce contraire se conserveront intactes. La réunion des premières produira la chaleur et l'électricité, qui se développent au moment de la combinaison ; l'influence réciproque des secondes maintiendra les atomes combinés.

« Toute action chimique est donc, dit Berzélius, dans le principe, un phénomène électrique dépendant de la polarité électrique des atomes. Ainsi, tout ce qui paraît être l'effet de ce que nous appelons affinité électrique, ne peut être produit que par une plus forte polarité électrique dans certains corps que dans d'au-

tres. Lorsque la combinaison AB, par exemple, est décomposée par le corps C, qui a une plus grande affinité pour A que pour B, il faut que C ait une plus grande intensité de polarité électrique que B ; ce qui produit une plus parfaite neutralisation entre A et C qu'entre A et B, laquelle peut être accompagnée d'une température si élevée, que le feu se manifeste. B reparaît alors avec sa polarité primitive, qu'il recouvre par la combinaison de A avec C. Si au contraire, de ces trois corps, c'est A qui a la plus faible polarisation, B sera également chassé par C, quoique sans élévation appréciable de la température, uniquement par la plus grande tendance de neutralisation dans C, qui est plus fortement polarisé. Si deux corps AB et CD se décomposent mutuellement, en sorte qu'il se forme deux autres corps AD et CB, la polarisation électrique sera de la même manière mieux neutralisée dans les dernières combinaisons que dans les premières. »

Cette explication si simple de l'affinité fut admise pendant plus d'un quart de siècle; mais on fut ensuite obligé de l'abandonner, lorsque la découverte de faits nouveaux se trouvèrent en complète contradiction avec elle, surtout lorsqu'elle se montra incapable de fournir une base sûre à la chimie organique : parmi ces faits, on peut citer surtout les phénomènes de substitution du chlore et des éléments électro-négatifs à l'hydrogène.

En réalité la théorie de Berzélius n'a fourni que la connaissance de ce fait, que les contrastes chimiques sont en relation étroite avec les contrastes électriques. Mais on ne pouvait en tirer qu'une explication apparente des phénomènes chimiques. Et lorsqu'on chercha, à l'aide de cette théorie, à mesurer l'affinité, on se heurta soit à l'insuffisance des observations, soit à des contradictions avec les faits. Berzélius fut conduit, par des conclusions erronées tirées de sa théorie, non seulement à nier que le chlore était un corps simple, suivant la doctrine de Davy, parce qu'il ne pouvait pas mettre celle-ci d'accord avec sa classification des corps fondée sur le contraste entre les éléments électro-positifs et électro-négatifs, mais encore à combattre les lois de l'électrolyse découvertes par Faraday. Ce ne fut qu'en 1826 qu'il cessa de combattre Davy, lorsqu'il eut entrevu clairement l'analogie entre les acides chlorhydrique et sulfhydrique; et, jusqu'à la fin de sa vie il rejeta la loi de Faraday.

Après la théorie de Berzélius, l'affinité occupe de moins en mois de place dans la science à mesure qu'on approche de notre époque. Mais aujourd'hui, si l'on a abandonné toutes les recherches tendant à faire connaître la cause première de l'affinité, on s'est préoccupé, en revanche, de déterminer et de mesurer ses effets avec le plus grand soin possible,

« Si l'on veut absolument conserver le mot affinité, dit Ste-Claire-Deville, ne le considérons plus comme la force qui préside aux phénomènes physiques. Admettons-le comme représentant une qualité, une propriété qu'ont les corps de se combiner ou de ne pas se combiner dans telles ou telles circonstances, comme les uns sont colorés et les autres ne le sont pas. Quand même nous lui conserverions ce sens restreint, ne le prononçons que le moins possible, de peur de lui donner encore par habitude la signification d'une cause occulte. »

Si l'on mélange 1 vol. de chlore avec 1 vol. d'hydrogène, pesant ensemble 1 gr., puis si on expose le mélange à la lumière solaire, on obtiendra deux volu-

mes d'acide chlorydrique. Par la combinaison des deux gaz, il se sera dégagé *n* calories.

Si maintenant on prend cet acide chlorydrique et si on lui rend les *n* unités de chaleur qu'il a perdu lorsque ses deux éléments se sont combinés, le chlore et l'hydrogène seront mis en liberté, avec leurs propriétés primitives. C'est ce fait que Lavoisier et Laplace exprimaient ainsi : « Toutes les variations de chaleur, soit réelles, soit apparentes qu'éprouve un système de corps en changeant d'état, se reproduisent en sens inverse lorsque le système repasse au premier état. »

C'est, dans l'exemple que nous avons choisi, l'affinité qui sollicite les atomes de chlore et d'hydrogène à se réunir pour se rapprocher intimement. D'après Robert Meyer, l'affinité doit être considérée comme une force attractive qui précipite les atomes les uns sur les autres. Leur choc au moment du rapprochement produirait la chaleur, la lumière, l'électricité.

L'union des atomes une fois accomplie, il faudrait, pour en opérer la séparation, faire intervenir des forces moléculaires capable de les éloigner les uns des autres et de les porter à la limite où l'attraction, devenant nulle ou même négative, cesserait d'agir ou se changerait en répulsion.

Quoiqu'il en soit, cette perte ou ce gain de *n* calorie représente donc l'énergie perdue ou acquise par le système chlore + hydrogène, pour revenir à l'exemple précédent, suivant qu'il passe à l'état d'acide chlorhydrique ou revient à l'état de mélange. Ces *n* calories sont par conséquent l'équivalent ou la mesure des forces d'affinité, travail *dépensé* lorsqu'il sert à désunir les atomes de 1 gr. d'acide chlorhydrique pour en faire du chlore et de l'hydrogène, travail *fourni*, au contraire, par le dernier système, lorsqu'il repasse à l'état d'acide chlorhydrique.

On peut donc considérer la chaleur dégagée ou disparue, lors des transformations chimiques, comme étant la mesure des travaux effectués par l'affinité, ou de l'énergie totale perdue ou gagnée par tout système soumis à une action chimique.

Tel est le principe fécond mis en lumière par les travaux remarquables de M. Berthelot.

M. Berthelot définit ainsi l'affinité : *la résultante des actions qui tiennent unis les éléments des corps composés*. Dans l'étude de cette résultante, on doit tenir compte des actions mutuelles qui peuvent modifier, c'est-à-dire déterminer ou faciliter, soit la combinaison des éléments, soit la décomposition des corps composés. Telles sont la chaleur, l'électricité, la lumière, et même dans certains cas, les effets mécaniques de choc et de pression.

Puisque l'affinité est la force qui maintient intimement unis les éléments des corps composés, on pourrait mesurer cette force en évaluant la difficulté qu'on éprouve à séparer les atomes entre lesquels elle s'exerce. Ainsi l'eau étant difficilement décomposable en ses éléments, on en conclut que l'oxygène a une grande affinité pour l'hydrogène; le chlore déplaçant l'iode de ses combinaisons avec les métaux, on en conclut que le chlore a plus d'affinité pour les métaux que l'iode, etc.

Mais en suivant cette voie on n'obtiendrait que des déterminations incertaines, qu'il serait impossible de traduire en nombre.

En étudiant, au contraire, les combinaisons chimiques et les phénomènes qui les accompagnent, on peut espérer arriver à une détermination plus rigoureuse, relativement à la mesure des effets de l'affinité. Le plus constant des phénomènes qui accompagnent toute combinaison chimique est le dégagement ou l'absorption de chaleur. On admet aujourd'hui que la chaleur qui se dégage, en général, lorsque deux corps se combinent, provient de la précipitation de leurs atomes les uns sur les autres, sollicités par l'affinité, au moment de la combinaison chimique ; il en résulte un dégagement de chaleur comparable à celui qui a lieu lorsque deux masses sensibles se choquent, quand, par exemple, on frappe l'enclume avec un marteau. « L'affinité, dit Sainte-Claire-Deville, étant la cause, la chaleur dégagée est l'effet produit par cette force, et lui est proportionnelle ; d'où il résulte que si l'on veut prendre l'effet pour la cause et la cause pour l'effet, ce qui est permis ici, on arrive à admettre que l'affinité, en intensité, n'est autre chose que la quantité de chaleur latente (ou d'énergie) enfermée dans les corps. »

Le travail de l'affinité a donc pour mesure la quantité de chaleur dégagée par les transformations chimiques accomplies dans l'acte de la combinaison. Or, la chaleur dégagée dans une réaction est précisément équivalente à la somme de travaux qu'il faudrait accomplir en sens inverse pour rétablir les corps dans leur état primitif.

La chaleur qui se dégage dans l'acte de la combinaison peut être facilement mesurée ; par conséquent, si la nature de l'affinité nous échappe, un de ses effets nous est non seulement parfaitement connu, mais peut être encore mesuré avec exactitude et traduit en nombre. Et comme le disait Verdet : « Ces forces mystérieuses (les affinités), qui semblaient échapper à toute mesure précise, rentrent ainsi sous l'empire de la mécanique générale et deviennent accessibles aux évaluations numériques. Sans doute, on ne peut mesurer leur grandeur propre, c'est-à-dire déterminer les accélérations qu'elles communiquent en un temps donné aux atomes qu'elles sollicitent, mais leur travail, dans la formation ou la destruction d'une combinaison quelconque, peut s'apprécier aujourd'hui avec la même certitude et la même précision que le travail d'une chute d'eau. Soient, par exemple, 1 gr. d'hydrogène et 8 gr. d'oxygène à une température déterminée ; unissons-les par l'action d'une des causes qui ont la faculté de provoquer la combinaison des deux gaz, et ramenons à la température primitive les 9 gr. de vapeur d'eau ainsi formés. La quantité totale de chaleur qui aura été cédée aux corps extérieurs pendant la suite de ces transformations, multipliée par *l'équivalent mécanique de la chaleur*, sera l'expression exacte du travail des affinités, pourvu toutefois que ce phénomène de la combinaison n'ait été accompagné d'aucun développement de travail extérieur, d'aucune communication de force vive à des corps étrangers, d'aucune création de force vive sensible dans les corps eux-mêmes, qui prennent part à l'action chimique. »

Voici l'exposé des principes généraux de la thermo-chimie, telle qu'elle a été constituée par les remarquables travaux de M. Berthelot :

I. — *La quantité de chaleur dégagée dans une réaction quelconque mesure la somme des travaux physiques et chimiques* (changements d'état physique ou de condensation, combinaisons, décompositions, etc.), *accomplis dans cette réaction.*

Cette quantité de chaleur est mesurée en *calorie*, c'est-à-dire qu'elle est rapportée à la quantité de chaleur nécessaire pour élever de 1° la température de 1 gr. d'eau. On prend, dans cette évaluation en calories, le gramme comme unité de poids des substances en réaction.

Si on unit 35 gr.,5 de chlore avec 1 gr. d'hydrogène, on obtient un composé, l'acide chlorhydrique, qui occupe le même volume que ses composants, et il se dégage 22 calories. Dans ce cas, le travail physique est nul, et le travail chimique est représenté par $22 \times E$, E étant l'équivalent mécanique de la chaleur.

Ce cas n'est qu'un cas particulier, et généralement il s'accomplit, en même temps que la réaction chimique, un travail physique dont il faut tenir compte.

Si on unit 8 gr. d'oxygène avec 1 gr. d'hydrogène, on obtient de l'eau ; deux cas peuvent se présenter : 1° on opère sous pression constante, et il n'y a pas de changement d'état ; 2° un changement d'état a lieu.

Dans le premier cas, 3 volumes des gaz primitifs sont réduits à 2 volumes ; cette réduction représente un certain travail dû à des forces extérieures, telles que la pression atmosphérique. La chaleur dégagée par la formation de 9 gr. d'eau en vapeur, sous pression constante, est égale à 29,5 calories, à la température de 0° et sous la pression de $0^m,004$, pression nécessaire pour que l'eau conserve l'état gazeux à la température 0°.

Dans le deuxième cas, c'est-à-dire lorsqu'on opère à la température et sous la pression ordinaires, l'eau formée prend l'état liquide. La chaleur dégagée est alors égale à 34,5 calories, car elle comprend non seulement la chaleur correspondante au travail chimique proprement dit, opéré à volume constant, mais encore celle qui répond aux travaux physiques effectués : réduction des gaz constituants de 3 volumes à 2, puis condensation de l'eau produite ; le dernier effet représente, à 0°, + 5 calories.

On doit donc tenir compte, dans la mesure de la chaleur dégagée ou absorbée, de l'état des corps après la réaction, des effets mécaniques extérieurs et de la température à laquelle on opère.

II. — *Si un système de corps simples ou composés, pris dans des conditions déterminées, éprouve des changements physiques et chimiques capables de l'amener à un nouvel état, sans donner lieu à aucun effet mécanique extérieur au système, la quantité de chaleur dégagée ou absorbée par l'effet de ces changements dépend uniquement de l'état initial et de l'état final du système ; elle est la même, quelles que soient la nature et la suite des états intermédiaires.*

Ainsi on peut déterminer la transformation du carbone et de l'oxygène en acide carbonique par deux voies différentes, soit en opérant directement :

$$C + O^2 = CO^2$$

ce qui dégage 47 calories pour 6 gr. de carbone (diamant), et 16 gr. d'oxygène ;

Ou bien, en formant d'abord de l'oxyde de carbone :

$$C + O = CO$$

ce qui dégage 12,9 calories ;

Puis, en changeant l'oxyde de carbone en acide carbonique :

$$CO + O = CO^2$$

ce qui dégage 34,1 calories.

La somme des deux nombres, 34.1 et 12,9 = 47 calories. La quantité de calories dégagées est donc la même dans les deux cas, soit qu'on forme directement l'acide carbonique, soit qu'on passe d'abord par un état intermédiaire, l'oxyde de carbone, pour arriver ensuite à l'état final, l'acide carbonique.

III. Principe du travail maximum. — *Tout changement chimique accompli sans l'intervention d'une énergie étrangère (chaleur, lumière, électricité), tend vers la production du corps, ou du système de corps qui dégage le plus de chaleur.*

Ce principe permet de prévoir un grand nombre de réactions quand on connaît les quantités de chaleur que les éléments en présence peuvent développer par leurs combinaisons.

On déduit de ce principe le Théorème de la nécessité des réactions : *Toute réaction chimique susceptible d'être accomplie sans le concours d'un travail préliminaire, et en dehors de l'intervention d'une énergie étrangère, se produit nécessairement si elle dégage de la chaleur.*

La connaissance de la chaleur de combinaison du chlore, du brome et de l'iode avec l'hydrogène, par exemple, permet de prévoir les déplacements de ces métalloïdes les uns par les autres.

On a :

H + Cl = HCl	avec dégagement de	22 calories
H + Br = HBr	—	13,5 —
H + I = HI	—	0,8 —

Le chlore, dégageant plus de chaleur que le brome et l'iode en se combinant avec l'hydrogène, déplace ces deux éléments dans l'acide bromhydrique et dans l'acide iodhydrique ; le brome, par la même raison, déplace l'iode dans l'acide iodhydrique.

Il existe deux ordres de combinaisons, savoir :

1° *Les combinaisons dont la formation directe*, et au moyen des corps composants pris à l'état de liberté, *a lieu avec dégagement de chaleur* ; elles s'effectuent en vertu d'un travail positif des affinités, c'est-à-dire qu'il y a *perte d'énergie en passant du corps composant au corps composé.*

Réciproquement, la décomposition de la combinaison exige une dépense de travail, laquelle s'exprime d'ordinaire par une absorption de chaleur : pour reproduire les corps primitifs, il faut restituer au système l'énergie perdue.

Ces combinaisons sont, en général, les seules qui prennent naissance sans l'intervention d'un travail accompli par quelque agent extérieur.

Tantôt elles se forment directement et dès la température ordinaire, tantôt

elles ne se produisent pas d'elles-mêmes dans les circonstances ordinaires, et souvent un agent auxiliaire (chaleur, lumière, électricité, etc.), est nécessaire pour effectuer le travail préliminaire qui provoque la combinaison ; mais la combinaison, une fois provoquée, s'accomplit et se poursuit d'elle-même.

Les combinaisons qui se forment avec dégagement de chaleur sont dites *exothermiques*.

2° *Les combinaisons dont la décomposition donne lieu à un dégagement de chaleur ;* il y a *perte d'énergie en passant du corps composé à ses composants.*

Réciproquement, la formation directe de ces combinaisons exige une certaine dépense de travail, c'est-à-dire qu'elle répond à une absorption de chaleur. Mais il ne faudrait pas croire que la chaleur ait été absorbée par le simple fait du rapprochement des molécules. Son absorption répond à un travail effectué pour disposer les dites molécules suivant un arrangement particulier. On peut avoir une idée de ces composés en les comparant à un ressort tendu : pour bander le ressort il faut exécuter un travail équivalant à une certaine quantité de force vive, que la détente du ressort fera disparaître. Un tel corps composé renferme plus d'énergie que ses composants mélangés.

Ces combinaisons ont toujours besoin, pour se produire, du concours d'une énergie étrangère (chaleur, lumière, électricité), qui ne se borne point à déterminer la réaction, mais qui fournit l'énergie nécessaire pour constituer la combinaison.

Ces combinaisons sont dites *endothermiques*.

Combinaisons chimiques. — Dans toute combinaison directe, le corps qui tend à se former en définitive, parmi plusieurs composés possibles, est celui qui dégage le plus de chaleur.

Par exemple, le bioxyde d'azote, en s'unissant avec 1 équivalent d'oxygène, forme directement et à froid l'acide azoteux gazeux :

$$Az\,O^2 + O = Az O^3$$

en dégageant 10 calories.

Mais, avec 2 équivalents d'oxygène, le bioxyde d'azote forme toujours directement et à froid, le gaz hypoazotique :

$$Az\,O^2 + 2O = Az\,O^4$$

en dégageant 17 calories.

C'est donc ce dernier composé qui doit prendre naissance et qui se forme réellement, en présence d'un excès d'oxygène.

En outre, l'acide azoteux et l'oxygène doivent se combiner et se combinent en effet, dès qu'ils sont en présence, pour produire l'acide hypoazotique :

$$Az\,O^3 + O = Az\,O^4$$

en dégageant + 7 calories.

L'étain, en se combinant à l'oxygène, forme du protoxyde d'étain avec dégagement de 34,3 calories

$$Sn + O = Sn\,O$$

En s'unissant avec 2 équivalents d'oxygène, il forme du bioxyde avec dégagement de 67,9 calories.

$$Sn + O^2 = Sn\,O^2$$

En vertu du 3e principe, ce sera le bioxyde d'étain qui se formera de préférence soit au moyen de l'étain métallique, soit au moyen du protoxyde, lorsqu'on opèrera en présence d'un excès d'oxygène. Seulement les réactions de l'étain métallique sur l'oxygène n'ont pas lieu à froid ; elles exigent, pour se développer, une certaine élévation de température.

Contrairement à l'exemple précédent, lorsqu'on mettra en présence de l'oxygène et de l'hydrogène, c'est le protoxyde, et non le bioxyde, qui tendra à se former, et qui se formera effectivement dans la réaction directe des deux éléments, parce que le protoxyde en prenant naissance dégage plus de chaleur que le bioxyde :

$$H + O = HO + 34{,}5 \text{ calories}$$
$$H + O^2 = HO^2 + 23{,}3 \text{ calories.}$$

Décomposition chimique. — Toutes les fois qu'un composé a été formé avec dégagement de chaleur par l'union directe de ses éléments, il ne se décompose pas de lui-même ; il faut faire intervenir une énergie étrangère afin d'effectuer le travail nécessaire pour en séparer de nouveau les éléments. Ces énergies étrangères sont l'*énergie calorifique*, l'*énergie électrique* (courant voltaïque, effluve, étincelle), l'*énergie lumineuse* (décomposition de l'acide carbonique par la chlorophylle), l'*énergie chimique provenant d'une réaction complémentaire* (production des métaux alcalins au moyen des carbonates et du charbon), l'*énergie de désagrégation développée dans la dissolution* qui détermine la décomposition partielle ou totale de certaines combinaisons (sels formés par les acides faibles ou par les oxydes métalliques).

Cependant la destruction d'un composé peut se produire d'elle-même dans deux circonstances, à savoir : si la transformation dans un nouveau composé dégage de la chaleur ; ou bien, si le composé primitif a été formé avec absorption de chaleur.

Ainsi le bioxyde de baryum hydraté se décompose en présence de l'eau en donnant de l'oxygène et du protoxyde hydraté, parce que cette réaction produit de la chaleur :

$$Ba\,O^2 . 7\,HO + 3\,HO = BaO . 10\,HO + O + 5{,}3 \text{ calories.}$$

De même l'azotite d'ammoniaque se détruit de lui-même, en produisant non ses éléments, mais de l'eau et de l'azote, avec dégagement de chaleur :

$$Az\,O^3 . Az\,H^3 . HO = 2\,Az + 2\,H^2\,O^2 + 80{,}4 \text{ calories.}$$

Un composé peut aussi se détruire spontanément, en reproduisant ses éléments, lorsqu'il a été formé avec absorption de chaleur : ainsi les oxydes de chlore, le chlorure d'azote font explosion sous les influences les plus légères, parce que ces composés ont été formés avec absorption de chaleur.

Cependant tous les composés formés avec absorption de chaleur ne se détruisent pas nécessairement d'eux-mêmes à la température ordinaire. Un grand nombre d'entre eux (acétylène, cyanogène, bioxyde d'azote, etc.) demeurent indéfiniment stables, leur destruction n'ayant lieu que si elle est provoquée par quelques-unes des énergies étrangères citées plus haut, lesquelles n'interven-

nent pas pour accomplir le travail de la décomposition, mais seulement pour effectuer les travaux préliminaires qui les déterminent.

Doubles décompositions. — En général, une base hydratée en déplace une autre dans ses combinaisons salines, lorsqu'elle produit plus de chaleur par son union avec les mêmes acides ; tel est le cas des hydrates d'oxydes métalliques, précipités par les oxydes alcalins dissous :

$$Az\,O^5\,.\,PbO + KO\,.\,HO = Az\,O^5.\,KO + PbO\,.\,HO$$

De même, un acide en déplace un autre, lorsqu'il produit plus de chaleur en s'unissant avec la même base.

Cependant ces relations ne sont vraies d'une manière absolue, que si l'on calcule les chaleurs dégagées par les acides, les bases et les sels, en envisageant tous *ces corps comme séparés des dissolvants et pris dans un même état physique*, l'état solide : enfin en les prenant sous l'état même de combinaison qu'ils peuvent affecter isolément avec le dissolvant.

Ainsi le gaz chlohydrique forme du chlorure de mercure anhydre et déplace le gaz cyanhydrique, en agissant sur le cyanure de mercure sec :

$$HCl + Hg\,Cy = HCy + Hg\,Cl$$

La réaction a lieu avec dégagement de 5,3 calories.

Mais, au contraire, l'acide cyanhydrique dissous déplace l'acide chlohydrique, dans le chlorure de mercure dissous, et forme du cyanure de mercure. Cette réaction inverse s'explique, parce que l'acide cyanhydrique dissous dégage, en s'unissant à l'oxyde de mercure, 15,5 calories ; au lieu de 9,5 calories dégagées par l'acide chlorhydrique étendu. Il doit donc y avoir 6 calories dégagées dans la réaction opérée par voie humide : ce que l'expérience confirme.

En général, *pour qu'une double décomposition soit possible*, immédiatement et entre composés stables et non dissociés, *il faut que la somme totale des diverses réactions chimiques effectuées simultanément soit un dégagement de chaleur*.

Application de la thermo-chimie aux lois de Berthollet. — On connaissait depuis longtemps certaines exceptions aux lois de Berthelot, lesquelles sont restées sans explication satisfaisante jusqu'au jour où M. Berthollet a montré que les influences des phénomènes physiques d'insolubilité et de volatilité ne se vérifient que s'il y a dégagement de chaleur dans les réactions, et qu'elles sont en défaut dans le cas contraire.

Les lois formulées par Berthollet n'ont donc pas le degré de généralité que l'on avait pensé d'abord, et ne peuvent en aucune façon primer le calcul thermique, qui seul peut rendre un compte exact de ce qui se passe dans les réactions, qui obéissent toujours, et dans toutes les circonstances, au principe du *travail maximum* énoncé par M. Berthelot.

Action des acides sur les sels. — 1° La décomposition d'un sel par un acide est complète quand le nouvel acide est plus fixe que celui du sel.

Ainsi, si l'on verse de l'acide sulfurique sur un carbonate, l'acide sulfurique plus fixe que l'acide carbonique, expulse celui-ci :

$$CO^2\,.\,MO + SO^3\,.\,HO = SO^3\,.\,MO + CO^2 + HO$$

De même, l'acide sulfurique décompose ordinairement les azotates avec formation d'un sulfate et mise en liberté de l'acide azotique :

$$AzO^5 . MO + SO^3 . HO = SO^3 . MO + AzO^5 . HO.$$

Mais ces réactions ont lieu, non parce que l'acide sulfurique est plus fixe que les acides carbonique et azotique, mais bien parce qu'elles se font avec dégagement de chaleur. En effet, avec l'acide sulfurique et le carbonate de chaux, on a :

$$CaO.CO^2 + SO^3.HO \text{ (dissous)} = CaO.SO^3 + HO + CO^2 +$$
$$(160 + 34,5 + 48,5 - 134,6 - 107,4) \text{ calories}$$

Avec l'acide sulfurique et l'azotate de soude, on a :

$$NaO . AzO^5 + SO^3 . HO = NaO . SO^3 + AzO^5 . HO +$$
$$(163,2 + 41,6 - 88,7 - 96,5) \text{ calories.}$$

2° La décomposition d'un sel par un acide soluble est complète quand l'acide de ce sel est insoluble.

Si l'on verse de l'acide sulfurique, par exemple, dans du silicate de potasse ou de soude, il se forme du sulfate de potasse ou du sulfate de soude soluble, tandis qu'il se précipite de la silice gélatineuse, parce que la réaction a lieu avec dégagement de chaleur :

$$SiO^2 . KO + SO^3 . HO = SO^3 . KO + SiO^2 . HO + q \text{ calories.}$$

Mais, contrairement aux lois de Berthollet, l'acide sulfurique sépare les acides malique et citrique des malate et citrate de chaux, bien que ces sels soient moins solubles que le sulfate de chaux. Cela provient de ce que l'acide sulfurique dégage, en se combinant avec la chaux, plus de chaleur que les acides malique et citrique n'en dégagent en se combinant avec cette base.

3° La décomposition d'un sel par un acide est complète, quand cet acide peut former avec la base du sel un composé insoluble.

Si on verse de l'acide sulfurique dans une solution d'azotate de chaux, il se précipite du sulfate de chaux, parce que la réaction est exothermique :

$$CaO.AzO^5 + SO^3.HO = CaO.SO^3 + AzO^5.HO + (160 + 48,8 - 81,5 - 104,7) \text{ calories.}$$

Pour la même raison, l'azotate d'argent versé dans l'acide chlorhydrique donne un précipité de chlorure d'argent :

$$AgO.AzO^5 + HCl = AgCl + AzO^5.HO + (29,2 + 48,8 - 1,3 - 39,3) \text{ calories.}$$

L'acide oxalique, d'après la loi de Berthollet, devrait décomposer le chlorure de mercure pour former de l'oxalate de mercure insoluble ; c'est, au contraire, l'acide chlorhydrique qui décompose l'oxalate de mercure soluble, parce que, dans ce cas, il y a dégagement de 3,100 calories.

Action des bases sur les sels. — 1° Un sel dont la base est volatile est décomposé complètement par une base fixe.

En chauffant un mélange de sulfate d'ammoniaque et de chaux, on obtient de l'ammoniaque qui se dégage et du sulfate de chaux :

$$AzH^4O.SO^3 + CaO = CaO.SO^3 + AzH^3 + HO + (169 + 12,2 + 34,5 - 157,2 - 66) \text{ calories.}$$

La réaction est endothermique, aussi, n'aura-t-elle lieu que sous l'influence d'une énergie étrangère, la chaleur.

2° Un sel dont la base est insoluble est décomposé complètement par une base soluble.

Si on verse de la potasse dans de l'azotate de plomb, on obtient de l'azotate de potasse et de l'oxyde de plomb insoluble :

$$PbO.AzO^5 + KO.HO = KO.AzO^5 + PbO + HO + (87,7 + 25,5 + 34,5 - 27 - 116,8) \text{ calories.}$$

La réaction étant exothermique s'accomplira à la température ordinaire.

3° La décomposition d'un sel par une base est complète, quand cette base peut former avec l'acide du sel un composé insoluble.

En traitant une solution de carbonate de soude par la chaux hydratée, on obtient du carbonate de chaux insoluble et de la soude qui se dissout :

$$NaO.CO^2 + CaO.HO = CaO.CO^2 + NaO.HO + (134,6 + 77,6 - 137,6 - 75) \text{ calories.}$$

La réaction est endothermique, elle n'aura donc lieu que si on chauffe le mélange.

Si, au lieu de liqueurs étendues, on emploie des liqueurs concentrées, c'est la réaction inverse qui se produit : le carbonate de chaux est décomposé par la soude, et il se forme du carbonate de soude et de la chaux hydratée. Le carbonate de soude anhydre, en présence d'une petite quantité d'eau, s'y combine pour former l'hydrate $NaO.CO^2.10\,HO$, avec dégagement de 3,8 calories ; d'autre part, la soude, en présence d'une petite quantité d'eau, dégage moins de chaleur qu'en se dissolvant dans un grand excès de ce liquide ; en se dissolvant dans 11 équivalents d'eau, elle dégage 3,3 calories, tandis qu'en se dissolvant dans une grande quantité d'eau, elle dégage 9,8 calories. Avec des liqueurs concentrées, on aura la réaction suivante :

$$CaO.CO^2 + NaO.HO \text{ (dissous dans 11 équivalents d'eau)} = NaO.CO^2.10\,HO \text{ (solide)} + CaO.HO + (138,6 + 75 - 134,6 - 71,1) \text{ calories.}$$

Cette réaction étant exothermique aura lieu, quoiqu'elle soit contraire à la loi de Berthollet.

Action des sels sur les sels. — 1° Deux sels se décomposent complètement, lorsque de l'échange de leurs acides et de leurs bases peut résulter un sel plus volatil que ceux mis en présence.

En chauffant un mélange de carbonate de chaux et de sulfate d'ammoniaque, on obtient du carbonate d'ammoniaque et du sulfate de chaux :

$$CaO.CO^2 + AzH^4O.SO^3 = AzH^4O.CO^2 + CaO.SO^3$$

Cette réaction est conforme aux prévisions de la thermo-chimie.

2° Deux sels en dissolution se décomposent complètement, quand de l'échange des bases et des acides peut résulter un composé insoluble.

Si on mêle une solution de sulfate de potasse et d'azotate de plomb, il se forme du sulfate de plomb insoluble et de l'azotate de potasse :

$$KO.SO^3 + AzO^5.PbO = PbO.SO^3 + AzO^5.KO + (107 + 88,7 - 168 - 27) \text{ calories.}$$

La réaction est exothermique.

D'après cette loi, l'acide oxalique devrait précipiter le chlorure de mercure pour donner de l'oxalate de mercure insoluble; c'est, au contraire, le chlorure de potassium qui dissout l'oxalate de mercure, conformément aux prévisions thermiques.

Il ne nous reste plus, avant de terminer ce chapitre, qu'à faire connaître les idées de Wurtz sur l'affinité.

Les atomes s'attirent les uns les autres, et cette attraction atomique est l'affinité. C'est sans doute une forme de l'attraction universelle, mais elle en diffère par la raison que, si elle obéit à l'influence de la masse, elle dépend aussi de la qualité des atomes; l'affinité, en effet, est élective. Les atomes par leur agrégation en nombre plus ou moins considérable forment les molécules.

« C'est la cohésion, dit Wurtz, qui maintient les molécules dans leurs sphères ; c'est l'affinité qui maintient les atomes dans les limites plus étroites de la molécule. Mais qui sait, au fond, ces forces sont peut-être de même nature. Seulement, elles agissent à des distances différentes, et, sous l'influence des mêmes causes, elles vont se manifester diversement, donnant lieu, l'une à des phénomènes physiques, et l'autre à des phénomènes chimiques, ces derniers n'étant en quelque sorte que la continuation des autres.

« Fournissez, en effet, de la chaleur à un corps solide formé de molécules ainsi constituées. Elle pourra produire indépendamment d'un travail extérieur, trois effets différents :

« Premièrement, une élévation de température par l'accroissement de l'énergie vibratoire moléculaire ;

« En second lieu, une augmentation de volume par l'écartement des atomes et des molécules, et cet écartement devenant très considérable, un changement d'état ; le solide se fait alors liquide, le liquide se fait gaz. Dans ce dernier cas, l'écartement des molécules est devenu considérable par rapport aux dimensions de ces dernières. Mais quel que soit l'effet physique produit dans cet ordre de phénomènes, la chaleur qui a disparu comme telle a effectué un travail : le mouvement vibratoire qui a été communiqué aux molécules sous forme de chaleur a succombé dans la lutte contre les forces moléculaires ou, en d'autres termes, a produit le travail représenté par la dilatation, la diminution de la cohésion et le changement d'état.

« Ce sont des phénomènes physiques que nous venons d'analyser. La chimie va suivre ; car, en troisième lieu, la chaleur agissant sur les atomes eux-mêmes qui composent la molécule, en amplifie les trajectoires, de telle sorte que l'équilibre qui existait dans le système peut se rompre, les atomes d'un système donné arrivant dans la sphère d'action des atomes d'un autre système. De cette rupture, de ce conflit, vont résulter de nouveaux systèmes d'équilibre, c'est-à-dire de nouvelles molécules. Là commencent les phénomènes de dissociation, de décomposition et, inversement, de combinaison, qui sont du ressort de la chimie ; ils ne sont, comme on le voit, et comme nous l'avons dit plus haut, que la continuation des phénomènes physiques, la même hypothèse, celle de molécules formées d'atomes, s'appliquant aux uns et aux autres avec une égale simplicité.

« C'est la chaleur qui met les atomes en mouvement ; ils en ont absorbé en

se séparant les uns des autres, la rupture de l'équilibre moléculaire qui marque la fin de combinaison ayant exigé la consommation d'une certaine quantité de chaleur. Cette chaleur ainsi absorbée a restitué aux atomes l'énergie qu'ils possédaient avant la combinaison et qui représente l'affinité. Ils vont la perdre de nouveau lorsque, arrivant dans la sphère d'action d'autres atomes, ils fixeront en quelque sorte ces derniers et seront fixés par eux, de manière à former de nouveaux systèmes d'équilibre, de nouvelles molécules, où désormais ils vont vibrer et se mouvoir de conserve. Et cette action est réciproque : la nouvelle combinaison ne peut se former qu'à la condition que les mouvements des atomes qui la constituent s'adaptent en quelque sorte les uns aux autres et se coordonnent, perdant quelque chose en énergie vibratoire et en énergie potentielle. De là le dégagement de chaleur. On voit aussi que cette adaptation doit exiger certaines conditions de modalité. Des mouvements quelconques ne peuvent pas se coordonner de la même façon, et l'harmonie des mouvements moléculaires doit être influencée par le mode des mouvements atomiques. Cette circonstance, jointe aux différences inhérentes à la nature même des atomes, détermine la variété des systèmes d'équilibre ou, en d'autres termes, les différentes formes de combinaison. Là intervient une propriété particulière des atomes très différente de leur énergie chimique. Pour la distinguer de l'affinité, nous avons nommé atomicité cette propriété des atomes. » [1]

ACTION RÉCIPROQUE D'UN SEL SOLUBLE SUR UN SEL INSOLUBLE. — *Coefficients de partage.* — En 1811, Dulong présenta à l'Institut ses *Recherches sur la décomposition mutuelle des sels insolubles et des sels solubles*, dans lesquelles il montra que les sels insolubles peuvent donner lieu à des phénomènes de double décomposition, au contact des sels insolubles, toutes les fois que l'un des sels formés dans la réaction est lui-même insoluble. Il étudia surtout la décomposition des sels insolubles par les carbonates alcalins, et constata, dans tous les cas examinés par lui, la formation d'un carbonate précipité, renfermant la base du sel primitivement insoluble, et la présence dans la liqueur surnageante d'un sel alcalin provenant de l'échange des acides.

Mais ces réactions sont toujours incomplètes, tant que les sels en présence sont employés en proportions équivalentes ; pour décomposer intégralement le sel insoluble, il faut employer un grand excès de carbonate alcalin.

En faisant, par exemple, bouillir du sulfate de baryte dans de l'eau contenant en dissolution un poids équivalant de carbonate de potasse, une partie du sulfate de baryte se transforme en carbonate de baryte, tandis qu'il entrera en dissolution une quantité correspondante de sulfate de potasse. Si on ajoute à la liqueur de petites quantités de potasse caustique, la décomposition pourra être poussée plus loin.

Comme dans tous les cas de décomposition incomplète, cette réaction est limitée par la réaction inverse. En présence d'une solution bouillante de sulfate de potasse, le carbonate de baryte se transforme partiellement en sulfate de ba-

[1] Wurtz : *La théorie atomique.*

ryte, tandis que la potasse séparée de l'acide sulfurique se combine à l'acide carbonique devenu libre. Mais la réaction s'arrête à un moment donné, et ne continue que si on ajoute de nouvelles quantités de sulfate de potasse à la liqueur.

La limite du phénomène varie, comme l'a reconnu Dulong, avec la nature des carbonates insolubles employés.

« Il résulte des faits précédemment exposés, dit Dulong, 1° que tous les sels insolubles sont décomposés par les carbonates de potasse et de soude, mais que l'échange mutuel des principes de ces sels ne peut, dans aucun cas, se faire complètement : ou en d'autres termes, que la décomposition des carbonates n'est que partielle ; 2° que tous les sels solubles dont l'acide peut former un sel insoluble avec la base des carbonates insolubles, sont décomposés par ces carbonates, jusqu'à ce que la décomposition ait atteint une certaine limite qui ne peut plus être dépassée. »

Ces phénomènes ne sont pas en contradiction avec les lois de Berthollet. Dans sa *Statique chimique*, Berthollet dit, en effet, que les alcalis sont capables d'enlever aux sels insolubles, une partie de leur acide. « L'on sait que tous les sels, même ceux qui jouissent de la plus grande cohésion, cèdent à la potasse ou à la soude caustique une portion de leur acide plus ou moins considérable selon les circonstances. Or les carbonates solubles peuvent être considérés comme des alcalis faibles, qui peuvent enlever à tous les sels insolubles une petite quantité de leur acide ; cet effet serait bientôt limité, si l'alcali était pur, par la résistance croissante de la base. Mais celle-ci trouvant dans le liquide un acide avec lequel elle peut former un sel insoluble, elle s'y unit et rétablit ainsi les conditions primitives de l'expérience ; le même effet se produit successivement sur de nouvelles portions de substances, jusqu'à ce que le degré de saturation du liquide soit en équilibre avec la force de cohésion du sel insoluble ; en sorte que moins cette résistance sera grande, et plus la décomposition fera de progrès.

« L'expérience inverse s'explique avec la même facilité. Les carbonates insolubles ont, comme l'on sait, une composition analogue à celle des carbonates solubles : et si la force de cohésion dont ils jouissent diminue l'énergie de l'alcali qu'ils contiennent en excès, elle ne la détruit pas entièrement. Lorsqu'un carbonate insoluble est en contact avec un sel neutre soluble, la base du carbonate doit tendre à partager l'acide du sel neutre ; et si de cette union il peut résulter un sel insoluble, la force de cohésion propre à ce composé en détermine la formation. L'acide carbonique, dont l'élasticité n'est plus vaincue par l'affinité de la base combinée à un acide plus fixe, s'échappe à l'état de gaz ; le même effet se produisant sur de nouvelles quantités, le liquide devient assez alcalin pour absorber l'acide carbonique à son état naissant : il se forme donc du carbonate de potasse ou de soude qui remplace le sel neutre décomposé. La précipitation de l'acide sur le carbonate insoluble et l'absorption de l'acide carbonique par le liquide continuent, jusqu'à ce que la résistance qu'oppose l'excès d'alcali qui s'est développé, à la précipitation de l'acide, fasse équilibre à la force avec laquelle cette précipitation tend à s'effectuer. Alors toute action cesse ; de sorte que plus le sel insoluble aura de cohésion, et plus la proportion d'acide enlevée au sel soluble sera grande ». (Dulong, *Annales de chimie*, 1812).

Ce fut Gay-Lussac qui fit, le premier, une expérience célèbre sur ce sujet. Il mêla une dissolution d'acétate de soude à une dissolution de sulfate de fer. Aucun précipité n'apparut. Et cependant une double décomposition a lieu, sinon complète, au moins partielle. En effet, pris séparément, ni l'acétate de soude, ni le sulfate de fer ne donnent de précipité par l'hydrogène sulfuré ; ce gaz, au contraire, donne un précipité dans le mélange de ces deux sels. Une autre preuve de la décomposition réciproque des deux sels résulte de la teinte brune que prend la liqueur : en effet, l'acétate de soude est incolore, le sulfate de fer est incolore, mais vient-on à mélanger les deux solutions, la liqueur prend immédiatement une teinte brune.

Action réciproque de deux sels solubles dans les dissolutions. — En 1853, Malaguti reprit l'idée du coefficient de partage, qui se dégage des expériences de Dulong. Berthollet admettait que *lorsqu'un sel neutre est dissous, et qu'on ajoute un acide à sa dissolution, celui-ci entre en concurrence avec l'acide combiné, l'un et l'autre agissant sur la base alcaline, chacun en raison de sa masse comme si la combinaison n'eût pas existée.*

« L'expression *chacun à raison de sa masse,* dit Malaguti, implique l'idée, si je ne me fais pas illusion, que la quantité d'un acide nécessaire pour opérer le partage, sera d'autant plus grande, que l'acide sera faible ; et que si les deux acides sont également énergiques, ils se partageront la base proportionnellement au nombre de leurs atomes. S'il en est ainsi, il doit arriver que la décomposition qui aura lieu entre deux sels dissous, ou dans un couple salin, d'où rien ne se sépare, *doit être d'autant plus grande que l'acide et la base les plus forts seront initialement séparés ;* et si tout doit se passer comme si *les combinaisons n'eussent pas existé,* il arrivera que deux expériences inverses donneront le même résultat ; ce qui revient à dire, que si l'on représentait par un coefficient les quantités des sels décomposés dans deux couples salins, contenant les mêmes éléments, mais *inversement* distribués, les deux coefficients seraient complémentaires entre eux. »

Pour vérifier ces conclusions, Malaguti fit un choix convenable de deux sels solubles simultanément dans l'eau, sans altération apparente, et dont un seul est complètement insoluble dans l'alcool ; par l'échange complet ou partiel de leurs principes, ils doivent donner naissance à deux nouveaux sels, dont un au moins doit être à son tour complètement insoluble dans l'alcool. En versant dans ce dernier liquide la dissolution aqueuse initiale des deux sels, Malaguti obtint un dépôt d'un ou plusieurs sels insolubles, dont l'analyse ordinaire lui indiqua le mode et la mesure de la décomposition primitive.

Malaguti a déterminé par cette méthode le coefficient de décomposition d'un certain nombre de couples salins. Par coefficient de décomposition, il entend la quantité atomique des deux sels qui se décompose. Ainsi, par exemple, si on opère avec 1 équivalent de sulfate de potasse et 1 équivalent d'acétate de soude, et, si après l'expérience, on trouve encore les $\frac{64}{100}$ de sulfate de potasse, on dira que le coefficient de décomposition a été, dans ce cas, égal à 36.

Voici le tableau en deux colonnes donné par Malaguti ; l'une d'elles comprend

les coefficients plus grands que 50 ; l'autre, les coefficients au-dessous de ce nombre.

Couples salins dont le coefficient est supérieur à 50

Noms des sels	Coefficients	Noms des sels	Coefficients
Acétate de potasse. Azotate de plomb.	= 92.00	Acétate de plomb. Azotate de potasse.	= 9.0
Chlorure de potassium. Sulfate de zinc.	= 84.00	Chlorure de zinc. Sulfate de potasse.	= 17.6
Acétate de baryte. Azotate de plomb.	= 77.00	Acétate de plomb. Azotate de baryte.	= 22.0
Chlorure de sodium. Sulfate de zinc.	= 72.00	Chlorure de zinc. Sulfate de soude.	= 29.0
Acétate de baryte. Azotate de potasse.	= 72.00	Acétate de potasse. Azotate de baryte.	= 27.0
Acétate de potasse. Azotate de strontiane.	= 67.00	Acétate de strontiane. Azotate de potasse.	= 26.0
Acétate de strontiane. Azotate de plomb.	= 65.50	Acétate de plomb. Azotate de strontiane.	= 33.0
Acétate de potasse. Sulfate de soude.	= 62.00	Acétate de soude. Sulfate de potasse.	= 36.5
Chlorure de potassium. Sulfate de manganèse.	= 58.00	Chlorure de manganèse. Sulfate de potasse.	= 42.5
Chlorure de potassium. Sulfate de magnésie.	= 56.00	Chlorure de magnésium. Sulfate de potasse.	= 43.0
Chlorure de sodium. Sulfate de magnésie.	= 54.50	Chlorure de magnésium. Sulfate de soude.	= 45.8

Les coefficients les plus élevés, comme on le voit dans ce tableau, appartiennent aux couples salins dans lesquels la base et l'acide les plus énergiques se trouvent séparés avant le mélange. Il n'y a d'exception que pour les deux systèmes où l'acide azotique et l'acide acétique sont opposés à la baryte et à la potasse; les coefficients adoptés semblent indiquer un renversement des affinités de ces deux bases.

M. Gladstone, en 1855, s'est attaché à mesurer les coefficients de partage dans les couples salins par une méthode différente, basée sur la coloration intense de certains sels de sesquioxyde de fer opposée à l'absence de couleur de la plupart d'entre eux.

C'est ainsi que l'action du sulfocyanate de potasse sur les sels ferriques presque incolores, tels que le sulfate, le nitrate, le chlorure, produit aussitôt dans la solution une coloration rouge-sang, par suite de la formation de sulfocyanate ferrique.

Cette transformation est-elle intégrale quand on ajoute le sulfocyanate alcalin au sel ferrique dans les proportions correspondantes à l'équation :

$$Fe^2R^3 + 3KS^2Cy = Fe^2S^6Cy^6 + 3KR.$$

Telle est la question que M. Gladstone s'est attaché à résoudre ; la quantité de

sulfocyanate formé, dans les diverses circonstances examinées, pouvant d'ailleurs être facilement évaluée d'après l'intensité de la coloration.

Le savant anglais a reconnu que le coefficient de décomposition varie suivant la nature du sel employé. Si l'on représente par 100 la quantité de sulfocyanate ferrique formé, quand on mêle 3 équivalents de sulfocyanate de potasse à 1 équivalent de nitrate ferrique, les quantités de sel coloré qui prennent naissance quand on remplace le nitrate par le chlorure, le sulfate et l'acétate, se réduisent à 89,4, 65,2 et 20.

L'influence de la masse sur la coloration n'est pas moins manifeste. Quand on ajoute progressivement des quantités croissantes de sulfocyanate de potasse à une solution de nitrate ferrique, la coloration augmente d'une façon continue, sans que la limite de la décomposition soit atteinte après l'addition de 375 équivalents de sulfocyanate à 1 équivalent de sel ferrique. L'addition de quantités successives de nitrate de fer au mélange primitif de ($Fe^2O^3.3AzO^5 + 3KS^2Cy$) accroît de même la coloration. On peut rapporter les résultats de ces deux séries d'expériences à une série unique, dans laquelle la quantité de nitrate ferrique restant constante et égale à un équivalent, la quantité de sulfocyanate alcalin varie d'une façon continue, et prend successivement toutes les valeurs supérieures et inférieures à 3 équivalents.

Quand cette grandeur n'est plus que d'une fraction d'équivalent, la quantité de sulfocyanate ferrique formé tend à devenir proportionnelle au poids du sulfocyanate de potasse et, par suite, à la plus petite des masses chimiques du couple salin, conformément à une relation générale découverte par M. Berthelot dans ses études sur l'éthérification. (*Encyclopédie chimique*. Rousseau : *Propriétés générales des sels*).

M. Raoult a fait une heureuse application de sa méthode de congélation au partage des acides et des bases en dissolution.

Soit, par exemple, à déterminer la proportion d'acétate de soude décomposé par l'acide chlorhydrique, lorsqu'on met en présence les deux substances dissoutes, en quantités équivalentes, dans une grande quantité d'eau.

Appelons x la fraction d'équivalent d'acide acétique mis en liberté. On aura :

$$NaO.C^4H^3O^3 + HCl = x\,(NaCl + HO.C^4H^3O^3) + (1-x)\,(NaO.C^4H^3O^3 + HCl).$$

D'autre part, les dissolutions de ces divers corps présentent les abaissements de température suivants :

2 litres d'eau	+ 1 éq.	ou 58 gr. 5	de NaCl.	1,748	degrés
2 —	+ 1 éq.	ou 60	de $HO.C^4H^3O^3$. . .	0,952	—
2 —	+ 1 éq.	ou 82	de $NaO.C^4H^3O^3$ . .	1,580	—
2 —	+ 1 éq.	ou 36,5	de HCl	1,936	—
2 —	+ 1 éq.	d'acétate de soude et d'acide chlorhydrique.		2,742	—

Ce dernier abaissement étant la somme des abaissements séparés de l'acide chlorhydrique et de l'acétate de soude, on peut écrire :

$$x\,(1,748 + 0,952) + (1-x)\,(1,580 + 1,936) = 2,472$$

d'où

$$x = 0,95$$

Donc les 95/100 de l'acide acétique seront déplacés par l'acide chlorhydrique.

M. Raoult a étendu cette méthode à divers couples; les résultats qu'il a obtenus concordent avec ceux que les méthodes calorimétriques ont fournis à M. Berthelot.

Le coefficient de partage d'un corps entre deux liquides, une fois déterminé expérimentalement, peut servir à reconnaître l'existence et les proportions de ce corps dans l'un de ces liquides.

C'est cette méthode que MM. Berthelot et de Saint-Martin ont appliqué, en 1872, à l'étude de la constitution des sels dissous et du partage des acides entre une même base. Les conclusions de ces deux savants à l'égard des sels acides en dissolution sont les suivantes :

1° Les sels acides formés par les acides monobasiques n'existent pas en dissolution étendue;

2° Les sels acides formés par les acides polybasiques subsistent, au contraire, mais à l'état de décomposition partielle.

3° La quantité des sels acides qui est décomposée dans leurs dissolutions s'accroît lentement et d'une manière continue avec la dilution ;

4° Elle varie d'une manière continue avec le rapport qui existe entre le sel neutre et l'acide excédant ; et elle varie de telle sorte que la stabilité du sel acide est accrue soit par la présence d'un excès du sel neutre, soit par la présence d'un excès d'acide libre,

Relativement au partage des acides, MM. Berthelot et de St-Martin ont constaté que les acétates alcalins dissous sont à peu près entièrement décomposés par les acides forts, et même par l'acide tartrique ; que l'ammoniaque ne déplace pas les alcalis de leurs combinaisons avec les acides acétique et oxalique, tandis que l'acide oxalique décompose partiellement les dissolutions de chlorure de sodium.

M. Berthelot aborda ensuite ce problème par les expériences thermiques en mesurant les quantités de chaleur que dégage le mélange de deux dissolutions salines.

« Nous allons préciser, par des expériences thermiques, dit M. Berthelot, les notions d'*acides forts* et d'*acides faibles*, de *bases fortes* et de *bases faibles*, demeurées jusqu'ici assez vagues dans l'esprit des chimistes, bien qu'elles reposent sur les observations de déplacement réciproque et de double décomposition, dont il est impossible de méconnaître l'importance.

« Ce qui jette quelque trouble dans l'esprit, c'est que, dans les cas où l'action réciproque est incontestable, elle se traduit, en général, par la séparation physique de l'un des composants du système : c'est-à-dire que l'un des acides se précipite sous forme peu soluble (acides borique, benzoïque, déplacés par l'acide sulfurique) ; ou bien l'un des acides surnage à l'état liquide (acide butyrique) ; ou bien il se dégage à l'état gazeux (acide carbonique à froid ; acide acétique à 120°, etc.).

« Tel est encore le déplacement de l'ammoniaque, corps gazeux, par la potasse, substance fixe.

Le déplacement des oxydes métalliques insolubles par les alcalis dissous ;

Telles sont aussi les formations des sels volatils (chlorhydrate ou carbonate d'ammoniaque), ou insolubles (sulfate de baryte), que l'on peut isoler par double décomposition.

« Dans toutes ces circonstances, il semble que l'action chimique soit déterminée par les caractères physiques du produit qui s'élimine (loi de Berthollet), et spécialement par sa cohésion, c'est-à-dire par une propriété indépendante de la force prétendue des acides et des bases.

« Cependant, dès l'époque de Berthollet, les avis des savants sont demeurés partagés sur la véritable cause de ces phénomènes.

« En effet, on conçoit très bien que la séparation physique de l'un des composants du système, par volatilité ou insolubilité, du moment qu'elle commence à s'effectuer, dirige la réaction dans un sens donné et l'oblige à se poursuivre jusqu'à l'élimination totale dudit composant. Mais le début même de la réaction et la cause qui la détermine demeurent inexpliqués.

« Les uns, tels que Gay-Lussac, ont supposé qu'il existe dans les liqueurs un véritable *pêle-mêle*, une sorte *d'indifférence de permutation* ou *équipollence chimique* entre les acides et les bases, l'état de combinaison ne devenant déterminé qu'au moment même où la précipitation s'effectue.

« Mais il est difficile de concevoir que les acides et les bases puissent coexister, tout en étant séparés au sein d'une même liqueur. S'il en était ainsi d'ailleurs, et c'est là un argument capital, le mélange d'une base dissoute avec un acide dissous ne devrait pas dégager de chaleur : la chaleur se produirait seulement au moment de la constitution du composé salin, sous forme solide ou volatile.

« D'autres savants, guidés plutôt par un certain sentiment des analogies que par des preuves certaines, ont pensé que les acides forts devaient prendre les bases fortes de préférence, même au sein des dissolutions ; mais ils n'ont jamais pu réussir à indiquer d'une manière précise quels caractères définissent la force relative des acides et des bases.

« D'autres enfin ont admis, d'après divers indices de coloration et autres signes analogues, que les bases et les acides se partagent réellement dans les dissolutions, suivant de certains rapports, mal connus d'ailleurs : mais on n'a pu jusqu'à présent fournir à l'appui de cette opinion de preuves bien caractéristiques.

« En résumé, l'état réel de distribution des acides et des bases dans une dissolution demeure inconnu et mal défini. Or tel est le problème que je me suis trouvé conduit à aborder au début de mes recherches sur la statique chimique. » (*Essai de mécanique chimique*, tome II).

Les *acides forts* et les *bases fortes* sont définis par les caractères suivants : leurs dissolutions étendues, mêlées à équivalents égaux, dégagent une quanitté de chaleur à peu près constante (+ 13 à + 16 calories) ; cette quantité de chaleur ne varie que d'une quantité insignifiante, pour l'addition de nouvelles proportions d'eau ou de base dissoute, d'où l'on conclut que l'eau n'a pas d'action décomposante sur les sels formés par l'union des *bases fortes* avec les *acides forts*.

La formation de ces composés à l'état solide, depuis la base hydratée et l'acide hydraté solides, correspond également à un dégagement de chaleur maximum.

Les *acides faibles*, à l'état dissous, ne dégagent dans leur union avec les bases alcalines, que des quantités de chaleur bien inférieures à celle des acides forts. Ce dégagement est de + 10 calories pour 1 équivalent des acides carbonique, hypochloreux, borique, azoteux dissous ; il n'est plus que de + 7,9 à 7,7 pour les acides phénique, arsénieux, sulfhydrique dissous, et descend à + 2,5 à + 2,9 pour l'acide cyanhydrique, le glycocolle et les alcoolates. La chaleur de formation des acides faibles, rapportée à l'état solide, est notablement inférieure à celle des sels des acides forts. Enfin les sels formés par l'union des acides faibles avec les bases alcalines sont décomposés par l'eau d'une façon progressive ; c'est là un caractère très important.

Les acides forts, en se combinant aux bases fortes, donnent des sels neutres qui ne sont pas décomposés par l'eau.

Les acides forts, en se combinant avec l' ammoniaque, donnent des sels qui, à la température ordinaire, ne sont pas décomposés par l'eau d'une manière notable. Cependant cette décomposition, quoiqu'insensible au thermomètre, existe réellement, mais elle ne dépasse pas un ou deux dix-millionièmes du poids du sel.

Les acides faibles, en se combinant aux bases alcalines, donnent des sels qui, contrairement à ceux des acides forts, sont décomposés par l'eau.

Les sels ammoniacaux fournis par les acides faibles sont très nettement décomposés par l'eau.

Les sels fournis par les oxydes métalliques, c'est-à-dire par des bases généralement très faibles, sont décomposés par l'eau, même lorsque les oxydes sont combinés aux acides forts.

Les sels acides formés par les acides bibasiques sont décomposés incomplètement par l'eau.

Telles sont, en résumé, les résultats des recherches de M. Berthelot sur l'action que l'eau exerce sur les sels.

Il résulte des expériences thermiques de M. Berthelot qu'il y a tantôt partage, tantôt réaction complète, lorsqu'on mélange deux dissolutions salines ; d'une manière générale on peut dire que lorsqu'on a en présence deux bases et deux acides d'énergies différentes, l'acide fort prend la base forte presque complètement.

Le problème est du reste très compliqué, car, lorsque l'on mélange deux dissolutions, les hydrates multiples de chacun des deux sels entrent en conflit avec les hydrates des autres sels, de manière à donner naissance à quatre sels distincts, aux hydrates de chacun d'eux et à divers sels doubles.

Mais il paraît résulter des expériences de M. Berthelot qu'il y a action chimique réelle, soit qu'on mélange deux sels stables à acide et à base différents, soit qu'on mélange les deux sels réciproques, c'est-à-dire qu'il coexisterait toujours dans la liqueur quatre sels. C'est ainsi qu'on peut se représenter, par exemple, du chlorure de potassium mélangé avec de l'azotate de soude, ou le mélange inverse. Mais ces cas très importants sont malheureusement ceux qui peuvent le moins s'élucider par la thermo-chimie, parce qu'ils se trouvent ne correspondre qu'à des quantités de chaleur dégagée ou absorbée excessivement faibles.

Cette méthode donne, au contraire, d'excellents résultats toutes les fois que les dissolutions salines peuvent donner naissance à des sels qui sont à l'état de décomposition partielle et inégale les uns par rapport aux autres. En voici quelques exemples : Le sulfate d'ammoniaque et le carbonate de potasse mêlés à l'état de dissolution se décomposent presque complètement. Tout s'explique en admettant que le sulfate d'ammoniaque éprouve en présence de l'eau une trace de décomposition en acide et alcali libres ; dès lors l'addition de carbonate de potasse trouble l'équilibre qui existait entre l'acide libre et l'ammoniaque d'une part ; l'eau et le sulfate neutre d'ammoniaque, d'autre part. L'acide sulfurique disparaît parce qu'il ne peut subsister en présence du carbonate de potasse sans former une dose équivalente de sulfate de potasse. L'équilibre primitif est ainsi troublé : une nouvelle portion de sulfate d'ammoniaque se décompose avec formation d'une nouvelle trace d'acide libre, et la même action se reproduit jusqu'à ce que tout le sulfate d'ammoniaque soit changé en sulfate de potasse.

Le sulfate de fer et l'acétate de soude, d'après les expériences thermiques, se changent à peu près complètement en sulfate de soude et en acétate de fer. Cette décomposition vient de ce que le sel métallique dissous ne doit pas être regardé comme un simple mélange de l'eau avec le sel solide. En réalité il se produit un certain équilibre entre ces deux corps, et il en résulte un système complexe, renfermant à la fois le sel neutre et l'eau, d'une part ; une certaine proportion d'acide libre et un sel basique (ou même un oxyde libre), d'autre part. Dès lors, l'acide libre qui contient la dissolution du sel métallique agira sur tout autre sel que l'on ajoutera. Comme c'est un acide fort et qu'on lui oppose l'acide faible de l'acétate de soude, l'acide fort s'unira à la base alcaline de préférence à l'acide faible, ainsi que le montrerait une expérience directe. Par suite, l'équilibre primitif entre le sel métallique et l'eau se trouve troublé, une nouvelle proportion du sulfate de fer est décomposée en acide libre et sel basique. L'acide sulfurique ainsi mis en liberté réagit encore sur une nouvelle quantité d'acétate de soude, et ainsi de suite jusqu'à transformation complète ou à peu près (Lemoine, *Equilibres chimiques*).

L'action de l'eau sur les sels, pris isolément, est donc la donnée fondamentale de la question que nous occupe en ce moment ; quant à l'action réciproque entre les sels à base et à acide différents, elle en est la conséquence.

M. Ditte a particulièrement étudié la décomposition des sels par l'eau, et a démontré qu'elle a lieu suivant des lois déterminées.

Si on met dans de l'eau à + 12° du sulfate de mercure $HgO.SO^3$ qui est blanc, il se décompose en sulfate basique de mercure $3HgO.SO^3$ qui est jaune, et en acide sulfurique qui se dissout : en ajoutant encore du sulfate de mercure à la liqueur, on voit le sel se décomposer et jaunir, mais on constate qu'au bout d'un certain temps le sel ajouté ne jaunit plus, c'est-à-dire qu'il cesse de se décomposer ; si on cherche alors quelle est la quantité d'acide sulfurique libre contenu dans la liqueur, on trouve qu'elle est de 67 gr. par litre. En répétant cette expérience dans différentes conditions, mais la température restant constamment égale à + 12°, on constate toujours que la décomposition du sel s'arrête lorsque la liqueur renferme 67 gr. d'acide sulfurique libre par litre.

« Il y a alors, dit M. Ditte, équilibre entre l'acide sulfurique dissous et le sulfate basique de mercure qui se trouve au sein de l'eau en sa présence ; équilibre entre deux actions inverses, le dédoublement du sulfate neutre en acide sulfurique et sulfate basique, d'une part ; la combinaison du sulfate basique avec de l'acide sulfurique pour faire du sulfate neutre, d'autre part ; cet équilibre persiste indéfiniment, si les circonstances extérieures ne se modifient pas. »

Si on ajoute alors de l'eau à la liqueur, ce qui revient à lui enlever de l'acide sulfurique, l'équilibre est rompu, et la décomposition du sulfate neutre recommence jusqu'à ce que la liqueur nouvelle contienne par litre 67 gr. d'acide sulfurique libre, puis alors elle s'arrête, et le sel qu'on y ajoute s'y dissout simplement sans se décomposer. Vient-on au contraire à verser dans la liqueur en équilibre de l'acide sulfurique au lieu d'eau, l'équilibre est rompu encore, mais en sens inverse ; le sulfate basique se combine à de l'acide sulfurique libre jusqu'à ce que la quantité de cet acide, qui se trouve dans un litre du liquide, soit redevenue de 67 gr. ; alors l'équilibre est de nouveau rétabli.

Ainsi, la décomposition du sulfate de mercure en sulfate basique et en acide sulfurique est limitée par cet acide sulfurique même ; s'il y a, à + 12°, 67 gr. d'acide sulfurique par litre, le sel se dissout sans se décomposer ; s'il y a moins de 67 gr. de cet acide par litre, le sel neutre se décompose jusqu'à ce que cette quantité soit atteinte ; s'il y a plus de 67 gr., le sel neutre se reforme par la combinaison du sulfate basique avec de l'acide sulfurique, jusqu'à ce que la quantité libre de ce dernier soit redescendue à la valeur de 67 gr. par litre.

Le phénomène qui se passe à + 12° a lieu à toutes les températures, seulement la quantité d'acide sulfurique libre que 1 litre d'eau doit renfermer pour dissoudre le sulfate neutre sans le décomposer, n'est plus de 67 gr. ; elle augmente avec la température.

Tout ce qui vient d'être dit pour le sulfate de mercure s'applique à tout autre sel décomposable par l'eau.

On voit donc que la décomposition limitée ou dissociation par l'eau s'effectue suivant des lois analogues à celles de la dissociation par la chaleur. En effet, sous l'influence de la chaleur, un composé se dissocie en laissant dégager un élément gazeux, et la réaction s'arrête dès que la tension de celui-ci acquiert une certaine valeur h qui est la tension de dissociation à la température de l'expérience. Si, par une cause quelconque, la pression de cet élément augmente, le composé se reforme et la tension diminue jusqu'à ce qu'elle ait atteint la tension de dissociation ; si, au contraire, la tension diminue, une nouvelle quantité du corps se décompose, et l'élément gazeux se dégage tant que sa tension est inférieure à la tension de dissociation. C'est donc cette dernière qui établit l'équilibre entre les deux réactions inverses possibles.

Il en est de même lorsqu'un sel se décompose sous l'influence de l'eau en abandonnant un élément soluble ; la réaction s'arrête, en effet, dès que le poids de celui-ci, qui se dissout dans 1 litre du liquide, atteint, à la température de l'expérience, une valeur déterminée p. Si alors, pour une cause quelconque, le poids de l'élément mis en liberté vient à augmenter et dépasse p, le composé se réforme jusqu'à ce que la quantité de cet élément, dissous dans un litre du li-

quide, soit redevenue égale à p ; lorsqu'au contraire le poids p diminue, une nouvelle quantité du corps se décompose, jusqu'à ce qu'un litre de liquide renferme le poids p de l'élément soluble. C'est donc aussi le poids p qui établit l'équilibre entre les deux réactions inverses possibles ; il joue, par conséquent, exactement le même rôle que la tension de dissociation dans les décompositions effectuées par la chaleur. Et, de même que le poids de l'élément gazeux qui se sépare dans la dissociation augmente avec la température, de même, lorsqu'un sel se dissocie sous l'influence de l'eau, le poids p de l'élément qui se dissout dans un litre du liquide, lorsque l'équilibre est atteint, est d'autant plus considérable que la température à laquelle on opère est élevée.

Ces lois remarquables, découvertes, comme nous l'avons dit, par M. Ditte, s'appliquent également à la décomposition d'un sel par un liquide quelconque autre que l'eau.

DISSOCIATION.

La plupart des combinaisons chimiques sont détruites par la chaleur à une température plus ou moins élevée ; mais les unes (corps explosifs) sont décomposées brusquement et en totalité, à une température déterminée, en dégageant de la chaleur ; les autres, au contraire, se décomposent progressivement. La décomposition de ces derniers s'accomplit d'une manière régulière, et les produits restant en présence, atteint une limite déterminée pour une certaine température. C'est à ce genre de décomposition que H. Sainte-Claire Deville a donné le nom de *dissociation*.

La dissociation d'un composé peut commencer déjà à une température inférieure à celle qui produit la combinaison de ses composants. C'est ce qui a lieu pour l'eau, par exemple. On a évalué à 2500° environ la température effective produite par la combinaison de l'hydrogène avec l'oxygène. Or, si l'on porte au-dessus de 1000° de la vapeur d'eau, elle éprouve une décomposition partielle et se trouve mélangée d'oxygène et d'hydrogène, en proportion variable avec la température. Il y a donc de la chaleur absorbée pour produire cette décomposition. Et, en effet, la température produite par la combustion de l'hydrogène calculée pour le cas où les gaz s'uniraient intégralement, devrait être de 6000° au lieu de 2500°. Mais la tendance qu'ont l'hydrogène et l'oxygène à se combiner de nouveau fait que, pour une température déterminée, la dissociation atteint une limite fixe, qui est la tension de dissociation.

Il faut donc distinguer dans les décompositions deux cas bien différents.

1° Les éléments de la substance décomposée ne peuvent pas se recombiner directement à la température à laquelle on opère. Dans ce cas la décomposition est illimitée.

2° Les éléments de la substance décomposée peuvent se recombiner directement. La décomposition est alors limitée par le phénomène inverse, et une portion du composé est continuellement régénérée, à mesure qu'une autre partie est détruite. Les deux réactions inverses, décomposition et reconstitution du corps, ont lieu en même temps, et il s'établit toujours entre elles un certain état d'équilibre. De telle sorte que la proportion du composé à chaque instant régénéré est

égale à la quantité détruite pendant le même temps. C'est cette seconde forme de décomposition que l'on nomme la *dissociation*.

L'eau est décomposée par la chaleur. Grove, en plongeant une boule chauffée au rouge-blanc dans l'eau, vit se dégager autour du métal des bulles d'oxygène et d'hydrogène, qu'il put enflammer à la surface du liquide.

« Cette expérience capitale, dit Sainte-Claire-Deville, qui m'a donné la première idée relatives aux phénomènes calorifiques qui accompagnent la décomposition des corps, est d'une simplicité extrême. Le savant physicien anglais réunissait avec un chalumeau à gaz tonnant une grosse sphère de platine fondante ou au moins incandescente à l'extrémité d'un gros fil du même métal. En plongeant rapidement dans l'eau cette masse violemment chauffée, il se dégage un gaz détonant composé d'oxygène et d'hydrogène, et provenant manifestement de la décomposition de l'eau. L'expérience se fait plus facilement encore en faisant arriver au milieu d'un vase plein d'eau pure un fil de platine rendu incandescent par le passage d'un courant voltaïque très intense : le long de ce fil il se dégage un mélange d'oxygène et d'hydrogène provenant encore de l'eau. L'eau se décompose donc par le seul fait de la chaleur et à une température bien inférieure à celle à laquelle elle se forme, cette température étant de 2500°, et la température de fusion du platine de 1800 à 2000°. Dans les expériences de Grove, ce point n'est même pas atteint, puisque le platine peut être solide au moment où il arrive au contact de l'eau. »

Si l'on chauffe en vase clos de la vapeur d'eau à 1000°, elle éprouve un commencement de décomposition, mais cette décomposition est limitée et cesse dès que la tension du mélange d'hydrogène et d'oxygène, provenant de la vapeur d'eau décomposée, a atteint une certaine valeur de f millimètres. En élevant alors la température, la décomposition partielle augmente, et une portion plus grande d'oxygène et d'hydrogène se trouve mélangée à la vapeur d'eau. Mais cette décomposition est encore limitée, et elle s'arrête lorsque la tension du mélange a acquis la valeur f', supérieure à f. Ainsi, à mesure que s'élève la température T à laquelle on porte la vapeur d'eau, la tension du mélange d'oxygène et d'hydrogène, constante pour une même température, croît avec elle. La tension f des gaz mis en liberté, à la température T, s'appelle *tension de dissociation* pour cette température.

Au contraire, si on refroidit la vapeur d'eau de la température T' jusqu'à la température T, une partie des gaz mis en liberté se recombine, de telle manière que la tension de dissociation qui était f' devienne égale à f, tension de dissociation correspondant à la température T. Lorsque la vapeur d'eau est redevenue par un refroidissement convenable à une température un peu inférieure à celle à laquelle commence sa dissociation, les gaz préalablement séparés se recombinent en totalité.

Lorsqu'un courant de vapeur d'eau traverse un tube chauffé à une haute température, elle ne paraît pas se décomposer, parce que la dissociation qui se produit dans les parties chaudes est suivie d'une récomposition des éléments dans les parties plus froides du tube. Sainte-Claire-Deville, pour mettre cette dissociation en évidence, s'est servi de la propriété que possède l'hydrogène de traverser les cloisons poreuses plus facilement que les autres gaz.

On fixe dans l'axe d'un tube en porcelaine PP′ vernie et imperméable (fig. 14) un tube TT′ en porcelaine poreuse, puis on remplit les deux tubes de fragments de porcelaine destinés à maintenir la température uniforme dans toute la masse. On place l'appareil dans un fourneau, où il peut être fortement chauffé ; on fait alors arriver dans le tube intérieur TT′ un courant de vapeur d'eau, et, dans l'espace annulaire, un courant d'acide carbonique.

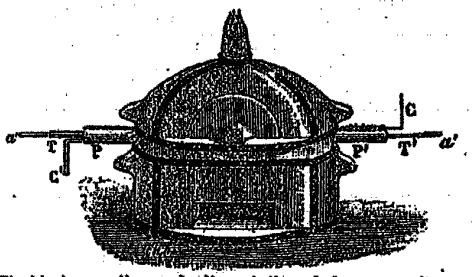


Fig. 14. Appareil pour la dissociation de la vapeur d'eau.

Les gaz qui sortent de l'appareil sont reçus, sur une cuve contenant une lessive de potasse, dans des éprouvettes de 1 centimètre de large sur 1 mètre de haut, afin d'absorber l'acide carbonique ; le mélange gazeux qui reste dans les éprouvettes est constitué par de l'oxygène et de l'hydrogène. La vapeur d'eau a donc été partiellement décomposée dans le tube intérieur. L'hydrogène, provenant de la dissociation de l'eau, a traversé, d'après les lois de l'endosmose, la paroi perméable plus vite que l'oxygène, et s'est ainsi trouvé séparé de ce dernier gaz par l'action d'un simple filtre. L'hydrogène se dégage avec de l'acide carbonique à l'extrémité du tube extérieur, tandis que l'oxygène mêlé avec une petite quantité d'acide carbonique se dégage à l'extrémité du tube intérieur.

L'acide carbonique ne sert, dans cette expérience, qu'à entraîner l'hydrogène qui s'est rendu dans l'espace annulaire compris entre les deux tubes. Sainte-Claire-Deville obtenait ainsi 1 cent. cube environ de mélange détonant par chaque gramme d'eau employée.

Cette dissociation de l'eau peut aussi s'effectuer sans tube poreux ; il suffit, en effet, de faire passer un courant rapide d'acide carbonique saturé de vapeur d'eau dans un tube de porcelaine rempli de fragments de porcelaine fortement chauffé, pour constater que la vapeur d'eau a été décomposée en ses éléments. Si on reçoit les gaz, sur la cuve contenant de la potasse, dans les longues éprouvettes qui ont servi pour l'expérience précédente, on voit qu'ils renferment de l'hydrogène et de l'oxygène libres. La quantité des gaz recueillis sans tube poreux, dans le même temps et les mêmes circonstances, est quatre fois moindre que dans la première opération, parce que une portion bien plus forte des gaz hydrogène et oxygène, qui ne sont pas séparés l'un de l'autre par l'action du tube poreux, se recombinent dans les parties moins chaudes de l'appareil.

On peut se demander pourquoi la totalité du mélange détonant ne se transforme pas en eau pendant le refroidissement. Cela tient à la vitesse du courant qui entraîne le mélange dans les parties froides du tube, où la température n'est pas assez élevée pour que l'hydrogène puisse se recombiner avec l'oxygène, surtout lorsque ces deux gaz sont disséminés dans une grande masse de gaz inerte, l'acide carbonique, qui rend le mélange moins combustible.

Pour démontrer la dissociation de certains composés, de l'acide sulfureux,

par exemple, Sainte-Claire-Deville a employé un autre artifice. Il fit usage d'un tube en laiton recouvert par la galvanoplastie d'une couche épaisse d'argent et placé dans l'axe d'un tube en porcelaine chauffé à une haute température dans un fourneau à réverbère.

Après avoir fait passer pendant plusieurs heures, dans l'espace annulaire compris entre ces deux tubes, un courant d'acide sulfureux, tandis que le tube en laiton était traversé par un courant rapide d'eau à + 10° environ, il constata que le tube argenté était sulfuré et qu'il était recouvert, en outre, d'une couche d'acide sulfurique anhydre. L'acide sulfureux s'était donc dissocié en soufre, qui se combinant avec l'argent, avait produit du sulfure d'argent, et en oxygène, qui, par son union avec l'acide sulfureux, avait formé l'acide sulfurique.

Dans cet appareil, connu sous le nom de *tube chaud et froid*, le tube en laiton, quoique entouré d'une atmosphère incandescente, reste tout à fait froid ; le soufre, provenant de la dissociation de l'acide sulfureux, refroidi par son contact avec ce tube se trouve ainsi soustrait à l'action de l'oxygène.

Le *tube chaud et froid* a été employé par Ste-Claire-Deville pour constater la dissociation d'un grand nombre de gaz.

La dissociation est un mode très général de décomposition des corps, et la découverte de ce phénomène peut être considérée comme l'une des plus importantes de la chimie.

« Les vues de Newton sur l'affinité, dit Dumas, ont rencontré dans ces derniers temps un appui inattendu et considérable dans les belles et importantes recherches que notre éminent confrère M. Henri Sainte-Claire-Deville a consacrées au phénomène de la dissociation, l'une des plus grandes acquisitions, non seulement de la chimie, mais de la philosophie naturelle.

« Dire, en effet, qu'un liquide volatil mis en rapport avec un espace libre le remplit de sa vapeur, et que la tension de celle-ci augmente ou diminue régulièrement d'une manière continue, selon que la température s'élève ou s'abaisse, rien n'est plus conforme assurément aux lois de la mécanique.

« Mais dire que l'acide carbonique se sépare de la chaux de la même manière : constater qu'il existe une tension de décomposition analogue à la tension des vapeurs, et que l'évaporation d'un liquide ou la décomposition d'un carbonate s'effectuent en vertu des mêmes lois et offrent le même phénomène de continuité, c'est rattacher la combinaison chimique à la cohésion ; c'est prouver que, sous certaines conditions, les lois qui président à l'agrégation ou à la séparation des molécules de la même nature sont également applicables, lorsqu'il s'agit de molécules de nature différente.

« Sans affirmer que, dans tous les cas, la dissociation des composés offre les caractères d'un phénomène continu, il suffit que le cas soit fréquent, ainsi que l'ont prouvé les travaux de notre éminent confrère et ceux de ses élèves, pour qu'il soit permis d'assimiler les séparations moléculaires purement physiques et les séparations moléculaires chimiques, et pour qu'on ait le droit de rattacher désormais l'une à l'autre la cohésion et l'affinité, et toutes les deux à l'attraction universelle. »

CHAPITRE VIII

LIQUÉFACTION DES GAZ.

Van Helmont, au commencement du XVIIe siècle, admettait que les gaz sont des fluides aériformes, incapables d'être réduits à l'état liquide par le refroidissement, tandis que les vapeurs ont besoin du secours de la chaleur pour se maintenir à l'état gazeux. D'après Van Helmont, il existait donc une différence importante dans la constitution des gaz et des vapeurs, et c'est à lui que l'on doit cette distinction, qui s'est maintenue pendant près de deux siècles, entre ces deux espèces de fluides aériformes. Cette différence n'est pas fondamentale, et se réduit simplement à une question de température et de pression.

Lavoisier avait des idées parfaitement exactes sur la nature des gaz et prévoyait la possibilité de les liquéfier. « Supposons, dit-il, que la terre se trouvât transportée tout à coup dans une région beaucoup plus chaude du système solaire, dans une région, par exemple, où la chaleur habituelle serait fort supérieure à celle de l'eau bouillante : bientôt l'eau, tous les liquides susceptibles de se vaporiser à des dégrés voisins de l'eau bouillante, et plusieurs substances métalliques même, entreraient en expansion et se transformeraient en fluides aériformes qui deviendraient partie de l'atmosphère.... Par un effet contraire, si la terre se trouvait tout à coup placée dans des régions très froides, par exemple de Jupiter et de Saturne, l'eau qui forme aujourd'hui nos fleuves et nos mers, et probablement le plus grand nombre des liquides que nous connaissons, se transformeraient en montagnes solides et en rochers très durs...L'air, dans cette supposition, ou au moins une partie des substances aériformes qui le composent, cesserait sans doute d'exister dans l'état de fluide invisible, faute d'un dégré de chaleur suffisant ; il reviendrait donc à l'état de liquidité, et ce changement produirait de nouveaux liquides, dont nous n'avons aucune idée.

« Ces deux suppositions extrêmes, et les conséquences immédiates qui en dérivent font voir clairement : Que *solidité, liquidité, fluidité aériforme* sont trois états différents de la même matière, trois modifications particulières, par lesquelles presque toutes les substances peuvent successivement passer, et qui dépendent uniquement du degré de chaleur auquel elles sont exposées, etc. » (*Vues générales sur la formation et la constitution de l'atmosphère de la terre*).

Le premier gaz qui a été liquéfié est le gaz ammoniac. Van Marum, ayant

comprimé de l'air autour d'une éprouvette remplie de ce gaz et reposant sur la cuve à mercure, vit ce liquide monter peu à peu, puis remplir tout à coup complètement l'éprouvette.

Le même gaz a été condensé en quantité notable par Guyton-Morveau, en 1799, au moyen d'un froid de 50°.

« L'effet du refroidissement sur le gaz ammoniac, dit Morveau, a été éprouvé de la manière suivante :

« On a mis, dans une cornue de verre, le mélange ordinaire de muriate d'ammoniaque et de chaux. La chaux avait été faite exprès de marbre blanc : on avait fait sublimer le muriate d'ammoniaque, dans la vue de le priver, autant que possible, d'eau de cristallisation.

« On a adapté, au bec de la cornue, un appareil composé de deux ballons enfilés et de deux flacons. Les deux ballons étaient vides ; le premier flacon contenait du mercure, le second de l'eau.

« L'appareil étant luté (au lut gras), on a mis le feu sous la cornue, l'air atmosphérique des vaisseaux s'est dégagé. En même temps on a refroidi le premier ballon à — 21°,25, en l'environnant d'un mélange de muriate de soude et de neige.

« La cornue commençant à s'échauffer, on vit se dégager des vapeurs aqueuses, qui se condensaient en liquide dans le col de la cornue, et en glace dans le premier ballon.

« En continuant de chauffer la cornue, le gaz ammoniacal s'est dégagé, et on a observé qu'il s'échappait par le dernier flacon qui contenait de l'eau ; mais on n'apercevait rien dans le second ballon de l'appareil.

« Ce second ballon fut refroidi à — 43°,75 par le mélange de muriate de chaux et de neige. On vit alors des gouttes de liqueur tapisser ses parois. Le froid soutenu à peu près au même degré, ces gouttes se réunirent au fond du ballon.

« Le thermomètre, plongé dans le mélange refrodissant, n'indiquant plus que — 36°,25, la liqueur conservait son état, mais il ne s'en formait pas de nouvelle.

« Le mélange refroidissant fut renouvelé, et le froid porté entre — 41° et — 42° ; on accéléra en même temps le dégagement de l'ammoniaque : la liqueur du second ballon augmenta sensiblement de volume ; il ne s'échappait que très peu de gaz par le dernier flacon, et la pression sur le lut gras du ballon où s'opérait la liquéfaction, fit suinter l'huile du lut dans le ballon même où elle se figea aussitôt.

« On laissa refroidir la cornue, et on attendit que l'appareil reprit la température de l'atmosphère ; à mesure qu'il en approchait, la liqueur du second ballon se réduisait en gaz. Elle fut bientôt réduite à près de moitié de son volume. On se proposait de recueillir le gaz dans un flacon rempli d'eau distillée ; mais au moment où la presque totalité de la liqueur avait repris la forme gazeuse, l'eau remonta subitement dans le ballon ». (*Expériences sur les refroidissements artificiels. Annales de chimie* 1799).

Monge et Clouet liquéfièrent ensuite le gaz acide sulfureux en le faisant arriver, après dessiccation, dans un vase maintenu à — 10°.

Le 13 mars 1823, Faraday, alors assistant chimique de l'Institution Royale, lut devant la Société royale une note *sur le chlore fluide et sur la condensation de divers gaz en liquides.*

« Avant l'année 1810, dit-il, on considérait la subtance solide qu'on obtient en exposant le chlore à une basse température, comme le gaz lui-même condensé. Ce fut sir Humphry Davy qui montra, le premier, que le gaz pur et sec ne se liquéfie pas, même à la température de — 40°, et que le composé en question est un hydrate.

« J'ai profité des derniers froids pour me procurer des cristaux de cette substance, dans la vue de les soumettre à l'analyse. La composition de la substance était à peu près 27,7 de chlore et 72,3 d'eau, c'est-à-dire, 1 proportion de chlore sur 10 d'eau.

« Le président de la Société royale (H. Davy), m'ayant fait l'honneur d'examiner mes conclusions, me suggéra l'idée qu'en exposant la substance à l'action de la chaleur dans un vase clos, on arriverait à des résultats intéressants : les expériences suivantes furent entreprises d'après son désir.

« Je préparai de l'hydrate de chlore, je le séchai aussi bien qu'il fut possible en le pressant dans du papier gris; je l'introduisis dans un tube de verre bouché à l'une de ses extrémités, et je fermai ensuite l'autre, à la lampe, hermétiquement. On n'aperçut aucun changement quand le tube fut placé dans de l'eau à + 15,°5 ; mais à la température de + 37°,8, la substance fusa, le tube se remplit d'une atmosphère d'un jaune intense, et on y remarqua deux substances fluides : l'une, formant les trois quarts de la masse, avait une couleur jaune faible et ressemblait assez à de l'eau ; le quart restant était un fluide jaune intense placé au-dessous du premier, et paraissant n'avoir aucune tendance à se mêler avec lui. A mesure que le tube se refroidissait, l'atmosphère se condensait en un fluide jaunâtre qui flottait, à l'état de pellicule, sur le fluide pâle supérieur, présentant ainsi une apparence fort semblable à celle de chlorure d'azote. A + 21°,1, le fluide pâle se congela. Quant à la portion jaune, elle ne se solidifia pas même à 0°. Chauffé jusqu'à la température de + 37°,8, le fluide jaune parut bouillir et produisit de nouveau l'atmosphère coloré.

« En mettant l'hydrate dans un tube recourbé, fermé aussi hermétiquement, je parvins aisément, après l'avoir décomposé, à distiller le fluide jaune à l'une des extrémités du tube et à le séparer des portions restantes ; de cette manière, j'obtins une décomposition plus complète de l'hydrate. Par le refroidissement, aucun des fluides ne se solidifiait à des températures au-dessus de + 1°,2. La portion jaune n'éprouvait même pas de changement à — 17°,8. Quand on mêlait les deux fluides ensemble, ils se combinaient à des températures inférieures à + 15°,5, et reformaient la substance solide sur laquelle on avait d'abord opéré. Si on coupait le tube dans le milieu au moment où les fluides étaient séparés, il y avait une sorte d'explosion : le fluide jaunâtre disparaissait en totalité, et une puissante atmosphère de chlore était produite. Le fluide pâle, au contraire, restait intact, et, en l'examinant on reconnut qu'il était formé d'une faible solution de chlore dans l'eau, et d'une petite quantité d'acide muriatique provenant probablement de ce que l'hydrate employé n'était pas pur.

Quand on rompait sous l'eau l'extrémité du tube qui renfermait le fluide jaunâtre, on obtenait immédiatement du chlore à l'état de gaz.

« Je pensai d'abord que, dans ces expériences, il s'était formé de l'acide muriatique et de l'oxyde de chlore; ensuite, que deux nouveaux hydrates de chlore avaient été produits ; mais, à la fin, je soupçonnai que la chaleur avait séparé le chlore de l'eau, et qu'il était devenu fluide par l'effet de sa propre pression. En admettant que ces idées fussent exactes, il s'ensuivait que le chlore à l'état de gaz devait, par la compression, donner naissance au même fluide : or, comme l'atmosphère, dans le tube où ce fluide avait été renfermé, n'était pas très jaune à 50 ou 60° Fahr., il me paraissait probable que la condensation nécessaire pour opérer la liquéfaction du gaz ne serait pas au-dessus de celle qu'on peut atteindre à l'aide d'une pompe à compression. Je me procurai, conséquemment, un long tube fermé par un robinet, j'en retirai l'air, je le remplis de chlore, et, en le tenant verticalement, je le mis en communication avec la machine à compression. L'air entra dans le tube, précipita le chlore au fond et produisit une pression d'environ quatre atmosphères. Le tube étant alors refroidi, je vis sur-le-champ se déposer des filaments qui paraissaient être de l'hydrate provenant, suivant toute apparence, de l'eau contenue dans le gaz et les vaisseaux ; mais il se produisit aussi une petite portion de fluide jaunâtre. Comme il était possible que ce fluide contînt une petite portion d'eau, je me procurai un tube et un appareil parfaitement secs. Avant d'y introduire le chlore, j'eus l'attention de le laisser pendant quelque temps sur un bain d'acide sulfurique. Par l'action de la pompe de compression, il ne se forma alors aucun filament solide. Le fluide jaunâtre fut produit, et sa quantité augmenta pendant le refroidissement. Après un certain temps, il disparaissait, en se mêlant à l'atmosphère dont il était chargé. A chaque répétition de l'expérience, on obtenait les mêmes résultats.

« Croyant que j'étais alors en droit de considérer le liquide jaunâtre comme du chlore à l'état liquide, je commençai à examiner ses propriétés. »

Le même jour, sir Humphry Davy lut une note sur la *condensation du gaz acide muriatique en liquide* : « Quand j'engageai sir Faraday, dit-il, à exposer l'hydrate de chlore à la chaleur, dans un tube fermé, il me sembla qu'il arriverait l'une de ces trois choses, savoir : qu'il deviendrait fluide comme un hydrate, ou que l'eau se décomposerait et qu'il en résulterait de l'oxyde de chlore et de l'acide muriatique, ou enfin que le chlore se séparerait condensé. Ce dernier résultat ayant été obtenu, il devait naturellement conduire à d'autres recherches du même genre. J'espère pouvoir, dans une autre occasion, présenter quelques vues générales à ce sujet; je me contenterai aujourd'hui de dire seulement qu'ayant renfermé du muriate d'ammoniaque et de l'acide sulfurique dans un fort tube de verre bouché hermétiquement, j'ai obtenu de l'acide muriatique liquide en faisant agir ces deux corps l'un sur l'autre. Je ne doute pas qu'en substituant du carbonate au muriate d'ammoniaque, on n'obtienne l'acide carbonique liquide, quoique, dans le seul essai que j'ai tenté, le tube se soit brisé. J'ai prié sir Faraday de poursuivre ces expériences et de les étendre à tous les gaz qui ont une densité considérable ou qui sont fortement solubles dans l'eau.

« J'espère que je pourrai bientôt communiquer à la Société le résultat de ces recherches. »

En effet, Faraday lut le 10 avril 1823 à la Société Royale un mémoire *sur la transformation de différents gaz en liquides*, dans lequel il décrivait la liquéfaction d'un grand nombre de gaz.

Liquéfaction de l'acide sulfureux. — « Je renfermai, dit Faraday, du mercure et de l'acide sulfurique concentré dans un tube recourbé. Ayant amené ces deux corps à l'une des extrémités, je la chauffai pendant que je conservai l'autre froide à l'aide de papier gris mouillé. Il se formait du gaz acide sulfureux dans les points où agissait la chaleur ; mais ce gaz se condensait en passant à travers l'acide sulfurique. Toutefois, quand celui-ci fut saturé, l'acide sulfureux finit par atteindre l'extrémité froide du tube et s'y condensa à l'état liquide. Si après avoir laissé le tube se refroidir entièrement, on faisait couler l'acide sulfureux liquide sur le mélange d'acide sulfurique et de sulfate de mercure, une portion était réabsorbée, mais le reste flottait dessus sans se mêler au liquide inférieur.

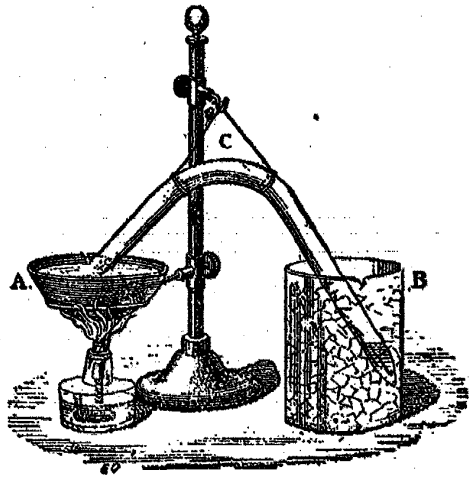


Fig. 15. — Tube de Faraday

Hydrogène sulfuré. — « Un tube ayant été courbé et fermé à l'extrémité la plus courte, j'y introduisis de l'acide muriatique très fort en me servant d'un petit entonnoir, de manière à remplir presque entièrement le bras le plus court sans mouiller les parois du plus long. Je poussai ensuite une feuille de platine armée de petits rebords jusqu'à la surface du liquide, et je disposai dessus des petits fragments de sulfure de fer, jusqu'à ce que le tube fut à peu près plein. Par ce moyen, j'empêchai que l'action chimique ne commençât avant que le tube eut été fermé. Il est évident que si cette action s'était déjà développée au moment où l'opérateur fermait le tube à la lampe, la pression du gaz, de dedans

en dehors, aurait empêché les parois du verre d'acquérir une force suffisante. Après avoir fermé l'appareil, je fis couler l'acide muriatique sur le sulfure de fer. Au bout d'un ou deux jours, il s'était formé beaucoup de proto-muriate de fer. En plaçant alors l'extrémité propre du tube dans un mélange de glace et de sel, et chauffant l'autre extrémité, quand c'était nécessaire, par un peu d'eau, il se distilla et se déposa de l'hydrogène sulfuré liquide.

Acide carbonique. « Je me suis servi, pour produire de l'acide carbonique liquide, de carbonate d'ammoniaque et d'acide sulfurique concentré : l'opération est d'ailleurs en tout semblable à celle que j'ai décrite pour le cas de l'hydrogène sulfuré. Il faut cependant de plus forts tubes que pour toutes les autres substances. Il n'en est aucune, en effet, qui occasionne des explosions plus fortes et aussi fréquentes. Des tubes qui renfermaient de l'acide carbonique depuis deux ou trois semaines faisaient spontanément explosion quand il venait un petit accroissement dans la température de l'air. Les précautions que les chimistes connaissent, telles que masques de verre, etc, sont nécessaires dans toutes les expériences, et particulièrement quand on opère sur l'acide carbonique.

Oxyde de chlore (A. hypochlorique) « J'obtiens l'oxyde de chlore fluide en enfermant du chlorate de potasse et de l'acide sulfurique dans un tube, et les laissant réagir l'un sur l'autre pendant 24 heures. Après ce temps, l'action avait été intense ; le mélange était d'un brun rougeâtre obscur, et l'atmosphère d'une couleur jaune brillante. Je chauffai alors le mélange jusqu'à + 37° 8 et je refroidis au contraire l'autre extrémité du tube jusqu'à — 17° 8. Le mélange perdit, par degrés, sa couleur obscure, pendant qu'un fluide éthéré se condensait sur la portion froide.

Protoxyte d'azote. « Je pris du nitrate d'ammoniaque, je le rendis aussi dur que possible en le chauffant à l'air jusqu'à sa décomposition partielle. C'est alors seulement que je l'introduisis dans un tube recourbé dont je chauffai l'une des extrémités, tandis que je maintenais l'autre froide. Après avoir répété la distillation de cette manière, une ou deux fois, je reconnus que presque tout le sel avait été décomposé. Cette opération exige beaucoup de soins ; des explosions violentes et très dangereuses ont eu fréquemment lieu lors même que j'employais de très forts tubes.

« Quand l'appareil est refroidi, on trouve qu'il contient deux fluides et une atmosphère très comprimée. Le fluide le plus lourd est de l'eau tenant en dissolution de l'acide et du protoxyde d'azote ; l'autre est du protoxyde d'azote.

Cyanogène. — « Je chauffai une certaine quantité de cyanure de mercure jusqu'à ce que ce sel fut parfaitement sec. J'en introduisis une petite portion dans un tube de verre vert, et je la décomposai, comme dans les autres expériences, en chauffant un des bouts du tube et refroidissant l'autre. Le cyanogène se montra bientôt sous la forme d'un liquide.....

Ammoniaque. — « Pour obtenir l'ammoniaque liquide, il devient d'abord nécessaire de chercher une source de cette substance exempte d'humidité. Je m'arrêtai enfin, après bien des essais, à un composé d'ammoniaque et de chlorure d'argent. Le chlorure d'argent sec absorbe une grande quantité de gaz ammoniac sec : 100 grains du premier condensent 130 pouces du second ; mais la

combinaison ainsi formée se décompose déjà à la température de + 37°,7. Je renfermai une portion de ce composé dans un tube de verre recourbé ; je scellai ce tube à la lampe, je chauffai une des extrémités et je refroidis l'autre à l'aide d'eau et de glace. Le composé ainsi chauffé se fondit et entra en ébullition ; le gaz ammoniacal se dégagea et se condensa, à l'autre extrémité, à l'état liquide. »

En 1824, Bussy liquéfia l'acide sulfureux, en le faisant passer, d'abord à travers un tube rempli de fragments de chlorure de calcium fondu, ensuite dans un matras entouré d'un mélange de deux parties de glace pilée et d'une partie de sel marin ; dans ces circonstances, l'acide sulfureux se liquéfia, sous la simple pression de l'atmosphère et à la température de — 18 à — 20°.

On n'avait, jusqu'alors, liquéfié les gaz qu'en petites quantités, et aucun n'avait pu être solidifié ; en 1835, Thilorier, à l'aide d'un appareil particulier, liquéfia et congéla de grandes quantités d'acide carbonique. L'appareil primitif de Thilorier était en fonte ; après un accident arrivé à l'École de pharmacie, en 1840, accident qui coûta la vie au préparateur Hervy, on perfectionna l'appareil de Thilorier de façon à le rendre capable de supporter des pressions considérables sans se rompre. L'appareil employé aujourd'hui se compose de deux

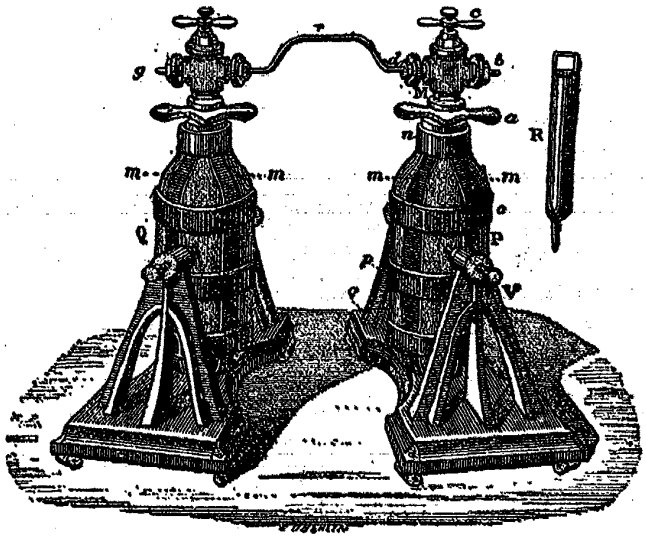


Fig. 16. — Appareil de Thilorier.

réservoirs cylindriques en fonte P et Q (fig. 16) mobiles dans un plan vertical, autour de deux pivots soutenus par des chassis de fonte VV ; ils portent dans le sens de la longueur quatre nervures ayant 1 cent. de saillie sur le reste de la paroi, et une largeur de 8 cent. Des bandes de fer doux *m*, partant du haut des cylindres, s'emboîtent dans le creux formé par deux nervures consécutives,

s'enroulent sur le fond inférieur qui est hémisphérique, puis reviennent sur l'autre face se terminer à l'extrémité d'où elles sont parties. Quatre frettes *n*, *o*, *p*, *q*, également en fer doux, maintiennent fortement ces bandes; elles sont, avant d'être mises en place, portées à la température du rouge, de telle façon qu'en se refroidissant, elles se contractent et exercent une pression considérable sur les bandes et les cylindres. Ces détails de construction assurent la solidité de l'appareil qui doit résister à de hautes pressions.

La tête de chaque cylindre porte un robinet M formé de plusieurs pièces, lequel est serré dans un écrou, taraudé dans la masse de fonte, par une clé *a*. Un conduit vertical traverse le robinet et se bifurque en *x* vers *b* et vers *d*, où se trouvent deux orifices, dont un seul est ouvert à la fois.

Les deux cylindres sont identiques et peuvent être pris indifféremment l'un pour générateur de l'acide carbonique, l'autre pour sa liquéfaction. On enlève le robinet M du générateur et on introduit dans le cylindre, qui a environ 6 litres de capacité, 1.800 gr. de bicarbonate de soude, 3 litres d'eau chauffée à 39° et 1 kil. d'acide sulfurique contenu dans un cylindre de cuivre rouge E (fig. 16), ouvert à sa partie supérieure. On remet ensuite le robinet M en place et on le serre fortement, puis on incline le cylindre en le faisant tourner sur ses deux tourillons, de façon à ce qu'une petite quantité d'acide se déverse du cylindre de cuivre sur le bicarbonate de soude. On incline ainsi progressivement le cylindre jusqu'à ce que tout l'acide soit versé.

En quelques minutes la réaction est terminée, et l'acide carbonique qui s'est dégagé exerçant sur lui-même une énorme pression s'est liquéfié en partie dans le cylindre générateur. On fait alors communiquer celui-ci avec le second cylindre au moyen d'un tube de cuivre *r*, et l'on desserre la vis *d*; l'acide carbonique distille dans le récipient, où il se liquéfie de nouveau par sa compression. En faisant 5 ou 6 fois la même opération, on peut obtenir dans le récipient jusqu'à 2 litres d'acide carbonique liquide.

Le robinet du récipient *q* porte à sa partie inférieure une tubulure qui plonge dans l'acide carbonique liquide ; en ouvrant un orifice *g*, placé sur le côté du robinet, l'acide carbonique, grâce à la pression qu'il supporte, jaillit en repassant à l'état de gaz. Une partie du liquide seulement redevient gazeux, car le froid produit par ce changement d'état est si considérable que le reste du liquide se solidifie sous forme de flocons blancs, que l'on peut recueillir dans une botte sphérique de laiton mince (fig. 17), dont chaque hémisphère est muni d'une tubulure garnie de feutre épais, qui sert de poignée. L'acide carbonique liquide pénètre dans l'intérieur de cette botte par un tube placé tangentiellement à la paroi et vient frapper une petite lame *a*, qui le divise et accélère la vaporisation. La portion qui se gazéifie s'échappe par les trous situés au fond de chacune des hémisphères et par les tubulures qui servent de poignées, tandis que la partie qui se solidifie s'accumule dans la botte. Un thermomètre placé dans le jet marque — 93°.



Fig. 17

L'appareil de Natterer, modifié par Bianchi sur les indications de Dumas, se compose d'un réservoir R en fer forgé (fig. 18), auquel se trouve vissé un corps de pompe *c*, dans lequel on fait mouvoir un piston *p* au moyen d'une manivelle. Le gaz arrive dans le corps de pompe par la tubulure *l*, soulève la soupape conique *s* qui ferme l'extrémité inférieure du réservoir, se comprime dans l'intérieur du corps de pompe et se liquéfie sous sa propre pression. Le vase R est entouré d'un récipient M, plein de glace ou d'un mélange réfrigérant, et le corps de pompe qui s'échauffe considérablement par le mouvement rapide du piston est refroidi à l'aide d'un courant d'eau froide circulant dans le manchon M'.

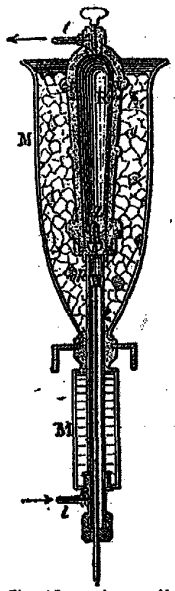


Fig. 18. — Appareil de Natterer.

En 1843, Aimé fit d'intéressantes expériences sur la liquéfaction des gaz, en employant la mer comme machine de compression. Son appareil (fig. 19) se compose d'un tube en verre AB long de 4 décimètres, capillaire et recourbé en A et en B, où il est soudé à un autre B C, d'un diamètre intérieur d'environ 1 centimètre et long de 15. La partie A pénètre dans un petit tube D, ouvert à ses deux extrémités et retenu par un fil au tube A.

Le tube D et l'extrémité du tube A sont logés dans une vessie K nouée solidement auprès du coude A ; cette vessie contient le gaz à comprimer et porte un petit poids G. Le tube et la vessie sont fixés à une baguette en fer L L par des cordes attachées en A, G, B. Le volume intérieur du tube D est d'environ 5 cent. cubes, et celui du gaz contenu dans la vessie est de 2 litres.

En descendant cet appareil à la mer, le gaz est comprimé et ne peut s'échapper, car il est retenu par une colonne de mercure contenue dans le tube B C. L'eau ne peut pas non plus arriver par le tube dans la vessie. Quand le gaz a beaucoup diminué de volume par la pression, le petit poids G, par la tension qu'il exerce sur la vessie sollicite le gaz à se porter dans le tube D.

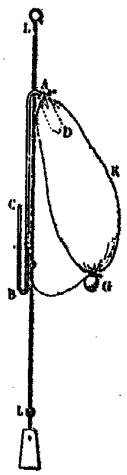


Fig. 19.—Appareil d'Aimé.

Tant que le volume du gaz contenu dans la vessie sera plus grand que la capacité du tube D, la colonne de mercure restera dans le tube B C. Mais dès qu'il sera arrivé au-dessous de cette limite, le mercure remontera et ira se déverser dans le tube D, puis glissera dans le fond de la vessie ; la quantité du mercure qu'on y trouvera indiquera quel était le volume du gaz.

Aimé comprima à 47 atmosphères l'hydrogène bicarboné, le bioxyde d'azote, l'azote, l'hydrogène, l'oxyde de carbone et l'oxygène. Ce dernier seul fut assez condensé pour faire entrer le mercure dans la vessie.

L'expérience fut répétée à 88 atmosphères, avec les mêmes substances, et Aimé trouva du mercure dans les vessies contenant l'oxygène et l'hydrogène bicarboné. Le même résultat fut

obtenu avec le bioxyde d'azote pour une pression de 121 atmosphères, et avec l'oxyde de carbone pour celle de 165. L'hydrogène et l'azote n'ont pas été liquéfiées à cette pression.

La mesure de la force élastique de l'oxygène ayant paru trop faible, Aimé reprit ses observations par un procédé différent du premier, et reconnut alors que l'oxygène ne se liquifie pas à 47 atmosphères, pas même à 165. Le nouvel appareil employé par Aimé se compose d'un gros thermomètre à déversement qu'on remplit de gaz et qu'on place dans un éprouvette contenant du mercure (fig. 20). Il est formé de trois gros tubes soudés bout à bout, DC, CB, BA ; le premier est long de 2 décimètres et large de 2 centimètres. L'extrémité D, presque fermée, n'a qu'une ouverture capillaire. Le second tube CB est tiré en pointe, et celle-ci pénètre dans le troisième tube BA presque jusqu'à l'extrémité A. L'éprouvette et le réservoir à gaz sont maintenus par une baguette de fer, à laquelle est attaché le plomb de sonde.



Fig. 20.—Appareil d'Aimé.

Quand on descend cet appareil à la mer, la pression de l'eau fait monter le mercure dans le réservoir, et si la condensation du gaz est suffisante, le mercure déverse dans le tube supérieur BA. La différence entre la capacité intérieure de ce tube et le volume du mercure déversé indique le volume du gaz dans son plus grand état de condensation. Il est facile, connaissant la capacité du réservoir total, de conclure la densité ou le degré de raréfaction du gaz comprimé.

Pour remplir le réservoir de gaz, on commence par y mettre du mercure qu'on verse ensuite dans un récipient plein du gaz avec lequel on veut opérer ; puis on ferme la pointe A, d'abord avec de la cire, et ensuite au chalumeau.

L'ordre de condensation des gaz trouvé par Aimé avec cet appareil fut le même que celui qu'il avait obtenu précédemment ; l'oxygène seul fait exception.

Par une pression de 83 atmosphères, 1 vol. d'oxygène a été réduit dans le rapport de 90 : 1. L'hydrogène bicarboné a été liquéfié par une pression de 124 atmosphères. La condensation a eu lieu dans le rapport de 356 : 1, ce qui donne pour la densité du liquide 0,44, celle de l'eau étant prise pour unité. Le bioxyde d'azote par 165 atmosphères a été réduit dans le rapport de 251 : 1. L'oxyde de carbone à cette pression a été condensé dans le rapport de 180 : 1, et l'oxygène de 160 : 1.

L'hydrogène et l'azote n'ont pu être liquéfiés par 220 atmosphères.

Enfin le gaz fluosilicique, par 105 atmosphères, a été condensé dans le rapport de 350 : 1.

Dans les expériences d'Aimé, les résultats relatifs à l'oxygène sont inconstants et contradictoires ; cela tient à ce que ce gaz comprimé attaque rapidement le mercure.

Avant de continuer l'historique des procédés employés pour la liquéfaction des gaz, nous devons rapporter les expériences de Cagniard de Latour, faites

en 1822, *sur l'action combinée de la chaleur et de la compression sur certains liquides, tels que l'eau, l'alcool, l'éther sulfurique et l'essence de pétrole rectifiée.* Il constata que quelques liquides chauffés dans des tubes de verre hermétiquement fermés paraissent se réduire en vapeur dans un espace de 2 à 4 fois seulement plus grand que leur volume primitif. L'appareil (fig. 21) employé par Cagniard de Latour consiste en un tube EDC d'un millimètre de diamètre intérieur et du calibre le plus égal possible, soudé au tube AB, dont le diamètre intérieur est de 4 millim. 1/4.

L'appareil renfermait du mercure dans la courbure des branches, ainsi que dans une portion de leur longueur.

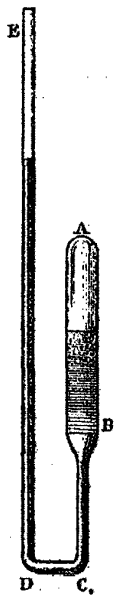


Fig. 21. Appareil de Cagniard de Latour.

Le tube AB, fermé à la lampe, contenait au-dessus du mercure le liquide sur lequel Cagniard de Latour voulait opérer ; le tube DE, également scellé, contenait de l'air sec destiné à évaluer les pressions. L'appareil étant plongé dans un bain fortement chauffé, il arrivait toujours un instant où la couche liquide placée au-dessus du mercure disparaissait entièrement, et la vapeur qui en résultait n'occupait qu'un volume faiblement supérieur à celui du liquide primitif. Ainsi l'éther à 160° se réduisit en vapeur dans un espace moindre que le double de son volume primitif, et, à cet état de vaporisation, il exerçait une pression de 37 à 38 atmosphères dans le tube qui le contenait. L'alcool, à 207°, se réduisit totalement en vapeur dans un espace un peu moindre que trois fois son volume primitif, et, à ce degré d'expansion, il exerçait, dans le tube qui le renfermait, une pression de 119 atmosphères. Le sulfure de carbone, à 220°, passa à l'état de vapeur, en occupant un volume qui était au sien propre dans le rapport de 20 à 8, et en exerçant une pression de 78 atmosphères. Un liquide peut donc, à une température suffisamment élevée, se réduire en une vapeur dont la densité soit 1/2 ou 1/3 de la sienne, et il semble déjà qu'à cette température il n'y ait pas de différence essentielle entre le liquide et la vapeur qui le surmonte.

Cagniard de Latour ne tira aucune conclusion de ses expériences.

En 1845, Faraday entreprit de nouvelles expériences sur la liquéfaction des gaz. Les inductions qu'on pouvait tirer des expériences de Cagniard de Latour et la simplicité apparente de la constitution moléculaire des gaz et des vapeurs lui avaient donné l'espoir de liquéfier ou de solidifier l'azote, l'oxygène et l'hydrogène. Dans ce but, il soumit un certain nombre de gaz à une pression considérable, en même temps qu'à un grand abaissement de température. « Vous vous souvenez, dit Faraday dans une lettre adressée à Dumas, des expériences de M. Aimé, qui fit parvenir au fond de la mer divers gaz, ainsi soumis à une grande pression. Les résultats obtenus ne pouvaient pas être observés dans l'état de compression, et ils furent obtenus d'ailleurs à la température ordinaire. Vous vous rappelez aussi les expériences de M. Cagniard de Latour sur l'éther, par lesquelles il prouve qu'à une certaine température, les liquides se transforment en vapeur sans changer de volume.

« Or, si ce point de liquéfaction est, comme il le paraît être, le plus bas possible avec les corps les plus volatils et les plus légers existant comme gaz, il n'y a que peu ou pas d'espoir de liquéfier des substances comme l'hydrogène, l'oxygène ou l'azote à aucune pression tant qu'ils seront maintenus à des températures ordinaires, car leur point de liquéfaction est très probablement au-dessous de la température ordinaire, ou même d'une température considérablement abaissée.

« Vous avez par là la clé de ma manière d'expérimenter. »

Pour obtenir la pression, Faraday employa deux pompes à air fixées sur une table. La première avait un piston d'un pouce, et la seconde un piston d'un demi-pouce de diamètre. Elles étaient unies par un conduit disposé de manière à pouvoir, au moyen de la première, chasser les gaz dans la seconde. Cette dernière, à son tour, recevait le gaz déjà comprimé à 10, 15 ou 20 atmosphères, et le chassait, à une pression bien plus forte encore, dans le récipient destiné à le recevoir en dernier lieu.

Les gaz soumis aux expériences étaient préparés ou conservés dans des gazomètres, puis chassés par la pression dans les tubes condensateurs. Quand ils étaient recueillis sur l'eau, et qu'ils pouvaient contenir une certaine quantité de ce liquide, ils passaient, en allant du gazomètre à la pompe, dans un tube de verre épais entouré d'un mélange de glace et de sel à la température de 0°. L'eau venait se condenser dans les deux premiers pouces de la longueur du tube.

Les tubes condensateurs étaient en verre vert à bouteille de 1/6 à 1/4 de pouce de diamètre intérieur, et de 1/42 à 1/30 de pouce d'épaisseur.

Ils étaient disposés de deux manières; les uns, placés horizontalement, étaient munis d'une courbure qui leur permettait de plonger dans le mélange réfrigérant; les autres, disposés comme un siphon renversé, pouvaient aussi, en cas de besoin, être refroidis dans la partie courbée.

Dans la partie droite du tube courbé, et dans la plus longue branche du siphon, on introduisait au besoin des manomètres.

Faraday se servait de douilles et de pièces d'assemblage pour unir les tubes de verre aux pompes. Celles-ci étaient en cuivre et ressemblaient aux pompes à gaz ordinaires; seulement elles étaient petites et faites avec soin. Les douilles étaient terminées par des ouvertures assez grandes pour que les extrémités des tubes de verre y entrassent librement, et portaient à l'intérieur un pas de vis pour faciliter l'adhérence du mastic. Les bouts des tubes étaient rendus rugueux au moyen d'une lime, et, quand on avait à fixer une douille, les deux pièces étaient assez fortement chauffées pour fondre le mastic avant que leurs extrémités fussent présentées l'une à l'autre et ajustées définitivement. Ces jointures pouvaient supporter une pression de 50 atmosphères.

Le refroidissement était produit par le mélange dit de Thilorier, c'est-à-dire par un mélange d'acide carbonique solide et d'éther, soit à l'air libre, soit évaporé dans le vide; dans ce dernier cas, on obtenait des températures voisines de — 110°.

A l'aide de cet appareil, Faraday liquéfia un grand nombre de gaz. Voici ses principaux résultats :

Le gaz oléfiant fut condensé en un beau liquide clair, incolore, transparent, mais il ne fut pas solidifié.

L'acide iodhydrique pur pût être obtenu à l'état liquide et à l'état solide ; il était très clair, incolore et transparent.

L'acide brombydrique pût aussi être liquéfié et solidifié.

L'acide fluosilicique fût condensé à l'état liquide.

L'acide chlorhydrique se liquéfia aisément, mais ne se solidifia pas.

L'hydrogène sulfuré fut obtenu à l'état d'une masse blanche transparente, cristalline, semblable à du camphre.

L'acide carbonique fut solidifié.

L'acide hypochloreux se solidifia sous forme d'une masse cristalline rouge orangé.

L'hydrogène phosphoré donna un liquide transparent incolore, mais ne se solidifia pas.

Le protoxyde d'azote donna un beau corps cristallin incolore.

L'ammoniaque fournit une substance blanche cristalline.

L'hydrogène arsenié et le chlore furent liquéfiés, mais non solidifiés.

L'acide sulfureux et le cyanogène gelèrent presque immédiatement.

Les seuls gaz qui résistèrent à — 110° furent :

L'azote et le bioxyde d'azote, sous la pression de 50 atmosphères ;

L'oxyde de carbone, sous la pression de 40 atmosphères ;

L'oxygène, sous 58,5 atmosphères.

Le gaz d'éclairage, sous 32 atmosphères ;

L'hydrogène, sous la pression de 27 atmosphères.

M. Berthelot, en 1850, indiqua un moyen commode de liquéfier les gaz par la pression seule, et de produire sans aucun danger des pressions n'ayant d'autres limites que celle de la résistance des vases dans lesquels on les produit.

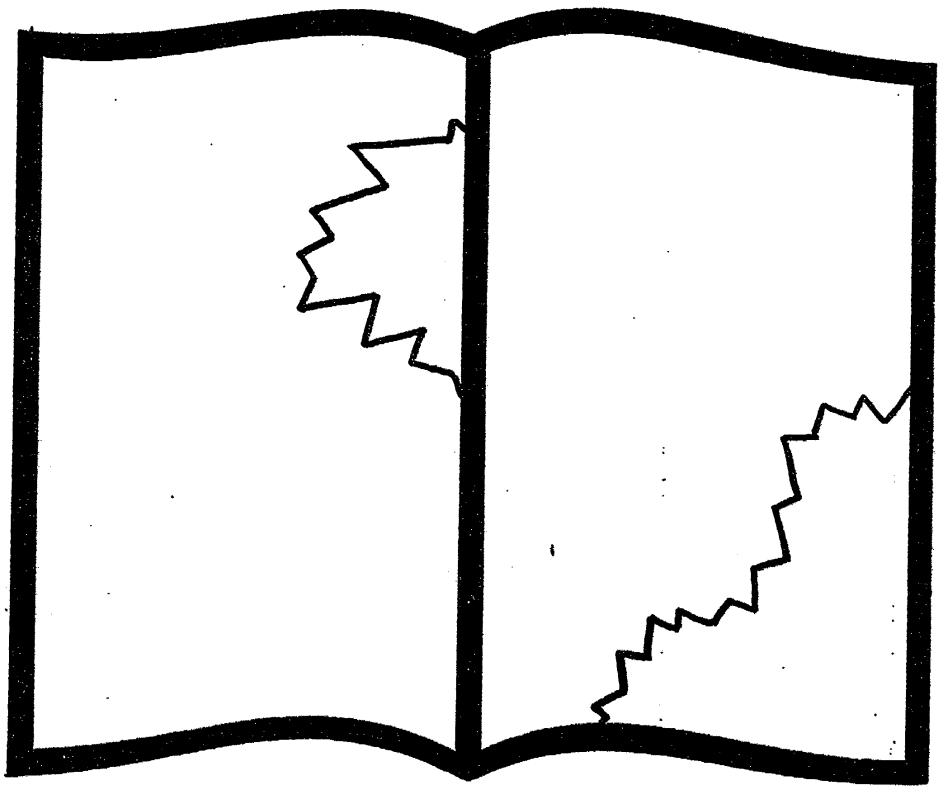
« Pour produire sans péril des pressions n'ayant d'autres limites que celles de la résistance des vases, j'ai pensé à employer, dit M. Berthelot, une méthode indiquée par les académiciens de Florence dans leurs recherches sur la compressibilité de l'eau. Ces savants remplirent d'eau deux boules réunies par un tube capillaire dont un index d'air occupait le milieu, puis ils chauffèrent l'une des boules, et y dilatèrent l'eau afin de comprimer, par l'intermédiaire de l'air, le liquide contenu dans l'autre. J'ai cru pouvoir appliquer ce procédé à la liquéfaction de l'acide carbonique et des autres gaz.

« Voici comment j'opère : je prends des tubes de verre d'une grande épaisseur, relativement à leur canal intérieur ; je les fais fermer par un bout, remplir de mercure pur, sec et privé d'air ; puis effiler de façon à rendre tout à fait capillaire leur extrémité ouverte, sans diminuer le rapport entre l'épaisseur et le diamètre intérieur (fig. 22).



Fig. 22. — Appareil de M. Berthelot.

« Alors je chauffe le tube dans un bain d'eau, sa pointe ouverte engagée dans



un courant du gaz que je veux comprimer. Le mercure se dilate, une partie ne tarde pas à sortir du tube. Quand la température du bain a atteint 50° par exemple, je refroidis graduellement le tube jusqu'à 0° ; le mercure se contracte, et le gaz reprend la place du liquide sorti par la dilatation. Je retire alors la pointe du courant gazeux, et je la ferme aussitôt en l'étirant à quelques millimètres de son ouverture. Le tube ainsi chargé est replacé dans le bain, dont on porte de nouveau la température à 50°, puis graduellement au-dessus, et l'on observe l'état du gaz dans la partie capillaire placée en dehors du bain à la température ambiante. Le mercure se dilatant comprime de plus en plus le gaz dans la portion capillaire, et peut amener la liquéfaction de certains gaz.

« Ces expériences n'offrent aucun danger : la seule précaution à prendre est de bien faire effiler les tubes dans les conditions susdites ; alors ils se fendent toujours dans la partie élargie remplie de mercure, ce qui se fait sans aucune projection ni explosion. Il est d'ailleurs prudent de ne regarder la partie contenant le gaz, seul point explosif, qu'à travers une plaque de verre ou une large loupe à faible grossissement. »

Dans ces expériences, on peut remplacer le mercure par l'acide sulfurique.

M. Berthelot liquéfia ainsi facilement l'acide carbonique.

L'appareil ayant été rempli de mercure à 50°, le tube à bioxyde d'azote se fendit à 60°, les tubes d'oxygène et d'oxyde de carbone à 70°, sans présenter de traces de liquéfaction ; l'oxygène avait supporté une pression d'environ 780 atmosphères.

« Si, dit en terminant M. Berthelot, l'insuccès de cette méthode, qui permet d'obtenir des pressions presque indéfinies, se continue, il faudrait peut-être en conclure, comme sir Faraday a indiqué dans son dernier mémoire sur cette question, que la pression seule ne peut produire la liquéfaction dans certaines conditions de température. C'est une question que l'on pourrait éclaircir par l'étude des gaz déjà liquéfiés : on les introduirait liquides dans la pointe capillaire de l'appareil que j'ai décrit, on élèverait la température du gaz jusqu'à disparition du ménisque dans un espace plus ou moins resserré, puis on diminuerait cet espace par la dilatation du mercure. Ou bien, ce qui est l'hypothèse la plus probable et ordre d'idées au voisinage de la densité du gaz liquide, la pression croît, avec une extrême rapidité ; la densité, qui en est fonction, varierait comme l'ordonnée d'une courbe tendant vers son asymptote. Ou bien, peut-être, le liquide tend à un volume plus petit que celui qu'il occupe à l'état liquide. » (Berthelot, *Annales de chimie*, 1850).

Drion, en 1859, reprit les recherches de Cagniard de Latour, et observa avec attention le moment où l'on voit disparaître la surface de séparation du liquide et de la vapeur ; il opéra sur des substances telles que l'acide sulfureux, l'éther chlorhydrique, l'acide hypoazotique, etc.

Ayant enfermé, dans un tube de verre à parois très épaisses, une certaine quantité d'éther chlorhydrique, il le chauffa dans un bain d'huile transparente. Au voisinage de 170°, la surface libre n'était plus représentée que par une zone nébuleuse tout à fait indécise et privée de tout pouvoir réflecteur ; cette zone augmenta de largeur dans les deux sens, mais en devenant de moins en moins apparente.

Bientôt le tube parut complètement vide ; la vaporisation totale était alors achevée. Si l'on a soin de ne faire monter la température qu'avec une excessive lenteur, les phénomènes se montrent avec une grande netteté ; on dirait alors que dans la partie inférieure du tube le liquide volatil se transforme peu à peu en une sorte de brouillard non élastique et pesant, qui ne se mêle qu'avec une certaine difficulté à la vapeur élastique qui occupe la région supérieure. En laissant ensuite refroidir le bain, on observe les mêmes apparences, mais dans l'ordre inverse.

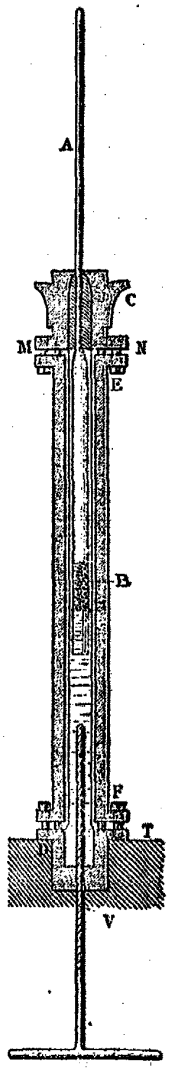


Fig. 23. — Appareil de M. Andrews.

Drion détermina, en opérant comme ci-dessus, la température de vaporisation totale de l'acide sulfureux dans un espace limité. Ce changement d'état s'accomplit au voisinage de 140° ; il présente d'ailleurs toutes les particularités qui ont été signalées à l'occasion de l'éther chlorhydrique.

Est-on là en présence d'une vapeur ou d'un liquide ? Les recherches de M. Andrews sont venues élucider la question, et montrer, en même temps, pourquoi certains gaz, dit permanents, avaient résisté, dans toutes les expériences précédentes, à la liquéfaction.

L'appareil de M. Andrews se compose d'un tube de verre AB à parois très épaisses (fig. 23), presque capillaire dans la moitié de sa longueur et ayant environ un diamètre double dans l'autre moitié. L'extrémité supérieure de la portion capillaire est fermée, tandis que l'extrémité inférieure du tube est ouverte. On introduit dans ce tube le gaz que l'on veut comprimer, et on ferme avec du mercure. Une armature métallique CMN, qui s'adapte à l'aide de boulons à l'une des extrémités E d'un cylindre de cuivre EF à parois très épaisses et très résistantes, maintient solidement le tube. A l'autre extrémité du cylindre de cuivre se trouve une armature D, dans laquelle passe une vis V, portant une tige métallique qui peut ainsi monter et descendre dans l'intérieur du cylindre rempli d'eau. On comprime l'eau en enfonçant plus ou moins la tige à l'aide de la vis ; cette pression se communique au mercure contenu dans le tube-laboratoire, puis au gaz qui passe alors à l'état liquide. Une disposition spéciale permet de maintenir à température constante, au moyen d'un courant d'eau, la partie capillaire du tube qui sort de l'armature.

M. Andrews a constaté, à l'aide de cet appareil, que la compression détermine la liquéfaction de l'acide carbonique, pourvu que la température soit inférieure à 31° ; au-dessus de 31°, l'acide carbonique peut supporter une pression de 223 atmosphères sans se liquéfier. Inversement, l'acide carbonique soumis à une pression de 145 atmosphères et abandonné au refroidissement se liquéfie lorsqu'il atteint la température de 31°.

Il résulte donc des expériences de M. Andrews qu'il y a pour l'acide carbonique, une limite de température au-dessus de laquelle la liquéfaction devient impossible, quelle que soit la pression à laquelle est soumis le gaz. Il donne à cette limite de température le nom de *point critique*. Mais le point critique n'existe pas seulement pour l'acide carbonique ; tous les gaz présentent des points critiques, qui correspondent à des valeurs déterminées de pression et de température.

En tenant compte du *point critique de température*, au-dessus duquel aucun gaz ne peut être liquéfié, par la pression si grande qu'elle soit, et réunissant l'effet d'une pression considérable à celui d'un grand abaissement de température, M. Cailletet est arrivé à liquéfier les gaz qui, jusqu'à cette époque, étaient considérés comme permanents.

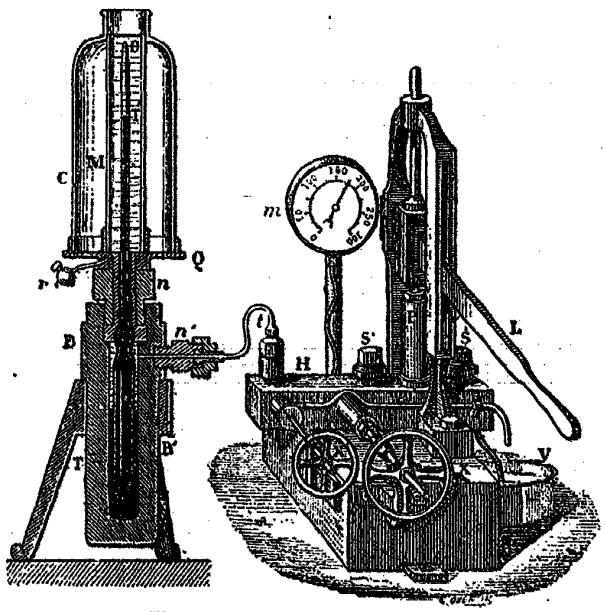


Fig. 24. — Appareil de M. Cailletet.

M. Cailletet, au lieu de produire la liquéfaction comme Faraday et Thilorier par la compression que le gaz exerce sur lui-même dans un vase clos, opère la pression nécessaire à ce changement d'état par un moyen mécanique très simple.

Son appareil se compose d'une cuve en fer forgé B', (fig. 24) assez épaisse pour résister à des pressions de 100 atmosphères et à moitié remplie de mercure ; dans celui-ci plonge une éprouvette TO, dont la partie supérieure capillaire et fermée contient le gaz sur lequel on opère, et dont la partie inférieure ouverte est d'un plus fort diamètre. Cette éprouvette est scellée dans un écrou

n ; sur le côté de la cuve B se trouve un second écrou *n'*, dans le conduit central duquel est fixé un tube *t*, par lequel arrive l'eau refoulée par une pompe P. Cette pompe possède une soupape d'aspiration et une soupape de refoulement, qui sont placées sous les écrous *s* et *s'*. Le piston plongeur, commandé par un volant X, sert à forcer la pression, tandis qu'un robinet, commandé par le volant X', permet de produire la détente du gaz comprimé. Un manomètre *m* indique à chaque instant la pression.

Pour remplir le tube-laboratoire TO (fig. 25), on le dispose horizontalement et on fait arriver le gaz purifié par un tube de caoutchouc *b*. Lorsque tout l'air est expulsé, on ferme à la lampe l'extrémité O et on relève le tube verticalement ;



Fig. 25. — Tube laboratoire.

une gouttelette de mercure, qu'on a eu le soin d'introduire d'avance, descend et sert à fermer l'ouverture inférieure. On introduit alors le tube-laboratoire, ainsi préparé, dans la cuve BB', on serre l'écrou *n* et on visse dessus un plateau *q*, portant un manchon M que l'on remplit d'eau froide ou d'un mélange refrigérant, puis on recouvre le tout d'une cloche de cristal C, destinée à arrêter les fragments de verre, si l'éprouvette venait à éclater. On place sous cette cloche C des matières avides d'eau, afin d'empêcher la formation de givre sur le manchon M, lorsqu'il contient le mélange réfrigérant, ce qui gênerait les observations.

On fait alors fonctionner la pompe hydraulique, laquelle puise de l'eau dans un vase V et la refoule par le tuyau *t* ; cette eau comprime le mercure dans la cuve et le fait monter jusque dans la partie capillaire de l'éprouvette. On peut obtenir ainsi une pression de 200 atmosphères, qui peut même atteindre 500 atmosphères si on fait manœuvrer le piston plongeur X.

A une certaine pression, différente pour chaque gaz et suivant la température, on voit un dépôt liquide se former sur les parois intérieures du tube-laboratoire, et s'écouler ensuite à la surface du mercure. A partir de ce moment, le manomètre marque une pression constante, qui est la tension maxima du gaz liquéfié.

M. Cailletet a pu ainsi liquéfier l'acétylène et le bioxyde d'azote (novembre 1877) ; mais pour l'oxyde de carbone, l'oxygène, l'azote et l'hydrogène, qui résistent à des pressions de 300 atmosphères à la température de — 29°, il faut, pour opérer leur liquéfaction, avoir recours au refroidissement produit par la détente brusque des gaz. On comprime le gaz dans le tube-laboratoire, comme précédemment, puis on ouvre le robinet en manœuvrant le volant X' ; la pression s'abaissant brusquement à 1 atmosphère, le gaz se détend en produisant un froid d'environ 200° au-dessous du point de départ. Un brouillard se produit dans l'éprouvette, ce qui indique une liquéfaction partielle du gaz. M. Cailletet

est arrivé à liquéfier l'oxyde de carbone et l'oxygène en les comprimant à 300 atmosphères avant d'opérer la détente ; mais dans les mêmes conditions, l'azote et l'hydrogène n'ont présenté qu'une très légère buée, indiquant seulement un commencement de liquéfaction (décembre 1877).

M. Pictet est arrivé également de son côté (décembre 1877), par une série d'expériences indépendantes de celles de M. Cailletet, à opérer la liquéfaction des gaz, à l'aide d'un appareil moins simple, mais beaucoup plus puissant. C'est le gaz qui se comprime lui-même, comme dans l'appareil de Thilorier ; mais le refroidissement est obtenu, d'abord à l'aide d'une vaporisation continue d'acide sulfureux liquide, puis au moyen d'une vaporisation d'acide carbonique ou de protoxyde d'azote préalablement liquéfié par l'acide sulfureux, et enfin par la détente du gaz comprimé sur lequel on opère. Cette méthode est une application des procédés frigorifiques indiqués par MM. Loir et Drion.

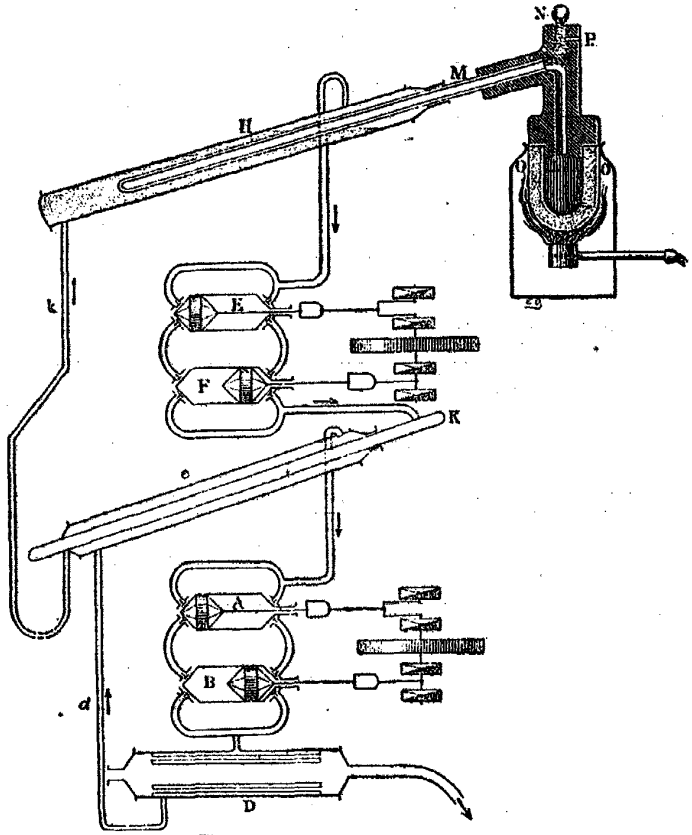


Fig. 26. — Appareil de M. Pictet.

L'appareil de M. Pictet (fig. 26) se compose d'un système de deux pompes

A et B, aspirantes et foulantes, accouplées de façon à ce que l'une aspire dans l'autre; elles agissent sur de l'acide sulfureux contenu dans le réservoir annulaire C.

L'acide sulfureux qui se vaporise est refoulé par les pompes dans un condenseur D, refroidi par de l'eau froide, où il se liquéfie à une pression de 2 atmosphères, et retourne à mesure au récipient C par le tuyau *d*.

Deux autres pompes E,F, identiques aux précédentes, agissent sur de l'acide carbonique contenu dans le récipient annulaire H; elles aspirent l'acide carbonique gazeux et le refoulent dans un condenseur K, enveloppé d'acide sulfureux à — 65°; il s'y liquéfie sous la pression de 5 atmosphères et retourne en H, au fur et à mesure par le tube *k*.

Une cornue de fer L, pouvant résister à une pression de 500 atmosphères, contient du chlorate de potasse; en la chauffant on obtient de l'oxygène pur, qui se rend dans un tube de verre très épais M, de 1 mètre de longueur et situé dans l'axe du récipient H, lequel est à une température égale à — 140°. Un bouchon à vis N permet de découvrir un orifice P, qui communique avec l'atmosphère.

On fait fonctionner ces deux systèmes de pompe pendant 4 heures environ, au moyen d'une machine à vapeur de 15 chevaux. Lorsque tout l'oxygène du chlorate de potasse se trouve dans le tube M, il est soumis à une pression de 320 atmosphères et à un froid de — 140°. A ce moment, on ouvre subitement l'orifice P; l'oxygène s'échappe avec violence, en produisant une détente et une absorption de chaleur telles qu'une partie du gaz se liquéfie dans le tube M, et un jet d'oxygène liquide s'échappe par l'orifice P lorsqu'on incline l'appareil.

En opérant sur de l'hydrogène pur, provenant de la décomposition du formiate de potasse, et en remplaçant l'acide carbonique par du protoxyde d'azote liquide, M. Pictet a condensé ce gaz à — 140° sous une pression de 650 atmosphères. En ouvrant l'orifice P, le gaz liquéfié s'échappa et se solidifia par évaporation; on aperçut alors un jet d'un bleu d'acier et opaque, et on entendit sur le sol du laboratoire un crépitement particulier, rappelant celui d'une grenaille métallique qui tombe à terre. Le jet n'était pas continu, mais intermittent, ce qui prouve que l'orifice était obstrué par de l'hydrogène solidifié.

Les expériences sur la liquéfaction des gaz ont été reprises récemment par MM. Wroblewski et Olszewski; ils ont liquéfié d'abord l'oxygène sans détente, puis l'azote et l'oxyde de carbone avec détente, et ont pu obtenir ces gaz à l'état de liquides statiques, grâce au froid considérable produit par l'ébullition de l'éthylène dans le vide.

Ils compriment le gaz à liquéfier au moyen de l'appareil Cailletet dans un tube de verre AB (fig. 27), dont l'extrémité recourbée plonge dans l'éprouvette contenant l'éthylène liquide.

L'éthylène liquide est renfermé dans un récipient R disposé au milieu d'un mélange réfrigérant composé de glace et de sel marin; à la partie inférieure de ce récipient se trouve un tube à vis qui permet d'établir la communication avec un tube de cuivre *t* enroulé en hélice, qui traverse un cylindre S contenant un

mélange d'acide carbonique solide et d'éther : à la sortie du cylindre S, le tube

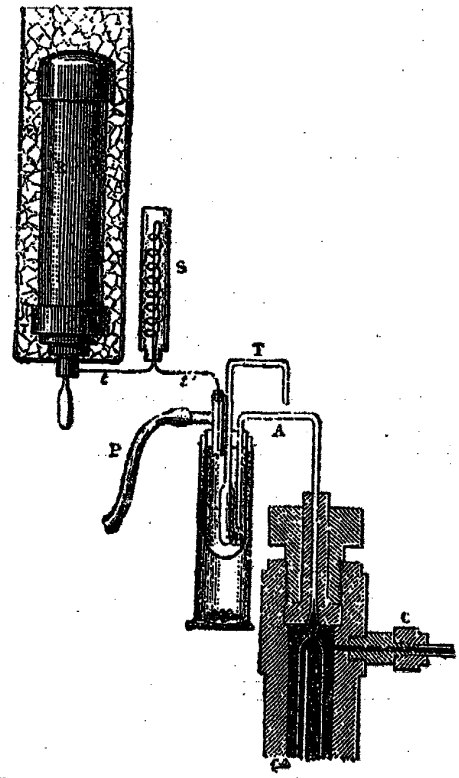


Fig. 27. — Appareil de MM. Wroblewski et Olzewski.

t débouche dans l'éprouvette fermée hermétiquement par un bouchon de caoutchouc.

On peut mettre l'éprouvette en communication avec une machine pneumatique au moyen d'un tube P, ce qui permet de faire le vide au-dessus de l'éthylène, qui en s'évaporant produit un froid de — 136°.

Voici les pressions sous lesquelles l'oxygène commence à se liquéfier à ces basses températures :

	Atm.
— 129°,6	27,02
— 131°,6	25,85
— 133°,4	24,40
— 134°,8	23,18
— 135°,8	22,20

L'oxygène liquide est incolore et transparent ; il est très mobile et forme un ménisque très net.

L'azote ne se liquéfie pas à — 136° sous la pression de 150 atmosphères ; mais si on fait une détente lente, il se liquéfie à 50 atmosphères.

L'oxyde de carbone se comporte comme l'azote.

L'azote et l'oxyde de carbone liquéfiés sont transparents et incolores.

M. Wroblewski a pu dernièrement obtenir un froid de — 186° environ par l'évaporation de l'oxygène bouillant sous la pression atmosphérique. L'azote comprimé, refroidi dans l'oxygène bouillant et soumis à une faible détente, se solidifie et tombe comme de la neige en cristaux d'une dimension remarquable.

Point critique. — Les expériences de MM. Cailletet et Pictet ont confirmé l'observation d'Andrews, et ont montré qu'il y a une limite de température au-dessus de laquelle toute liquéfaction devient impossible, quelle que soit la compression, et qu'il existe pour chaque liquide volatil une température à partir de laquelle la transformation en gaz est complète quelle que soit la pression. C'est à cette température limite qu'on a donné le nom de *point critique*.

M. Jamin a fait rentrer le fait expérimental du point critique dans la loi générale de vaporisation, en supposant que le point critique n'est autre chose que la température où un liquide et sa vapeur saturée ont la même densité. Voici comment le savant physicien développe cette définition :

« On a rempli, jusqu'à la moitié ou aux deux tiers, un tube de verre épais « avec de l'eau, sous la seule pression de sa vapeur ; on a fermé le tube à la « lampe d'émailleur et on a chauffé jusqu'à 300 ou 400°. D'après les lois con- « nues, la quantité de vapeur superposée au liquide augmente très rapidement, « et sa densité croît dans le même rapport, au-delà de toute limite. D'autre « part, la portion demeurée liquide éprouve une dilatation croissante qui finit « par dépasser celle des gaz. Il est clair que par l'effet de ces variations inver- « ses de densité, on finit par atteindre une température limite où liquide et va- « peur ont la même densité.

« A ce moment ils ne sont plus séparés ; la vapeur ne se réfugie pas dans le « haut, le liquide ne tombe pas dans le bas. On voit tout d'abord le ménisque « disparaître et la surface de séparation cesse d'être distincte, puis la masse « entière se mêler avec des stries ondoyantes et mouvantes, qui accusent un « mélange de densités différentes, et enfin le tout prendre un état homogène « *qu'on suppose être gazeux* ; c'est à ce moment qu'on a atteint le *point critique*, « c'est-à-dire *la température où le liquide et sa vapeur saturée ont la même densité*.

« Mais la loi générale de la vaporisation n'en est pas pour cela brusquement « interrompu. Le liquide continue d'être à son point d'ébullition et d'avoir sa « tension maximum ; s'il n'est plus visible, c'est qu'il est mêlé à un gaz dans « lequel il nage, à cause de l'égalisation des densités ; et, quand la température « continue de s'élever, la tension continue de s'accroître, *en restant maximum* « *jusqu'à l'entière volatilisation* du liquide ; après quoi, mais après seulement, « l'espace cesse d'être *saturé* et la pression d'être *limitée* ; il n'y a plus qu'une « vapeur sèche, qu'un gaz éloigné de son point de liquéfaction. »

DEUXIÈME PARTIE

HISTOIRE

DES MÉTALLOÏDES

ET DE LEURS PRINCIPAUX COMPOSÉS

DEUXIÈME PARTIE

HISTOIRE DES METALLOÏDES

ET DE LEURS PRINCIPAUX COMPOSÉS

CHAPITRE PREMIER

HYDROGÈNE.

L'hydrogène, bien avant d'être recueilli, avait été entrevu, au XVIe siècle, par Paracelse. « L'effervescence qui se manifeste, dit le D^r^ Hœfer, lorsqu'on met de l'eau et de l'huile de vitriol (acide sulfurique) en contact avec un métal, tel que le fer, n'avait pas échappé à cet esprit observateur. Il savait que dans cette opération il se dégage un air « pareil à un vent » (*Luft erhebt sich und brächt herfür gleich wie ein Wind*), et que cet air se sépare de l'eau dont il est un des éléments ».

Ce gaz est le premier que les chimistes renfermèrent dans un vaisseau. Voici comment Boyle décrit cette expérience : « Un petit matras de verre, de la capacité de trois onces d'eau et pourvu d'un long col cylindrique, est rempli d'environ parties égales d'huile de vitriol et d'eau commune. Après y avoir jeté six petits clous de fer, nous fermons aussitôt l'ouverture du vase, parfaitement plein, avec un morceau de diapalme, et nous plongeons le col renversé dans un autre vase d'une plus grande capacité et contenant le même mélange. Aussitôt nous voyons s'élever, dans le vase supérieur, des bulles aériformes qui, en se rassemblant, dépriment l'eau dont elles prennent la place. Bientôt toute l'eau du vase supérieur (renversé) est expulsée, et remplacée par un corps qui a tout l'aspect de l'air. Ce corps est produit par l'action du liquide dissolvant sur le fer ». L'hydrogène, qui se dégageait dans cette expérience, était regardé par Boyle comme de l'*air factice*.

Mayow repéta quelques années plus tard l'expérience de Boyle, et se demanda si l'air, ainsi obtenu, était de l'air véritable. « C'est ce qu'il n'est pas facile de déterminer, dit-il. Ce qu'il y a de certain, c'est qu'il a le même aspect que l'air ;

il se contracte par le froid et il a la même élasticité. Mais malgré tout cela, on a peine à croire que ce soit de l'*air véritable* ».

Dans la *Pharmacopée* de Turquet (éd. de 1701) on lit le passage suivant :

« J'ai pris 8 onces de limaille (de fer) et j'ai versé dessus, dans une capsule de verre profondé, successivement 83 onces d'huile de vitriol, et peu après j'ai versé un peu d'eau chaude. Il s'est fait un énorme tumulte, une grande ébullition et un *météorisme* de la matière qui s'est calmé facilement par l'agitation de la baguette. Il s'est élevé aussi une vapeur de soufre très fétide, très nuisible au cerveau, laquelle (comme cela m'est arrivé jadis, non sans danger) si on l'approche d'une chandelle, prend feu. Pour cela, cette opération doit se faire à l'air libre ou sous la cheminée.

« J'ai laissé pendant plusieurs jours cela ensemble pour que l'esprit acide puisse pénétrer le métal : la matière augmente et l'esprit se coagule en une tartre ».

La découverte de l'hydrogène par Turquet aurait eu lieu, suivant M. Emerson qui nous a fait connaître le passage ci-dessus, avant 1618. « Mais quelle est la valeur de cette date ? ajoute M. Emerson. C'est ici que nous nous heurtons, à l'avis de M. Kopp.

« L'éminent historien de la chimie, en arguant de ce que la première édition complète des œuvres de Turquet date de 1701, attribue l'honneur de la première publication et, partant, aussi une part dans la découverte à Boyle. En effet, la production de gaz lors de la dissolution des métaux dans les acides est décrite dans les *Physico-chemical experiments upon the spring and weight of air*, qui datent de 1661, et les *News experiments touchings the relation betwen flame and air*, qui sont de 1671, mentionnent aussi l'inflammabilité.

« Il ne nous semble pas nécessaire pourtant d'admettre ce partage. En effet, Albert von Haller certifie expressément que la *Pharmacopée* avait déjà paru avec les *Medicamentorum formulæ* en 1640. Si l'on pouvait certifier cette édition conforme à celle de 1701, tout doute serait levé. Malheureusement nous n'avons pas réussi à la retrouver jusqu'ici.

« Mais même dans l'état actuel de la question, les droits exclusifs de Turquet ne nous semblent point douteux Il faut tout d'abord rejeter la possibilité d'une interpolation. Or le Dr Josephus Browne nous avertit, dans la préface à l'édition de 1701, qu'il fait l'impression d'après un manuscrit préparé par Turquet lui-même et qu'il écarte toute idée de coupure, d'arrangement ou d'interpolation..... »

N. Lémery, dans son *Cours de chymie*, qui parut pour la première à Paris en 1675, décrit ainsi l'inflammation de l'hydrogène :

« Si l'on met dans un matras de moyenne grandeur, et dont le col soit médiocrement long, trois onces d'huile de vitriol et douze onces d'eau commune, qu'on fasse un peu chauffer le mélange, et qu'on y jette à plusieurs reprises une once, ou une once et demie de limaille de fer, il s'y fera une ébullition et une dissolution du fer qui produira des vapeurs blanches, lesquelles s'élèveront jusqu'au haut du col du matras : si l'on présente à l'orifice du col de ce vaisseau une bougie allumée, la vapeur prendra feu à l'instant, et en même temps fera une fulmination violente et éclatante, puis s'éteindra ; si l'on continue à

mettre un peu de limaille de fer dans le matras, et qu'on en approche la bougie allumée, comme devant, réitérant le même procédé quatorze ou quinze fois, il se fera des ébullitions et des fulminations semblables aux premières, pendant lesquelles le matras se trouvera souvent rempli d'une flamme qui pénétrera et circulera jusqu'au fond de la liqueur.

« Il arrivera même quelquefois que la vapeur se tiendra allumée comme un flambeau au haut du col du matras pendant plus d'un quart d'heure ; mais alors il ne se fera plus de fulmination, si l'on n'a soin d'éteindre cette flamme, en bouchant tout d'un coup le matras, y jetant de la limaille de fer, et allumant la vapeur qui s'en élèvera comme devant.

« Il me paraît que cette fulmination qui sort du col du matras avec violence et éclat, représente bien en petit la matière sulfureuse qui brûle et circule toute enflammée dans l'eau des nues, pour faire l'éclair et le tonnerre..... »

En 1765, Cavendish (*Transactions philosophiques*) indiqua la préparation de l'hydrogène au moyen de l'acide sulfurique et du fer, du zinc ou de l'étain ; il étudia, en outre, ses principales propriétés. Il trouva que ce gaz est dix fois plus léger que l'air, et constata qu'il donne un mélange détonant lorsqu'il est mélangé à l'air. Il reconnut que ce gaz est essentiellement distinct par ses principaux caractères de ceux connus jusqu'alors, et lui donna le nom d'*air inflammable*.

Priestley, Sennebier et Volta étudièrent ensuite l'hydrogène dans la plupart de ses combinaisons.

Priestley, Schéele, Macquer, Kirwan, etc., c'est-à-dire tous les partisans de la théorie du phlogistique crurent reconnaître dans l'*air inflammable* de Cavendish le phlogistique lui-même.

Ils expliquaient la production de l'hydrogène au moyen de la dissolution de certains métaux par les acides, en disant que ces métaux, très riches en phlogistique, laissaient échapper une portion considérable de celui-ci par leur contact avec les acides. Ce fut La Place qui donna la véritable théorie du dégagement de l'hydrogène, dans ces circonstances. « Par l'action des acides, disait-il, le métal se dissout sous forme de chaux, c'est-à-dire uni à l'air vital, et, relativement au fer, cette quantité d'air forme le quart ou le tiers de son poids. La dissolution ayant également lieu dans les vaisseaux fermés, il est visible que l'air vital n'est pas fourni par l'atmosphère ; il ne l'est pas non plus par l'acide ; car, on sait, d'après les expériences de M. Lavoisier, que l'acide vitriolique, privé d'une partie de l'air vital qu'il renferme, donne de l'acide sulfureux ou du soufre ; or on n'a aucun de ces deux résultats lorsqu'on dissout le fer dans l'acide vitriolique suffisamment affaibli : d'ailleurs ce qui prouve que l'acide n'est point altéré par son action sur le fer, c'est qu'après cette action il faut, pour le saturer, ainsi que M. Lavoisier l'a constaté, employer la même quantité d'alcali. Il ne reste donc que l'eau à laquelle on puisse attribuer l'air vital qui s'unit au métal dans la dissolution ; elle se décompose donc, et son principe inflammable se développe sous forme d'air ; il suivait de là que, si, par la combustion, on combinait de nouveau ce même principe avec l'air vital, on reproduisait l'eau qui s'est décomposée ; cette conséquence étant confirmée par

plusieurs expériences incontestables, elle fournit une nouvelle preuve de la décomposition de l'eau par l'action des acides sur les métaux, lorsqu'il en résulte de l'air inflammable. »

En 1787, après les travaux de Lavoisier sur la composition de l'eau, on rangea le *gaz inflammable* parmi les éléments, et on lui donna le nom d'hydrogène, c'est-à-dire de principe générateur de l'eau, de ὑδωρ, eau, et de γεννάω, j'engendre.

Lavoisier faisait une différence entre le gaz hydrogène et l'hydrogène. « Nous appellerons gaz hydrogène, dit-il, la combinaison de l'hydrogène avec le calorique, et le mot d'hydrogène seul exprimera la base de ce même gaz, le radical de l'eau. » Lavoisier et ses élèves considéraient, en effet, les gaz comme des dissolutions de corps volatils dans la matière du feu, c'est-à-dire comme la combinaison de corps volatils avec le calorique (1).

« Voilà donc un nouveau corps combustible, ajoute Lavoisier, c'est-à-dire un corps qui a assez d'affinité avec l'oxygène pour l'enlever au calorique et pour décomposer l'air ou le gaz oxygène. Ce corps combustible a lui-même une telle affinité avec le calorique, qu'à moins qu'il ne soit engagé dans une combinaison, il est toujours dans l'état aériforme ou de gaz au degré habituel de pression et de température dans lequel nous vivons. »

Diffusion. — Priestley avait déjà remarqué que la vapeur d'eau traverse les parois d'une cornue en terre cuite, et qu'il pénètre en même temps dans celle-ci une certaine quantité d'air, même lorsque la pression de la vapeur est plus forte que la pression atmosphérique.

En 1823, Dœbereiner, ayant recueilli de l'hydrogène dans une éprouvette fêlée, sur la cuve à eau, vit peu à peu l'eau s'élever dans la cloche jusqu'à la hauteur de 3 pouces. Il répéta cette expérience en recouvrant l'éprouvette fêlée au moyen d'une cloche plus grande, remplie d'hydrogène ; il n'observa rien de semblable, le niveau de l'eau dans l'éprouvette fêlée restait constant.

Graham, en 1832, constata que, dans l'expérience de Dœbereiner, l'hydrogène était mélangé avec une certaine quantité d'air. Il remplaça l'éprouvette fêlée par un tube de verre gradué et fermé à l'une de ses extrémités par une plaque de gypse. Il substitua plus tard à celle-ci une lame de graphite comprimée de 0,5 à 2 millimètres d'épaisseur. Une série d'expériences entreprises sur différents gaz lui montra que *la diffusibilité des divers gaz est en raison inverse de la racine carrée de leurs densités.* Les vitesses de diffusibilité sont donc exprimées par la formule $\frac{V}{V'} = \frac{\sqrt{d'}}{\sqrt{d}}$, ou pour un gaz donné par $V = \sqrt{\frac{1}{d}}$ en prenant la densité et la diffusibilité de l'air pour unité.

Il en résulte que l'hydrogène, étant 16 fois plus léger que l'oxygène, se dif-

(1) « Je désignerai dorénavant ces fluides aériformes, dit Lavoisier, sous le nom générique de gaz ; et je dirai en conséquence que, dans toute espèce de gaz, on doit distinguer le calorique, qui fait en quelque sorte l'office de dissolvant, et la substance qui est combinée avec lui et qui forme sa base. » *(Traité élémentaire de chimie).*

fusera 4 ($= \sqrt{16}$) fois plus vite que ce dernier gaz, c'est-à-dire en 4 fois moins de temps. La loi de Graham pouvait, du reste, s'établir mathématiquement en étendant aux gaz la loi de Torricelli sur l'écoulement des liquides.

La vitesse d'écoulement des gaz est la même à travers un orifice très petit, percé en mince paroi, par exemple une ouverture de $0^{mm},08$ pratiquée dans une feuille mince de platine. Graham désigne cet écoulement sous le nom d'*effusion*. Bunsen a fondé sur ce principe un procédé pour déterminer la densité des gaz. On peut, en effet, traduire la formule de Graham par celle-ci : $\frac{d}{d'} = \frac{t^2}{t'^2}$, puisque le temps est en raison inverse des vitesses ; par conséquent les densités de deux gaz sont proportionnelles au carré du temps qu'il leur faut pour traverser une semblable ouverture, la pression étant la même. M. Soret, en se basant sur ce principe, a pu déterminer par cette méthode la densité de l'ozone.

L'effusion ne diffère de la diffusion que par le passage beaucoup plus rapide des gaz, mais le rapport entre les vitesses pour deux gaz est le même.

La diffusion d'un gaz se fait aussi vite dans l'air que dans le vide, comme l'a démontré Graham.

Les lois de la diffusion et de l'effusion ne s'observent que lorsque les ouvertures que doit traverser le gaz sont très courtes, c'est-à-dire pratiquées dans des plaques minces. Dans le cas contraire, le passage du gaz est entravé par la résistance due au frottement contre les parois de l'ouverture. On n'observe plus alors de loi régulière ; la *transpiration capillaire* ou *transfusion*, ainsi que Graham désigne cet ordre de phénomènes, est indépendante de la densité.

On considère aujourd'hui, conformément à l'hypothèse adoptée d'après les travaux de Bernouilli, Krœnig, Joule, Herapath, Clausius, etc., les gaz comme constitués par un ensemble de particules solides, sphériques, isolées et douées d'une élasticité parfaite, qui se meuvent dans toutes les directions, mais avec des vitesses différentes pour chaque gaz. Ces particules se heurtent constamment entre elles et contre les parois des vases dans lesquels sont enfermés les gaz, mais comme on leur suppose une élasticité parfaite, il n'y a pas de perte de mouvement. Si les parois du vase sont poreuses, les particules sont lancées à travers les pores. L'air ou le gaz extérieur pénètre, en même temps et de la même manière, dans l'intérieur du vase.

Lorsque le même gaz se trouve à l'intérieur et à l'extérieur du vase, c'est-à-dire lorsque dans la formule de Graham $\frac{V}{V'} = 1$, il entre autant de gaz qu'il en sort, par conséquent le mouvement moléculaire n'est pas apparent. Lorsque les gaz sont de nature différente, mais de même densité ou à peu près, il y a échange de molécules, sans modification du volume du gaz contenu dans le vase. Si, au contraire, les gaz sont de densités et de vitesses moléculaires différentes, il y aura changement dans le volume du gaz renfermé, soit diminution, soit augmentation.

Dans l'atmosphère, le passage d'un gaz se poursuit ainsi jusqu'au bout. Dans

un espace limité d'air ou d'un autre gaz, il finira par s'établir un état d'équilibre.

« Les pores du graphite artificiel, dit M. Wilm, sont d'une si faible dimension qu'il est impossible au gaz en *masse* de traverser les plaques. Il semble que les molécules *isolées* puissent seules y passer, mais sans frottement; car quelque petits que soient les pores, ils sont de véritables *tunnels* comparés aux dimensions des molécules, qui peuvent donc s'y mouvoir sans frottement. Dans l'effusion, c'est au contraire, en *masse*, que se produit le passage du gaz. »

L'hydrogène, en raison de son extrême légéreté, est celui de tous les gaz qui traverse avec le plus de facilité les cloisons poreuses ou les orifices étroits percés en mince paroi. La grande diffusibilité de l'hydrogène peut se constater facilement ; il suffit en effet, de fermer par une feuille de papier l'ouverture d'une éprouvette remplie de ce gaz, de retourner celle-ci de manière à ce que son orifice soit en haut et de présenter une allumette au-dessus de la feuille de papier ; on voit immédiatement s'enflammer le gaz qui a traversé les pores de cette feuille. L'expérience suivante, due à M. Debray, démontre la rapidité avec laquelle l'hydrogène traverse les corps poreux.

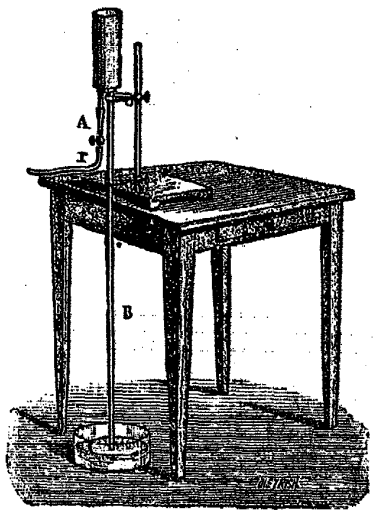


Fig. 28.
Diffusibilité de l'hydrogène.

On prend un vase poreux de pile, et on ferme son ouverture par un bouchon traversé par deux tubes A et B (fig. 28). On fait passer par le tube A qui s'élève jusqu'au fond du vase un courant d'hydrogène qui chasse l'air de l'appareil et s'échappe par le tube B plongeant dans un liquide coloré. Quand le système est rempli entièrement d'hydrogène, on ferme le robinet r et on voit immédiatement le liquide coloré monter dans le tube B. L'hydrogène, en effet, s'échappant par le vase poreux plus rapidement que l'air n'y rentre, il en résulte un vide partiel dans l'intérieur de l'appareil et le liquide monte dans le tube.

L'hydrogène se diffuse même à travers les parois métalliques, ainsi qu'on peut le constater au moyen de l'appareil suivant imaginé par MM. Deville et Troost (fig. 29). On soude à chaque extrémité d'un tube en acier fondu de 3 à 4 millimètres d'épaisseur un tube en cuivre de petit diamètre, et on introduit le tout dans un manchon de porcelaine, puis on place l'appareil dans un fourneau à réverbère. On fait alors communiquer l'intérieur du tube en acier par une de ses extrémités avec un appareil produisant l'hydrogène, tandis qu'à l'autre extrémité est adapté un tube en verre courbé dont la branche verticale, ayant une longueur de 80 cent. environ, plonge dans une vase contenant du mercure. Lorsque le tube est chauffé au rouge vif, on fait passer

un courant d'hydrogène pur, puis on ferme ensuite le robinet *r*, communiquant avec l'appareil producteur d'hydrogène. On voit aussitôt le mercure s'élever jusqu'à une hauteur de 74 cent. environ dans le tube de verre; ce vide, presque parfait, est produit par le passage de l'hydrogène à travers les parois chaudes du tube d'acier, malgré la pression atmosphérique. M. Cailletet a constaté qu'un tube de fer de 2 mm. d'épaisseur, aplati et fermé à ses extrémités, absorbe une quantité telle d'hydrogène qu'il reprend sa forme primitive lorsque, entouré d'un cylindre en terre non verni, on le chauffe dans un feu de charbon de bois. Cette expérience permet d'expliquer la formation des bulles qu'on observe surtout à la surface des métaux laminés et recuits à une température élevée. Les soufflures se sont d'abord aplaties pendant le travail, mais, lors du recuit, l'hydrogène, qui se trouve toujours parmi les gaz du foyer, pénètre à travers la paroi mince de ces soufflures, dilate la cavité et forme ainsi les bulles visibles à la surface de ces métaux.

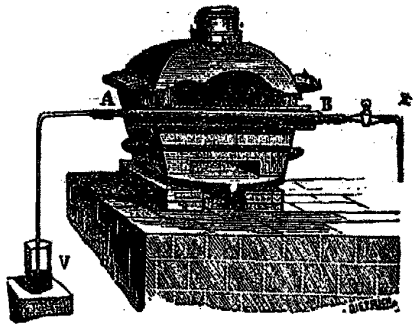


Fig. 29.
Passage de l'hydrogène à travers un tube d'acier.

L'hydrogène traverse rapidement les parois de caoutchouc; on sait, en effet, que les petits ballons remplis de ce gaz se dégonflent assez rapidement, ce qui provient de ce que l'hydrogène s'en échappe plus rapidement que l'air atmosphérique n'y rentre. La loi de passage des gaz à travers une membrane de caoutchouc n'est pas la même que celle qui régit leur passage à travers une cloison poreuse. Ainsi l'hydrogène traverse le caoutchouc plus vite que l'oxygène, mais moins rapidement que l'acide carbonique ; Graham admet pour expliquer ce fait que le gaz est d'abord dissous par le caoutchouc, puis diffusé ensuite.

Hydrogénium. — D'après les recherches de MM. Troost et Hautefeuille, l'hydrogène se dissout en proportion assez considérable, à une température élevée, dans la fonte, l'acier et le fer. Si on chauffe, à haute température, dans une atmosphère d'hydrogène, une nacelle de charbon contenant de la fonte manganésifère, celle-ci subit une fusion tranquille; mais en diminuant ensuite rapidement la pression de l'hydrogène, le gaz absorbé se dégage en projetant des globules métalliques ; en abaissant en même temps la température, on obtient un lingot rugueux par suite d'un véritable rochage.

La fonte et l'acier chauffés à 800° (température inférieure à leur point de fusion) absorbent l'hydrogène en quantité assez notable. Ainsi un cylindre de fonte de 500 gr., chauffé dans ces conditions pendant 48 heures, abandonne dans le vide, à la température de 800°, 46 c. cubes de gaz renfermant 94,42 d'hydrogène °/₀. L'acier, dans les mêmes conditions, a fourni 7,8 c. cubes de gaz contenant 82,05 d'hydrogène °/₀.

Mais le palladium est, parmi les métaux, celui qui possède la propriété d'absorber la plus grande quantité d'hydrogène. Sous la forme de poudre spongieuse, le palladium absorbe 655 fois son volume de ce gaz, et ne le laisse ensuite échapper dans le vide que vers 100°. Le palladium précipité par voie galvanique d'une solution de son chlorure à 1,6 % au moyen d'une électrode négative en platine, chauffé à 100° et refroidi lentement dans une atmosphère d'hydrogène a absorbé, dans une expérience, 982,14 fois son volume de ce gaz.

Le palladium augmente de volume en absorbant l'hydrogène, et subit un retrait lorsqu'on en expulse ce gaz, ainsi qu'on peut le constater par l'expérience suivante. Une lame mince de palladium, de 10 à 15 cent. de longueur, vernie sur l'une de ses faces, est fixée horizontalement par une de ses extrémités à un support vertical communiquant avec le pôle négatif d'une pile ; la lame plonge dans de l'eau acidulée (fig. 30). L'électrode positive est formée par une lame de platine. Dès que le courant électrique passe, l'eau est décomposée, et on voit la lame de palladium se rouler en spirale, par suite de la dilatation qu'éprouve ce métal sur la face non vernie en absorbant l'hydrogène. En renversant le courant, la spirale se déroule, parce que l'hydrogène absorbé se combine avec l'oxygène qui se dégage sur la lame ; on peut même obtenir un enroulement en sens inverse produit par la contraction de la face qui était chargée d'hydrogène.

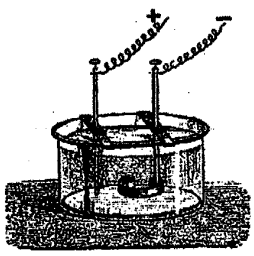


Fig. 30.
Palladium hydrogéné.

MM. Troost et Hautefeuille on montré que le palladium forme avec l'hydrogène un composé défini, dont la formule Pd^2H correspond à l'absorption de 600 volumes d'hydrogène, et qui est capable de dissoudre ensuite de nouvelles quantités de ce gaz.

Le palladium hydrogéné est blanc, métallique, doué d'une certaine ténacité et possède la conductibilité électrique des métaux ; il n'a aucune tendance à abandonner son hydrogène dans le vide, à la température ordinaire. En outre, il est plus magnétique que le palladium ; l'hydrogène occlus est donc magnétique, bien que l'hydrogène gazeux ne possède pas cette propriété.

Le potassium et le sodium absorbent également l'hydrogène et forment avec lui des composés définis dont les formules sont K^2H et Na^2H ; ces composés présentent les propriétés des alliages métalliques.

La combinaison du potassium avec l'hydrogène ne commence à s'effectuer lentement qu'au-dessus de 200° ; de 350 à 450°, elle a lieu plus rapidement. Le potassium hydrogéné est cassant, brillant et rappelle l'amalgame d'argent ; il il fond dans le vide ou dans une atmosphère d'hydrogène sans se décomposer. Au-dessus de 200°, il commence à se décomposer en dégageant de l'hydrogène. Au contact de l'air il s'enflamme immédiatement.

Le sodium n'absorbe l'hydrogène que vers 300° ; l'alliage qui en résulte présente les plus grandes analogies avec le précédent, mais il est cependant beaucoup moins altérable à l'air. Sous l'influence de la chaleur, il entre en fusion ;

au-dessus de 300°, il commence à se décomposer en dégageant de l'hydrogène. Mais cette décomposition est limitée par les lois de la dissociation. Si on chauffe le sodium hydrogéné à 340° par exemple, on constate qu'il laisse dégager de l'hydrogène jusqu'à ce que la tension de ce gaz ait atteint une pression égale à 40 millimètres ; à ce moment, la décomposition s'arrête et on peut maintenir l'alliage à cette température sans qu'il laisse échapper de nouveau de l'hydrogène, à condition que la pression reste constamment égale à 40 millimètres. Vient-on, à l'aide d'une machine pneumatique, enlever une certaine quantité d'hydrogène, la pression descend au-dessous de 40 millimètres, la décomposition recommence aussitôt, et l'alliage dégage de l'hydrogène jusqu'à ce que la pression atteigne 40 millimètres. A ce moment la décomposition s'arrête de nouveau.

Si, au lieu de soustraire de l'hydrogène, nous introduisons au contraire une certaine quantité de ce gaz, la pression augmente, et nous voyons l'hydrogène être absorbé peu à peu par le sodium libre provenant de la décomposition partielle de l'alliage ; par suite de cette absorption, la pression diminue graduellement, et l'absorption de l'hydrogène par le sodium cessera lorsque la pression sera égale à 40 millimètres. Si on introduit de nouveau de l'hydrogène, l'absorption recommence aussitôt, pour s'arrêter encore quand la pression sera redescendue à 40 millimètres, et ainsi de suite tant qu'il restera du sodium libre.

Ce qui a lieu à 340°, se produit à toutes les températures supérieures ; l'alliage se décomposera jusqu'à ce que la pression de l'hydrogène dégagé ait atteint une certaine valeur, variant avec la température, mais fixe pour une température donnée ; la tension qui limite cette décomposition se nomme *tension de dissociation*.

Cette tension croît généralement à mesure que la température s'élève ; ainsi, pour le sodium hydrogéné, elle prend les valeurs suivantes :

Température	Tension de dissociation
330°.	28 millimètres.
340°.	40 —
350°.	57 —
360°.	75 —
370°.	100 —
380°.	150 —
390°.	284 —
400°.	447 —
410°.	598 —
420°.	752 —
430°.	910 —

A la pression atmosphérique l'alliage de sodium et d'hydrogène n'existera plus vers 422°, parce que la tension de dissociation devenant égale à 760 mm., il bout pour ainsi dire. Il faudra donc à cette température, pour l'empêcher de se décomposer totalement, établir au-dessus de lui une pression supérieure à la pression atmosphérique.

Les lois de la dissociation sont donc identiques à celles de la formation et de la condensation des vapeurs ; un liquide, en effet, se vaporise dans le vide jusqu'à ce que la vapeur formée atteigne la tension maximum correspondant à la température de l'expérience ; si la vapeur avait une tension supérieure à cette tension maximum, elle repasserait à l'état liquide jusqu'à ce que la tension soit redevenue égale à la tension maximum.

Dans les mêmes circonstances, les alliages de palladium et d'hydrogène, de potassium et d'hydrogène se comporteraient d'une manière analogue.

Cette faculté que possède l'hydrogène de s'unir à différents métaux en donnant des composés qui ont les plus grandes analogies avec les alliages métalliques, jointe à certaines autres de ses propriétés, telles que le magnétisme et la conductibilité calorifique, dont sont dépourvues les autres gaz, a conduit Graham à assimiler l'hydrogène aux métaux; et il a désigné sous le nom *d'hydrogénium* le gaz occlus par le palladium, le potassium, etc.

En comparant la densité du palladium hydrogéné, qui est égale à 11,06, avec celle du palladium fondu, qui est de 12,0, on en conclut facilement que la densité de l'hydrogénium est égale à 0,62. Par la comparaison de la densité du sodium hydrogéné (0,959) avec celle du sodium (0,970), on est conduit au nombre 0,63, très voisin du premier.

CHAPITRE II

MÉTALLOIDES DE LA PREMIÈRE FAMILLE ET LEURS PRINCIPAUX COMPOSÉS

Oxygène. — Soufre. — Sélénium. — Tellure.

OXYGÈNE

L'existence de l'oxygène, gaz dont la découverte devait changer la face de la chimie, fut pressentie longtemps avant qu'on parvint à l'isoler.

On savait, depuis une époque reculée, que les métaux calcinés à l'air augmentent de poids en se convertissant en *chaux*.

Au XVe siècle, Eck de Sulzbach ayant chauffé six livres de mercure et d'argent amalgamés, dans quatre vases différents, pendant huit jours, constata que le poids de l'amalgame avait augmenté de trois livres.

Cette expérience fut répétée au mois de novembre 1489. Mais quelle est la cause de cette augmentation de poids ? *Cette augmentation vient,* dit Eck de Sulzbach, *de ce qu'un esprit s'unit au corps du métal ; et, ce qui le prouve, c'est que le cinabre artificiel* (oxyde rouge de mercure), *soumis à la distillation, dégage un esprit.* (Hœfer, *Histoire de la chimie*).

J. Rey, en 1630, expliquait cette augmentation de poids par la fixation d'une certaine quantité d'air. A cette demande, pourquoi l'étain et le plomb augmentent de poids quand on les calcine, « il respond et soutient glorieusement que ce surcroît de poids vient de l'air, qui dans le vase a été espessi, appesanti, et rendu aucunement adhésif par la véhémente et longuement continue chaleur du fourneau ; lequel air se mesle avec la chaux et s'attache à ses plus menues parties. »

En 1669, Jean Mayow, médecin anglais, publia à Oxford un ouvrage intitulé *Tractatus quinque medico-physici, quorum primus agit de sale nitro et spiritu nitro-aero ; secundus de respiratione,* etc. Dans sa première dissertation, Mayow cherche à expliquer la composition du nitre, sa production spontanée dans la nature, l'analogie de son acide avec l'air, l'existence d'un principe dans l'atmosphère de la même nature que celui du nitre, qui entretient la combustion, la flamme et la vie.

« Il est d'observation, dit-il, que les sels fixes et les sels volatils, et même les vitriols, ayant été calcinés jusqu'à expulsion totale de leurs esprits acides, ab-

sorbent, par une longue exposition à l'air, une certaine acidité. De plus, la limaille de fer, exposée à l'air humide, est corrodée comme si elle était attaquée par des acides, et se convertit en safran de mars apéritif. Il semble donc qu'il existe dans l'air un certain esprit acide et nitreux.

« Cependant en examinant la chose plus attentivement, on trouve que l'esprit acide de nitre est trop pesant proportionnellement à l'air dont il se compose ; et puis, l'*esprit nitro-aérien*, quel qu'il soit, sert d'aliment au feu et entretient la respiration des animaux, comme nous le démontrerons plus bas ; tandis que l'esprit acide du nitre est éminemment corrosif, et, loin d'entretenir la vie et la flamme, il n'est propre qu'à les éteindre.

« Bien que l'esprit de nitre ne provienne pas en totalité de l'air, il faut cependant admettre qu'une partie en tire son origine.

« D'abord, on m'accordera qu'il existe, quel que soit ce corps, quelque chose d'aérien, nécessaire à l'alimentation de la flamme. Car l'expérience démontre qu'une flamme exactement emprisonnée sous une cloche ne tarde pas à s'éteindre, non pas, comme on le croit communément par l'action de la suie qui se produit, mais par privation d'un aliment aérien. Dans un verre où on a fait le vide, il est impossible de faire brûler, à l'aide d'une lentille, les substances mêmes les plus combustibles, telles que le soufre et le charbon.

« Mais il ne faut pas s'imaginer que l'aliment igno-aérien soit tout l'air lui-même; non, il n'en constitue qu'une partie, mais la partie la plus active.

« Il faut admettre que les particules igno-aériennes, nécessaires à l'entretien de la flamme, se trouvent également engagées dans le sel de nitre, et qu'elles en constituent la partie la plus active, celle qui alimente le feu. Car un mélange de nitre et de soufre peut être très bien enflammé sous une cloche vide d'air, par conséquent d'où on a extrait cette partie de l'air qui sert à alimenter la flamme. Et ce sont alors ici les particules igno-aériennes du nitre qui font brûler le soufre.

« Donc le nitre renferme en lui-même les particules igno-aériennes nécessaires à l'alimentation de la flamme. Dans la déflagration du nitre, les particules igno-aériennes deviennent libres par l'action du feu, qu'elles alimentent puissamment. »

Mayow dit encore plus loin :

« Dans la combustion produite par l'action des rayons solaires (à l'aide d'une lentille), ce sont les particules igno-aériennes qui interviennent exclusivement. Car l'antimoine calciné à l'aide d'une lentille se convertit en antimoine diaphorétique, entièrement semblable à celui qu'on obtient en traitant l'antimoine par l'esprit acide de nitre. L'antimoine, ainsi traité par l'une ou par l'autre méthode, augmente de poids d'une manière à peu près constante. Et il est à peine concevable que cette augmentation de poids puisse provenir d'autre chose que des particules igno-aériennes, fixées pendant la calcination. » (*Traduction du Dr Hœfer*).

Mayow dit positivement que le sang absorbe une partie de l'air, et que le changement du sang veineux en sang artériel est une conséquence du contact de l'air atmosphérique avec ce liquide.

Ainsi donc; d'après Mayow, la respiration, la combustion dans l'air et le pouvoir comburant du salpêtre sont produits par un seul et même principe.

Boyle entreprit, de 1668 à 1678, une série d'expériences sur la respiration, et en conclut qu'il y a quelque *substance vitale*, disséminée dans l'atmosphère, qui intervient dans la combustion et la respiration. « Il est suprenant, dit-il, qu'il y ait quelque chose dans l'air qui soit seule propre à entretenir la flamme, et qu'une fois cette matière consommée, la flamme s'éteigne aussitôt; et pourtant l'air qui reste a fort peu perdu de son élasticité. »

Boyle pense, sans cependant oser se prononcer d'une manière bien nette, qu'une portion de l'air seulement est capable d'entretenir la respiration. Avec une grande sagacité, il prévit qu'en déterminant la composition de la rouille des métaux, on arriverait à connaître celle de l'air.

Priestley découvrit l'oxygène, en cherchant, à l'aide d'une lentille, quelle espèce d'*air* pouvaient fournir différentes substances; à cet effet, il mettait celles-ci dans un matras rempli de mercure et renversé sur la cuve à mercure. « Le 1er août 1774, dit-il, je tâchai de tirer de l'air du *mercure calciné per se* (oxyde rouge de mercure), et je trouvai sur-le-champ que par le moyen de ma lentille j'en chassais l'air très promptement. Ayant ramassé de cet air environ trois ou quatre fois le volume de mes matériaux, j'y admis de l'eau, et je trouvai qu'elle ne l'absorbait point; mais ce qui me surprit plus que je ne puis l'exprimer, c'est qu'une chandelle brûla dans cet air avec une flamme d'une vigueur remarquable.

« En même temps que je fis l'expérience que je viens de rapporter, je tirai du *précipité rouge* ordinaire une quantité d'air qui avait la même propriété; et cette substance étant produite par une dissolution de mercure dans l'esprit de nitre, je conclus que cette propriété particulière dépendait de quelque chose qui lui était communiqué par l'acide nitreux; et puisqu'on fait le *mercure calciné*, en exposant du mercure à un certain degré de chaleur, de manière que l'air commun ait un libre accès autour de lui, je conclus pareillement que cette substance, à ce degré de chaleur, avait reçu quelque chose de *nitreux* de l'atmosphère.

« Trouvant cependant ce fait beaucoup plus extraordinaire qu'il n'aurait dû me le paraître, je conservai quelque soupçon que le mercure calciné, sur lequel j'avais fait mes expériences, ayant été acheté à une boutique ordinaire, pouvait dans le fait n'être rien de plus que le précipité rouge; quoique pour peu que j'eusse été praticien en chymie, je n'eusse pu concevoir un pareil soupçon. Mais je fis part de mon doute à M. Warltire, et il me fournit du mercure calciné qu'il avait gardé pour modèle de cette préparation, et dont il m'assura qu'il pouvait garantir la composition. Je traitai celui-ci comme le premier, et en continuant seulement plus longtemps l'application de la chaleur, j'en tirai beaucoup plus d'air que de l'autre.

« Cette expérience aurait pu satisfaire un sceptique modéré. Mais cependant me trouvant à Paris au mois d'octobre suivant, et sachant qu'il y a de très habiles chimistes en cette ville, je ne manquai pas l'occasion de me procurer, par le moyen de mon ami M. Magellan, une once de mercure calciné préparé par

M. Cadet, et dont il n'était pas possible de suspecter la bonté. Dans le même temps, je fis part plusieurs fois de la surprise que me causait l'air que j'avais tiré de cette préparation à MM. Lavoisier, Leroi, et autres physiciens qui m'honorèrent de leur attention dans cette ville, et qui, j'ose dire, ne peuvent manquer de se rappeler cette circonstance. »

Priestley pensait que ce gaz était le même que celui qu'il avait obtenu, une année auparavant, en maintenant, pendant longtemps, l'air nitreux (bioxyde d'azote) sur de la limaille de fer humide, c'est-à-dire qu'il confondit tout d'abord l'oxygène avec le protoxyde d'azote.

« Dans le même temps où j'avais obtenu l'air en question du mercure calciné et du précipité rouge, j'avais tiré la même espèce d'air du minium. Dans cette expérience, la partie du minium sur laquelle je fis tomber le foyer de la lentille devint jaune. Un tiers de l'air fut promptement absorbé par l'eau ; mais une chandelle brûla très fortement et avec pétillement dans le résidu.....

« Cette expérience avec le minium me confirma davantage dans mon idée, que le *mercure calciné* doit emprunter de l'atmosphère la propriété de fournir cette espèce d'air ; le procédé de cette préparation étant semblable à celui par lequel on fait le minium. Comme je ne fais jamais un secret d'aucune de mes observations, je fis part de cette expérience, aussi bien que de celles sur le mercure calciné et sur le précipité rouge, à toutes mes connaissances de Paris et ailleurs.

« Je ne soupçonnais pas alors où devaient me conduire ces faits remarquables.....

« Je restai dans l'ignorance de la nature réelle de cette espèce d'air, depuis ce temps (en novembre) jusqu'au 1er mars de l'année suivante.....

« Jusqu'à ce 1er mars 1775, j'avais si peu de soupçon que l'air tiré du mercure calciné fut salubre, que je n'avais pas même pensé à y appliquer l'épreuve de l'air nitreux. Mais réfléchissant (comme mon lecteur s'imaginera sans doute que je dois avoir fait souvent) sur la faculté qu'avait encore cet air d'entretenir la flamme d'une chandelle, après avoir été longtemps agité dans l'eau, il me vint enfin en idée d'en faire l'expérience ; et ayant mis une partie d'air nitreux (bioxyde d'azote) dans deux de cet air, je trouvai non seulement qu'il était diminué, mais qu'il l'était tout-à-fait autant que l'air commun, et que la rougeur du mélange était égale à celle d'un semblable mélange d'air nitreux et d'air commun.

« Je ne doutai plus, après cela, que l'air tiré du mercure calciné ne fût propre à la respiration, et qu'il n'eût toutes les autres propriétés du véritable air commun ; mais je ne fis pas attention à ce que j'aurais pu observer, si je n'eusse été si pleinement atteint du préjugé qu'il n'y a point d'air meilleur que l'air commun, c'est que la rougeur était réellement plus foncée, et la diminution un peu plus considérable, qu'elles n'auraient été avec de l'air commun.

« Bien plus, ce nouveau pas dans la carrière de la vérité me fit retomber dans l'erreur, en me faisant abandonner l'hypothèse que j'avais d'abord formée : savoir, que le mercure calciné avait extrait l'esprit de nitre de l'air ; et je conclus pour lors que dans la préparation de cette substance, de même que dans le pro-

cédé de la préparation du minium, toutes les parties constituantes de l'air de l'atmosphère étaient absorbées également et dans leur proportion naturelle ».

Priestley croyait donc alors que le gaz qui se dégage du mercure calciné, etc., était de l'air atmosphérique.

« Le 8 du même mois, dit-il, je me procurai une souris, et je la mis dans un vaisseau en verre contenant deux mesures de l'air extrait du mercure calciné. Si c'eût été de l'air commun, une souris comme celle-ci, qui avait pris tout son accroissement, y aurait vécu environ un quart d'heure. Cependant ma souris vécut une demi-heure entière dans l'air en question ; et quoiqu'elle parût morte lorsque je la retirai, elle n'avait été qu'excessivement refroidie, car étant restée un moment auprès du feu, elle revint et parût n'avoir reçu aucun mal de cette expérience.

« Je fus confirmé par là dans ma conclusion, que l'air extrait du mercure calciné, etc, était *au moins aussi bon* que l'air commun. Mais je ne conclus pas avec certitude qu'il fût *meilleur*, parce que je savais qu'il n'était pas impossible qu'une souris vécût une demi-heure dans une quantité donnée d'air, où une autre souris ne pourrait vivre qu'un quart d'heure : tant cette méthode de déterminer la bonté de l'air est inexacte ».

Mais au moyen de l'épreuve par l'air nitreux, Priestley constata que cet *air* est meilleur que l'air ordinaire ; il lui donna le nom d'*air déphlogistiqué*.

Priestley étudia quelques-unes des propriétés de l'*air déphlogistiqué* ; il montra que, mélangé avec deux fois son volume d'*air inflammable*, il forme un mélange détonant.

Il essaya sur lui-même l'action de l'*air déphlogistiqué*. « Mon lecteur ne sera pas étonné, dit-il, qu'après avoir déterminé la bonté supérieure de l'air déphlogistiqué, par la vie des souris, et par les autres épreuves que j'ai rapportées ci-dessus, j'aie eu la curiosité de le goûter moi-même. J'ai satisfait ma curiosité en le respirant avec un siphon de verre ; et par ce moyen, j'en ai réduit une grande jarre pleine à l'état de l'air commun. La sensation qu'éprouvèrent mes poumons ne fût pas différente de celle que cause l'air commun. Mais il me sembla ensuite que ma poitrine se trouvait singulièrement dégagée, et à l'aise pendant quelque temps. Qui peut assurer que dans la suite cet air pur ne deviendra pas un objet de luxe très à la mode ? Il n'y a eu jusqu'ici que deux souris et moi qui ayons eu le privilège de le respirer ».

Presqu'à la même époque (1774 et 1775) que Priestly, Schéele, sans avoir connaissance des expériences du savant anglais, découvrit également l'oxygène. Sans nous arrêter ici aux expériences de Schéele qui ont rapport plutôt à l'analyse de l'air, lesquelles seront données plus loin, qu'à la préparation de l'oxygène, nous citerons seulement les suivantes, extraites de son *Traité chimique de l'air et du feu* :

1° « Je mêlai avec de la poudre de manganèse fine autant d'huile de vitriol concentré qu'il en fallût pour en faire une bouillie épaisse : je distillai ce mélange à feu nu, dans une petite cornue ; j'y adaptai une vessie vidée d'air au lieu de récipient, dans laquelle j'avais versé un peu de lait de chaux, pour que les vapeurs qui s'éléveraient ne l'attaquassent pas. Dès que le fond de la cornue

rougit, il passa de l'air qui dilata peu à peu la vessie. Cet air avait toutes les propriétés de l'*air du feu* pur (oxygène).

2° « J'obtins le même air en distillant, comme dans le paragraphe précédent, deux parties de manganèse réduite en poudre fine avec une partie d'acide phosphorique de l'urine.

3° « Je fis dissoudre de la magnésie blanche dont on se sert communément en médecine dans de l'eau forte, et fis évaporer cette dissolution à siccité ; je mis le sel qui en provint à distiller dans une petite cornue. L'acide nitreux se sépara de la magnésie en vapeurs rouges sanguines, même avant que la cornue fût rouge ; et dans le même instant la vessie se dilata. L'air que j'en obtins était mon *air de feu*.

4° « Je mis dans une cornue de verre une once de salpêtre purifié pour le distiller, et je me servis d'une vessie humectée et vidée d'air au lieu de récipient. Dès que le nitre commença à rougir, il entra en ébullition, et dans le même instant la vessie fut dilatée par l'air qui y passait. Je continuai la distillation jusqu'à ce que l'ébullition cessât, et que le nitre fût sur le point de pénétrer la cornue ramollie.

« J'obtins dans la vessie l'*air du feu* pur ; il occupait l'espace de cinquante onces d'eau. C'est la meilleure méthode et la moins dispendieuse de se procurer cette espèce d'air.

5° « Je pris une solution d'argent dans l'acide nitreux ; je le précipitai par l'alcali du tartre : je lavai et séchai le précipité ; je mis cette chaux d'argent dans une cornue pour la réduire à feu nu ; j'attachai au col de la cornue une vessie vide ; aussitôt la vessie fut dilatée par l'air qui se dégageait. La distillation étant achevée, je trouvai dans la cornue la chaux d'argent à demi-fondue et ayant le brillant métallique. M'étant procuré ce précipité par l'alcali du tartre qui est toujours uni à beaucoup d'acide aérien, et cet acide s'attachant à la chaux d'argent pendant qu'elle le précipite, il fallait que cet acide fût aussi dans la vessie. Je l'en retirai avec du lait de chaux ; il me resta la moitié de l'air, qui était de l'*air du feu* pur.

6° « Je précipitai avec l'alcali du tartre une solution d'or dans l'eau régale, et je réduisis comme ci-dessus la chaux d'or, après l'avoir édulcorée et séchée. J'obtins le même *air du feu*, mais point d'acide aérien ; ce qui n'est pas surprenant, la solution d'or saturée faisant effervescence avec l'alcali, et la solution d'argent n'en faisant point.

7° « Je versai goutte à goutte une solution d'alcali du tartre dans une solution de sublimé corrosif ; je lavai et séchai le précipité rouge brun que j'en obtins ; je le mis dans une petite cornue, revêtue d'une vessie vidée d'air, pour en faire la réduction à feu nu. Dès que la chaux commença à rougir, la vessie fut dilatée, et le mercure s'éleva dans le col de la cornue.

« L'*air du feu* que j'obtins, contenait un peu d'acide aérien. Le mercure, converti en chaux par l'acide nitreux, ou le précipité rouge, donna, avec le même procédé, le même résultat ; mais l'*air du feu* était pur, sans mélange d'acide aérien.

8° « Je mis un peu de cet acide arsenical (a. arsénique) dans une petite

cornue, revêtue d'une vessie, pour en faire la distillation. Lorsque l'acide fut en fusion et qu'il rougit à blanc, il entra en ébullition, pendant laquelle il monta de l'arsenic dans le col de la cornue, et la vessie fut dilatée. Je poussai la chaleur aussi longtemps que la cornue la soutint. L'air que j'obtins était l'*air du feu.*»

Schéele avait donné au gaz, qui se dégage dans ces différentes opérations, le nom d'*air du feu*, parce qu'il croyait que, combiné au phlogistique, il constituait le calorique.

Bayen, en 1774, ayant traité 6 onces et demie de mercure par l'acide nitrique, et converti ensuite le sel mercuriel en précipité rouge, constata que le métal avait augmenté de 3 gros 24 grains. En réduisant par le feu une once du précipité *per se*, il recueillit 54 grains de fluide élastique.

Bayen insiste sur la formation du précipité *per se* par la calcination du mercure à l'air libre ; le métal a manifestement, pendant cette opération, acquis un principe nouveau, car il pèse plus qu'auparavant. Ce ne sont pas les particules ignées qui pénètrent le métal, ni l'*acidum pingue* de Meyer qui s'y unit ; le feu de nos fourneaux, dit Bayen, pourrait bien n'être qu'une cause instrumentale dont l'effet est de disposer le métal et le fluide élastique à la combinaison, ainsi qu'on le remarque dans une infinité d'autres opérations de ce genre, et notamment dans les fournaux d'affinage, dans lesquels l'air versé par les gros soufflets sur la surface du métal fondu opère, avec une vitesse incroyable, la calcination du plomb. C'est donc dans l'air que les métaux puisent le principe qui les calcine en les augmentant de poids.

Bayen avait enfermé souvent dans ses vaisseaux le gaz oxygène, il l'avait mesuré, il avait constaté qu'il est plus lourd que l'air, et cependant il n'eut jamais l'idée d'en examiner les propriétés. Il lui aurait suffi de plonger une bougie allumée dans le gaz qui résulte de la décomposition du précipité *per se* par la chaleur pour découvrir l'oxygène. « Lui-même, disait Fourcroy en 1796, en repassant dans son esprit les circonstances de ces expériences, est encore aujourd'hui frappé de cette singularité ».

En 1774, l'oxygène est donc indiscutablement découvert presque simultanément par Priestley, Schéele et Bayen, c'est-à-dire qu'ils ont isolé ce gaz et qu'ils ont étudié quelques-unes de ses propriétés ; cependant, comme nous venons de le voir, Bayen ne l'a pas caractérisé. Et malgré cela, on ne peut s'empêcher, comme le dit Parmentier, de regarder le travail de Bayen sur les oxydes de mercure, comme étant le germe de la plupart des découvertes importantes, qui ont contribué si puissamment à établir la nouvelle doctrine chimique.

« Priestley et Schéele, auteurs indépendants de la découverte simultanée de ce gaz, en méconnurent tous deux le véritable caractère. Pour le premier, l'oxygène isolé est de l'*air déphlogistiqué* apte à s'emparer du phlogiston des combustibles ; pour le second, il représente de la chaleur qui est décomposée en phlogistique et en air comburant. Ainsi quand on chauffe le salpêtre ou le manganèse, c'est le *calorique* qui se dédouble, d'après Schéele, en phlogistique se portant sur le salpêtre ou le manganèse et en air comburant ; lorsqu'on enlève l'oxygène à l'air par un réactif absorbant, la partie soustraite s'est unie au phlogistique du réactif et s'est transformée en chaleur qui traverse les parois du

vase. Le gaz comburant, l'air vital, l'air déphlogistiqué, semblaient devoir rester, entre les mains de ceux qui l'avaient isolé, sans portée sérieuse pour le développement ultérieur de la chimie. Heureusement à cette même époque, Lavoisier était armé pour donner à cette découverte sa véritable signification et en tirer ses principales conséquences ». (Schützenberger : *Traité de chimie générale*).

Nous ne pouvons donner de nouveau ici l'analyse des mémoires de Lavoisier ; nous prions le lecteur de se reporter au chap. II de la Ire partie de ce volume, où il pourra suivre l'évolution des idées scientifiques de Lavoisier sur les causes de l'augmentation de poids éprouvée par les métaux calcinés à l'air, et du phosphore ou du soufre après leur combustion, etc. Nous ne décrirons ici que l'expérience qui lui permit de recueillir l'oxygène et de déterminer la composition de l'air.

Après avoir calciné du mercure dans une cornue, dont le col débouchait sous une cloche graduée contenant une quantité déterminée d'air et reposant sur le mercure (voir *Analyse de l'air*), Lavoisier reconnut qu'il restait sous la cloche un gaz impropre à la combustion et à la respiration, tandis qu'une partie du mercure contenu dans la cornue s'était transformé en précipité *per se*. « L'air qui restait, dit-il, après la calcination du mercure et qui avait été réduit aux cinq sixièmes de son volume, n'était plus propre à la respiration, ni à la combustion ; car les animaux qu'on y introduisit y périssaient en peu d'instants, et les lumières s'y éteignaient sur le champ, comme si on les eût plongées dans l'eau. D'un autre côté, j'ai pris 45 grains de matière rouge (précité *per se*), je les ai introduits et chauffés dans une cornue en verre, à laquelle était adaptée un appareil propre à recevoir les produits liquides et aériformes qui pourraient se séparer. Lorsque la cornue a approché de l'incandescence, la matière rouge a commencé à perdre peu à peu de son volume, et, en quelques minutes, elle a entièrement disparu. En même temps, il s'est condensé, dans le petit récipient, 41 grains et demi de mercure coulant, et il a passé sous la cloche 7 à 8 pouces cubes d'un fluide élastique, beaucoup plus propre que l'air de l'atmosphère à entretenir la combustion et la respiration.

« Ayant fait passer une portion de cet air dans un tube de verre d'un pouce de diamètre, et y ayant plongé une bougie, elle y répandit un éclat éblouissant ; le charbon, au lieu de s'y consumer paisiblement comme dans l'air ordinaire, y brûlait avec une flamme et une sorte de décrépitation, à la manière du phosphore, et avec une vivacité de lumière que les yeux avaient peine à supporter ».

De cette expérience capitale, Lavoisier tira les conséquences les plus importantes, lesquelles servirent de bases à la chimie scientifique.

Après avoir démontré que l'air est composé d'azote et d'oxygène, il établit, en effet, que la combustion est toujours une combinaison d'un corps combustible avec l'oxygène ; qu'un acide est une combinaison d'un corps simple avec l'oxygène ; qu'une terre est une combinaison d'un métal avec l'oxygène ; que les *chaux* sont des oxydes métalliques, etc. Ses recherches sur la combustion le conduisirent ensuite à assimiler l'acte de la respiration à une véritable combustion qui, comme celle du carbone, donne naissance à de l'acide carbonique. Il démontra un peu plus tard que l'hydrogène, en se combinant à l'oxygène, produit de l'eau. Il détermina la constitution des substances organiques, en

fournissant à celles-ci la quantité d'oxygène qui leur est nécessaire, pour les transformer, sous l'influence de la chaleur, en eau et acide carbonique.

Quelle riche moisson de brillantes découvertes ! Malgré les invectives, ou plutôt à cause des invectives, qu'il est de mode aujourd'hui, surtout de l'autre côté du Rhin (1), de lancer contre la mémoire de Lavoisier, on ne saurait affirmer trop hautement que notre illustre compatriote est le véritable créateur de la chimie scientifique.

Mais est-ce Lavoisier qui réellement a découvert l'oxygène ?

A cette question agitée bien souvent, nous répondrons en reproduisant ici un article du journal anglais *La Nature*, dû à un compatriote de Priestley, à M. Rodwell, et dont nous emprunterons la traduction à la *Revue scientifique* (année 1882).

« Lavoisier a-t-il découvert l'oxygène quelques semaines ou quelques jours avant Priestley ? A la vérité, la question peut paraître de médiocre importance ; car la découverte de l'oxygène est peu de chose, lorsqu'on la compare à la révolution étonnante opérée en chimie par Lavoisier, à ces admirables expériences, à ces raisonnements si justes, à cette logique si pénétrante et si élégante qui lui permirent de renverser la théorie du *phlogistique*, admise par l'Europe entière. La découverte de l'oxygène pâlit et s'efface devant l'œuvre immense de Lavoisier. N'est-ce pas Lavoisier qui a donné la théorie de la combustion, de l'acidification, de la calcination, de la respiration ? N'est-ce pas lui qui a introduit dans la chimie les procédés exacts de mesure et les instruments de précision ?

« Mais l'une des plus grandes et des plus pures illustrations de la science doit-elle rester sous le coup d'une accusation de plagiat ? La réputation de Lavoisier doit-elle être ternie par le reproche d'avoir réclamé la priorité de la découverte de l'oxygène, alors qu'il savait avoir été précédé dans cette découverte par Priestley ? Voilà ce qu'il est intéressant de savoir.

« Cette étude n'a qu'un but : venger d'un tel affront la mémoire de Lavoisier. Elle ne saurait avoir la prétention d'ajouter quelque chose à la gloire du fondateur de la chimie moderne.

« Examinons d'abord la valeur des accusations. Un Anglais, M. Thomson, dans son *Histoire de la chimie* (2) (t. II, p. 19), écrit :

« Lavoisier réclame la priorité de la découverte de l'oxygène. Mais cette re-
« vendication ne mérite aucun crédit, car le docteur Priestley nous dit qu'il pré-
« para ce gaz dans la maison même de M. Lavoisier à Paris, et qu'il lui fit con-
« naître le moyen de l'obtenir, dès l'année 1774, c'est-à-dire bien longtemps avant
« la date assignée par Lavoisier à sa prétendue découverte. »

Et plus loin, page 106.

« Dans tout cet ouvrage, le nom de Priestley n'est pas mentionné. On ne trouve
« pas un mot pour rappeler que le savant anglais avait obtenu l'oxygène en chauf-
« fant au rouge la chaux mercurielle. Bien loin de là, l'intention évidente de l'au-

(1) Voir *Revue scientifique*, année 1872, un article du Papillon, intitulé : *Lavoisier et les chimistes allemands*.

(2) *History of chemistry*, 2e édition, 1830.

« teur est de faire croire à ses lecteurs qu'il est l'inventeur du gaz oxygène. Car, « après avoir décrit les moyens qu'il employa pour obtenir l'oxygène, il ajoute « qu'il ne restait plus qu'à en déterminer la nature. Je découvris, dit-il alors, avec « grand étonnement que ce gaz ne pouvait pas se combiner avec l'eau. Pourquoi « cette surprise devant un phénomène déjà connu ? pourquoi ce silence sur le nom « de Priestley ? On ne peut en donner d'autres explications que celle-ci : Lavoisier « voulait s'attribuer la découverte de l'oxygène et savait cependant que cette dé- « couverte avait été faite déjà par un autre. »

« Si M. Thomson eût mieux connu le caractère de Lavoisier, son attitude vis-à-vis de ses contemporains et de ses prédécesseurs, il n'eût jamais osé émettre une semblable assertion.

« M. le professeur Huxley, dans un discours sur Priestley, prononcé à Birmingham en 1874, accuse aussi Lavoisier d'indélicatesse.

« Bien que Lavoisier ait certainement très mal traité Priestley et qu'il ait pré- « tendu avoir découvert l'air déphlogistiqué ou oxygène, ainsi qu'il le nomme, « nous devons lui pardonner en réfléchissant combien étaient différentes « les idées que le grand chimiste français attachait au corps découvert par « Priestley. »

« Reprenons les arguments de M. Thomson : « L'année 1774, dit-il, est bien antérieure à la date désignée par Lavoisier à sa prétendue découverte. »

« Or Lavoisier, dans son *Traité élémentaire de chimie* (1789), dit en parlant de l'oxygène :

« Cet air que nous avons découvert presque en même temps, M. Priestley, M. « Schéele et moi, a été nommé par le premier *air déphlogistiqué*; par le second, *air* « *empyréal*. Je lui avais d'abord donné le nom d'*air éminemment respirable*, depuis « on y a substitué celui d'*air vital*. »

« Evidemment, ce *presque en même temps* est une expression très vague.

« Le traité de Schéele : *Chemische Abhandlungen von der Luft und Feuer*, a été publié à Upsal en 1777. Schéele ne découvrit pas l'oxygène avant 1775. Lavoisier s'exprime en termes très généraux, lorsqu'il dit que l'oxygène a été découvert presque en même temps par Priestley, Schéele et lui-même. Il semble tout au moins identifier la date de ses découvertes avec celles de Scheele, et l'on admet universellement que Schéele a obtenu le gaz oxygène après Priestley. Cette expression générale est la seule revendication de la découverte que l'on puisse trouver dans les écrits de Lavoisier.

« Et maintenant quels sont les arguments à présenter pour la défense de Lavoisier ?

« Une année avant sa mort (en 1792), (1) Lavoisier écrivait la note suivante, intitulée *Détails historiques sur la cause de l'augmentation de poids qu'acquièrent les substances métalliques lorsqu'on les chauffe pendant leur exposition à l'air* (*Œuvres de Lavoisier*, édition définitive, 1862, t. II, p. 103) (2).

« Tel était l'état des connaissances, lorsqu'une suite d'expériences, entreprises « en 1772, sur les différentes espèces d'air ou de gaz qui se dégagent dans les

(1) C'est le 22 floréal (11 mai 1794), et non en 1702 comme le dit Redwell, que fut exécuté Lavoisier.

(2) *Œuvres de Lavoisier*, édition en 4 vol. 1864, t. Ier, p. 38.

« effervescences et dans un grand nombre d'opérations chimiques, me firent con-
« naître d'une manière démonstrative quelle était la cause de l'augmentation de
« poids qu'acquièrent les métaux lorsqu'on les expose à l'action du feu. J'igno-
« rais alors ce que Jean Rey avait écrit en 1630 ; et, quand je l'aurais connu, je
« n'aurais pu regarder son opinion à cet égard que comme une assertion vague,
« propre à faire honneur au génie de l'auteur, mais qui ne dispensait pas les chi-
« mistes de constater la vérité de son opinion par des expériences. J'étais jeune ;
« j'étais nouvellement entré dans la carrière des sciences ; j'étais avide de gloire,
« et je crus devoir prendre quelques précautions pour m'assurer la propriété de
« ma découverte. Il y avait, à cette époque, une correspondance habituelle entre
« les savants de France et ceux d'Angleterre ; il régnait, entre les deux nations,
« une sorte de rivalité qui donnait de l'importance aux expériences nouvelles, et
« qui portait quelquefois les écrivains de l'une ou l'autre nation à les contester à
« leur véritable auteur. Je crus donc devoir déposer, le 1er novembre 1772, l'écrit
« suivant, cacheté, entre les mains du secrétaire de l'Académie. Ce dépôt a été
« ouvert à la séance du 5 mai suivant, et mention en a été faite en tête de l'écrit.
« Il était conçu en ces termes :

« Il y a environ huit jours que j'ai découvert que le soufre en brûlant, loin
« de perdre de son poids, en acquérait au contraire, c'est-à-dire que d'une livre
« de soufre on pouvait retirer beaucoup plus d'une livre d'acide *vitriolique*,
« abstraction faite de l'humidité de l'air ; il en est de même du phosphore : cette
« augmentation de poids vient d'une quantité prodigieuse d'air qui se fixe pen-
« dant la combustion et se combine avec les vapeurs.

« Cette découverte que j'ai constatée par des expériences que je regarde comme
« décisives, m'a fait penser que ce qui s'observait dans les combustions du sou-
« fre et du phosphore pouvait bien avoir lieu à l'égard de tous les corps qui
« acquièrent du poids par la combustion et la *calcination*. Je me suis persuadé
« que l'augmentation de poids des *chaux* métalliques tenait à la même cause.
« L'expérience a complètement confirmé mes conjectures ; j'ai fait la réduction
« de la *litharge* dans des vaisseaux fermés, avec l'appareil de Hales, et j'ai ob-
« servé qu'il se dégageait, au moment du passage de la *chaux* en métal, une
« quantité considérable d'air, et que cet air formait un volume mille fois plus
« grand que la quantité de *litharge* employée. Cette découverte me paraissant
« une des plus intéressantes de celles qui aient été faites depuis Stahl, j'ai cru
« devoir m'en assurer la propriété, en faisant le présent dépôt entre les mains
« du secrétaire de l'Académie, pour demeurer secret jusqu'au moment où je pu-
« blierai mes expériences.

« A Paris, ce 1er novembre 1772. — Signé : Lavoisier. »

« En rapprochant cette première notice de celle que j'avais déposée à l'Acadé-
« mie, le 20 novembre précédent, sur la combustion du phosphore ; du mémoire
« que j'ai lu à l'Académie, à sa séance publique de Pâques 1773 ; enfin, de ceux
« que j'ai successivement publiés, il est aisé de voir que j'avais conçu, dès 1772,
« tout l'ensemble du système que j'ai publié depuis sur la combustion.

« Cette théorie à laquelle j'ai donné de nombreux développements, en 1777,
« et que j'ai portée, presque dès cette époque, à l'état où elle est aujourd'hui, n'a

« commencé à être enseignée par Fourcroy que dans l'hiver de 1786 à 1787; elle « n'a été adoptée par Guyton-Morveau qu'à une époque postérieure ; enfin, en « 1785, Berthollet écrivait encore dans le système du phlogistique. Cette théorie « n'est donc pas, comme je l'entends dire, la théorie des chimistes français : elle « est la *mienne*, et c'est une propriété que je réclame auprès de mes contemporains « et de la postérité. D'autres, sans doute, y ont ajouté de nouveaux degrés de « perfection ; mais on ne pourra me contester, j'espère, toute la théorie de l'oxy- « dation et de la combustion. »

« Au commencement de 1774, Lavoisier publia ses expériences dans ses *Opuscules physiques et chimiques* (1), qui prouvaient que le plomb et la potée d'étain chauffés en vases clos augmentent de poids et amènent une diminution dans le volume de l'air. « J'ai cru pouvoir conclure de ces expériences, écrit-il, qu'une « portion de l'air lui-même ou d'une matière quelconque contenue dans l'air, et « qui y existe dans un état d'élasticité, se combinait avec les métaux pendant leur « calcination, et que c'était à cette cause qu'était due l'augmentution de poids des « chaux métalliques. » Plus tard, dans le courant de l'année, il lut devant l'Académie, à la séance publique de la Saint-Martin, 1774, un mémoire *Sur la calcination de l'étain en vase clos*, qui démontrait que l'étain calciné en vase hermétiquement clos absorbe un volume d'air égal en poids à celui de l'air qui pénètre dans la cornue lorsqu'on la débouche pour laisser rentrer l'air. Il conclut en établissant qu'une partie seulement de l'air peut se combiner avec les métaux ou servir à la respiration ; que l'air n'est donc pas un corps simple, comme on l'a cru généralement, mais un composé de plusieurs substances ; et il ajoute que ses expériences sur la calcination du mercure et la revivification de la *chaux* le confirment dans cette opinion.

« Devant l'Académie, à la rentrée publique de Pâques, 1775, Lavoisier lut un mémoire : *Sur la nature du principe qui se combine avec les métaux pendant leur calcination et qui en augmente le poids*. Dans une note, il nous informe que les premières expériences qu'il a décrites dans son mémoire, ont été faites un an auparavant, tandis que celles qui sont relatives au mercure *précipité per se* « ont d'abord été tentées au verre ardent dans le mois de novembre 1774. » Il chauffa de la *chaux* de mercure avec du carbone, et remarqua que l'air soluble dans l'eau avait disparu, tandis qu'après l'avoir chauffée seule, il observa *avec beaucoup de surprise* qu'il se produisait un gaz insoluble dans l'eau, très combustible, servant à la calcination des métaux, ne précipitant pas l'eau de chaux et n'étant pas absorbé par les alcalis.

« Le 1er août 1774, Priestley obtient un gaz qu'il extrait du mercure *précipité per se*, et le trouvant insoluble dans l'eau et très combustible, il en conclut que le mercure pendant la calcination avait absorbé des particules nitreuses de l'air. Il ne découvrit la véritable nature du gaz qu'en mars 1775. En octobre 1774, il

(1) Notons que l'ouvrage de Lavoisier, s'il n'a paru qu'en 1774, était certainement rédigé en entier en novembre 1773, puisque, le 7 décembre 1773, Trudaine, Macquer, Le Roy et Cadet, commissaires de l'Académie des sciences, lisaient leur rapport sur ce livre (*Œuvres de Lavoisier*, t. Ier, p. 664.)

se rendit à Paris et signala à Lavoisier, Le Roy, et à d'autres encore, la découverte d'un gaz tiré du mercure précipité *per se*. Il est probable qu'il n'en connaissait pas encore les propriétés, Lavoisier dit qu'il observa avec beaucoup de surprise que le gaz n'était pas absorbé par l'eau.

« Il s'attendait à obtenir avec la chaux de mercure chauffée seule un gaz identique à celui qui se dégage de la combustion du charbon, et il fut étonné de le trouver différent. Il énumère les propriétés de ce nouveau gaz tel que nous le connaisons aujourd'hui. Il en opère la combustion avec une chandelle, avec le charbon, avec le phosphore. Il l'appelle *air éminemment respirable et air pur*.

« Lavoisier cite Priestley et Schéele à chaque instant lorsqu'il s'agit de l'oxygène. Il parle à plusieurs reprises de cet air que M. Priestley appelle *déphlogistiqué*, M. Scheéle *empyréal* « et qu'il nomme *éminemment respirable*. » Mais il ne nous est pas possible de trouver dans ses œuvres une revendication de cette découverte, sauf la phrase dans laquelle il dit qu'elle a été faite « presque en même temps par Priestley, Schéele et lui » (1).

Dans le mémoire suivant, *Sur l'existence de l'air dans l'acide nitreux* (lu le 20 avril 1778), il dit :

« Je commencerai, avant d'entrer en matière, par prévenir le public qu'une « partie des expériences contenues dans ce mémoire ne m'appartiennent pas en « propre ; peut-être même rigoureusement parlant, n'en est-il aucune dont M. « Priestley ne puisse réclamer la première idée :

Et plus loin :

« Je terminerai ce mémoire comme je l'ai commencé, en rendant hommage « à M. Priestley de la plus grande partie de ce qu'il peut contenir d'intéressant. »

« Enfin en traitant de l'ammoniaque, de l'acide sulfureux, et d'autres gaz, il écrit :

« Ces expériences dont je vais rendre compte appartiennent presque toutes « au docteur Priestley ; je n'ai d'autre mérite que de les avoir répétées avec « soin, et surtout de les avoir rangées dans un ordre propre à présenter des con- « séquences. »

« Il résulte bien de tout cela, ce nous semble, que Lavoisier fut toujours le premier à rendre justice à Priestley.

« En admettant même que Priestley ait obtenu l'oxygène avant Lavoisier, ce

(1) Nous ajouterons aux notes de M. Rodwel une autre citation (*Œuvres de Lavoisier*, t. Ier, p. 512) :

« Il ne me reste plus qu'à rendre compte de la suite nombreuse d'expériences communiquées l'année dernière par M. Priestley. Ce travail peut être regardé comme le plus pénible (*sic*) et le plus intéressant qui ait paru, depuis M. Hales, sur la fixation et le dégagement de l'air. Aucun des ouvrages modernes ne m'a paru plus propre à faire sentir combien la physique et la chimie offrent encore de nouvelles routes à parcourir...

« Ces expériences de M. Priestley ont été publiées en anglais à la fin de l'année 1774 ; il y avait déjà du temps que je m'occupais du même objet, et j'avais annoncé, dans un dépôt fait à l'Académie des sciences, le 1er novembre 1772, qu'il se dégageait une énorme quantité d'air des réductions métalliques. »

Ainsi on voit que Lavoisier ne réclame pas la priorité, mais seulement la simultanéité de ces expériences.

qui n'est pas prouvé, celui-ci aurait toujours le mérite d'en avoir indiqué les principales propriétés, alors que Priestley se bornait à en faire un gaz contenant des particules nitreuses.

« Jusqu'au 1er mars 1775, écrit Priestley, j'avais si peu l'idée que le gaz qui « se dégage de la calcination du mercure était sain, qu'il ne me vînt pas à l'esprit « de le respirer comme le gaz nitreux. »

« En parlant d'une expérience faite en mars 1775, il dit encore :

« Cela me confirma dans l'idée que l'air extrait du mercure calciné était au « moins aussi bon que l'air atmosphérique, mais je ne pensai pas qu'il pût être « meilleur. »

« A cette époque, Lavoisier avait établi les principales propriétés du nouveau gaz. Il avait remarqué avec beaucoup d'étonnement, non pas qu'on obtient un gaz en chauffant de la chaux mercurielle, mais que ce gaz est différent de l'air atmosphérique (1).

« Examinons enfin les critiques que M. Thomson adresse aux *Opuscules physiques et chimiques :*

« Rien dans ces essais, écrit-il, n'indique que l'auteur ait le plus petit soupçon « du fait que l'air est un mélange de deux fluides distincts dont un seul joue un « rôle dans la combustion et la calcination. Cependant Schéele l'avait établi dans « ses propres expériences, et Priestley avait déjà découvert l'existence et les pro- « priétés particulières du gaz oxygène. Toutefois il est évident que Lavoisier était « sur la voie de ces découvertes, et si Schéele et Priestley n'avaient pas été assez « heureux pour découvrir le gaz oxygène, il est extrêmement probable qu'il eût « fait lui-même cette découverte. »

« Les *Opuscules* ont été publiés au commencement de 1774, et nous avons maintes preuves qu'à cette époque Lavoisier faisait plus que soupçonner dans la composition de l'air un mélange de deux fluides, dont l'un joue un rôle dans la combinaison et la calcination (2).

« Bien plus, à cette époque, Schéele ne l'avait pas déduit de ses expériences, et Priestley n'avait pas davantage découvert l'existence et les principales propriétés de l'oxygène.

« Il resterait un dernier point à éclaircir. Nous ne ferons que l'indiquer : aussi bien la preuve est-elle faite sans qu'il soit besoin de le discuter.

« Sur quelle autorité M. Thomson se fonde-t-il pour affirmer ceci : Priestley nous dit avoir préparé l'oxygène chez Lavoisier, à Paris, et lui avoir indiqué le moyen de le préparer, en 1774 » ?

(1) Et qu'il existe dans l'air atmosphérique. Voilà ce que Priestley n'a pas vu, même s'il a eu le premier le mérite de chauffer de l'oxyde de mercure et de recueillir le gaz qui s'en dégage. *(Réd.)*

(2) Le passage suivant est on ne peut plus explicite à cet égard (*Œuvres*, t. I, p. 620).

« Tout l'air que nous respirons n'est pas propre à se fixer pour entrer dans la combinaison des chaux métalliques ; mais il existe dans l'atmosphère un fluide élastique particulier qui se trouve mêlé avec l'air, et c'est au moment où la quantité de ce fluide contenu sous la cloche est épuisée que la calcination ne peut plus avoir lieu. »

On ne trouve rien de semblable dans les *Œuvres* de Priestley.

(Réd.)

« Dans une édition des *Œuvres* de Priestley (3 vol. in-8), *Abrégé et résumé des 6 volumes de la première édition, avec notes et additions* (Birmingham, Thomas Pearson, 1790), Priestley, après avoir mentionné son séjour à Paris en octobre 1774, ajoute : « J'exprimai à plusieurs reprises l'étonnement que me causait le gaz « que j'avais obtenu par cette préparation à M. Lavoisier, à M. Le Roy et à plu- « sieurs philosophes avec lesquels j'eus l'honneur d'être en relations pendant « mon séjour à Paris (p. 109).

« ... Je n'ai jamais fait mystère de mes observations, aussi ai-je parlé de cette « expérience et aussi de celle du *mercure calciné* et du précipité rouge à tous les « savants de ma connaissance. Je n'avais pas, à cette époque, la moindre idée « des faits remarquables qui devaient en découler. »

« En admettant même que Priestley eût préparé devant Lavoisier le gaz qu'il obtenait avec le mercure calciné, il n'en ressort pas moins en toute évidence qu'il n'avait pas, en octobre 1774, la moindre idée de la nature réelle de ce gaz. Cinq mois après, il soupçonnait si peu que l'air obtenu par le mercure calciné était sain qu'il ne songeait même pas à le respirer, comme il faisait pour le gaz nitreux, et, le 8 mars 1775, il n'avait pas encore tiré cette conclusion que le nouveau gaz était autre chose que l'air ordinaire.

« A qui convient-il d'attribuer le mérite d'une découverte ?

« Est-ce au préparateur qui obtient un nouveau corps, comme par hasard, et sans se douter que ce produit possède des propriétés particulières ? A ce compte, Eck de Sulzbach a découvert l'oxygène en 1489, et Boyle, en 1672, a découvert l'hydrogène ; il en a même indiqué le caractère inflammable. Est-ce, au contraire, au savant qui en définit la nature réelle et les propriétés ? Alors nous dirons, sans hésiter, que l'oxygène a été découvert par Lavoisier (1).

« Quelle que soit la réponse à cette question, la mémoire de Lavoisier est au-dessus de tout reproche d'indélicatesse. C'était le plus généreux des hommes. La noblesse de son caractère apparaît dans tous ses actes. Il était incapable de bassesse.

« Et puis, est-il possible de comparer le travail de Priestley à l'œuvre de Lavoisier ?

« L'élégance des méthodes, l'admirable netteté de langage de ce dernier font un étrange contraste avec les manipulations maladroites et l'ennuyeux jargon du premier. Qu'on en juge :

« Avec une once de minium chauffé dans un canon de fusil, j'obtins environ « une once d'air, qui était plus impur que l'air ordinaire, effet que j'attribuai au

(1) Dans le mémoire cité plus haut (Pâques, 1775), Lavoisier dit que le mercure précipité *per se* dégage un air, qui ne se combine pas à l'eau, qui ne précipite pas l'eau de chaux, qui ne s'unit pas avec les alcalis, qui peut servir de nouveau à la calcination des métaux, qui entretient la respiration et la flamme, alors que le charbon, le phosphore et les corps combustibles s'y consomment avec une étonnante rapidité ; donc le principe qui se combine avec les métaux pendant leur calcination et qui en augmente le poids n'est que la portion la plus pure de l'air qui nous environne.

La connaissance de toutes ces propriétés, voilà ce qui constitue la découverte de l'oxygène. *(Réd.)*

« phlogiston qui s'était échappé du fer. La production de l'air, dans ce cas, était « très lente. »

« Puis il fit chauffer sans méthode ni raison, ainsi que Hales l'avait fait avant lui, de la fleur de zinc, de la craie, de la chaux vive, de la chaux éteinte, de la terre de pipe, du verre, du talc de Moscovie, et autres substances du même genre comprenant tous les genres de terre et différant essentiellement les unes des autres dans leurs propriétés chimiques ; tout cela pour arriver à obtenir de l'air phlogistiqué. Quel fatras !

« Un siècle auparavant, Jean Mayow avait écrit dans un style plus scientifique :

« *Si ad flammæ naturam serio attendamus et nobiscum cogitemus, qualem demum mutationem particulæ igneæ subeunt, dum eædem accenduntur : nihil aliud certe concipere possumus quam particularum igniarum accensionem in motu earum pernicissimo consistere. Quidni ergo arbitremur, particulas salinas ad ignem constandum præcipue idoneas esse ? Quæ cum maxime solidæ, subtiles, agilesque sint, motui velocissimo, igneoque obeundo multo aptiores esse videntur, quam particulæ sulphureæ, crassiores mollissimæque.*

« Dans Priestley, on croit lire un auteur du XVIIe siècle ; avec Lavoisier, on se croirait en présence d'un auteur du XIXe.

« Comparez la citation où il est question du « phlogiston qui s'échappe du fer » avec le passage suivant des œuvres de Lavoisier :

« Étant donné un sel dont la composition est inconnue, j'en mets une quantité « connue dans une cornue ; j'ajoute de l'acide vitriolique et je distille. J'obtiens « dans le récipient de l'acide nitreux, et je trouve dans la cornue du tartre vi- « triolé. J'en conclus que le sel est du nitre. Pour faire ce raisonnement, j'ai dû « supposer que le poids des matières employées était le même avant comme « après l'opération, et que cette opération n'a donné lieu qu'à un changement.

« J'ai donc fait mentalement une équation, dans laquelle les matières existant « avant l'opération formaient le premier membre, et celles obtenues après l'opé- « ration formaient le second, et c'est réellement par la résolution de cette équa- « tion que je suis parvenu au résultat. Ainsi, dans l'exemple cité, l'acide du sel « que je me proposais d'examiner était une inconnue que je pouvais appeler x. « Sa base m'était également inconnue, et je pouvais l'appeler y ; et puisque « la quantité de matière a dû être la même avant et après l'opération, j'ai pu « dire :

$$x + y + \text{acide vitriolique} = \text{acide nitreux} + \text{tartre vitriolé}$$
$$= \text{acide nitreux} + \text{acide vitriolique} + \text{alcali fixe :}$$

« d'où je conclus que

$$x = \text{acide nitreux}, \; y = \text{acide fixe},$$

« et que le sel en question est du nitre. »

« Il n'y a pas, dans tous les arrêts scientifiques de Priestley, une seule page qui soit traitée aussi magistralement que celle-ci.

« Priestley ignorait les brillantes conclusions de Lavoisier. Jusqu'à sa mort, il

défendit la théorie du *phlogiston*. Il niait la décomposition de l'eau. Il travaillait sans méthode et sans ordre, et raisonnait sur des faits qui auraient dû être vérifiés. Ses conclusions sont souvent fausses ou légères (1). Son œuvre peut être comparée à l'ὁμοιομερεῖαι d'Anaxagore, chaos dont Lavoisier était le Νοῦς, l'intelligence qui met tout en ordre et à sa place.

« M. Würtz l'a dit avec raison :

« La chimie est une science française. Elle fut constituée par Lavoisier, d'immortelle mémoire. »

Nous n'ajouterons qu'un mot à ce magnifique éloge. On a accusé quelquefois Lavoisier, mais bien à tort, d'avoir voulu s'approprier le bien d'autrui. Pour détruire ces calomnies, il suffit de rappeler de nouveau ce qu'il dit au commencement de deux de ses mémoires. Dans l'un (*sur les fluides aériformes*), on lit : « Les expériences dont je vais rendre compte appartiennent presque toutes au docteur Priestley ; je n'ai d'autre mérite que de les avoir répétées avec soin, et surtout de les avoir rangées dans un ordre propre à présenter des conséquences ». Dans l'autre (*sur l'existence de l'air dans l'acide nitreux*), on trouve cette avertissement caractéristique. « Je commencerai, avant d'entrer en matière, par prévenir le public qu'une partie des expériences contenues dans ce mémoire ne m'appartiennent point en propre ; peut-être même, rigoureusement parlant, n'en est-il aucune dont M. Priestley ne puisse réclamer la première idée ; mais comme les faits nous ont conduits à des conséquences diamétralement opposées, j'espère que si l'on me reproche d'avoir emprunté des preuves des ouvrages de ce célèbre physicien, on ne me contestera pas au moins la propriété des conséquences ». En effet, le grand mérite de Lavoisier est précisément de tirer les conséquences des faits qu'il découvre ou de ceux qui ont été trouvés par les autres, mais qui sont restés le plus souvent stériles entre leurs mains. Et, comme est obligé de l'avouer M. Volhard lui-même, dans sa diatribe contre le grand chimiste français : « C'est surtout quand il faut débrouiller le chaos des expériences de Priestley que le génie de Lavoisier brille du plus vif éclat »,

L'*air déphlogistiqué* de Priestley, l'*air de feu* de Schéele, fut nommé par Lavoisier, d'abord *air vital*, puis *oxygine* ; ce dernier nom, après la création de la nomenclature chimique, fut changé en celui d'*oxygène* (ὀξὺς acide et γεννάω, j'engendre), parce que Lavoisier croyait qu'il entrait dans la composition de tous les acides.

OZONE

On avait déjà remarqué depuis longtemps l'odeur particulière qui se répand autour des machines électriques en activité, ainsi que dans les endroits où

(1) Ce n'est pas à dire qu'il n'ait été un grand expérimentateur.

vient de tomber la foudre. Van Marum, vers 1783, ayant eu l'idée de faire passer une série d'étincelles électriques à travers un tube scellé contenant de l'oxygène, remarqua, après l'expérience, que le gaz exhalait l'odeur dont nous venons de parler, et, qu'en outre, il avait acquis la propriété de se combiner rapidement avec le mercure.

Cette expérience était oubliée, lorsque Schönbein, en 1840, trouva que l'oxygène provenant de la décomposition de l'eau par l'électrolyse possède une odeur particulière, et qu'il oxyde à la température ordinaire le mercure et beaucoup d'autres substances. Il lui donna le nom d'ozone (de ὀζω, je sens). Il reconnut aussi que ce gaz existe en petite quantité dans l'air ou l'oxygène à travers lequel des décharges électriques ont eu lieu, et dans l'air au sein duquel du phosphore humide a subi une oxydation lente. Schönbein crut d'abord que l'ozone était un nouveau corps simple qui entrait dans la constitution de l'azote, ce dernier gaz devant être alors considéré comme un corps composé.

Mais, en 1845, Marignac et De la Rive firent une série d'expériences des plus exactes pour déterminer la nature de l'ozone. Ils trouvèrent, entre autres choses, que l'argent humide, mis en contact avec de l'ozone, se transformait en oxyde d'argent, et l'iodure de potassium, dans les mêmes circonstances, en iodate de potasse ; ils en conclurent que la matière de l'ozone est identique à l'oxygène. Schönbein donna une autre interprétation à ces résultats, et prétendit que l'ozone est constitué par de l'oxygène uni aux éléments de l'eau, ou, en d'autres termes, que c'est un peroxyde d'hydrogène. Cette opinion fut partagée par plusieurs chimistes, entre autres par Williamson, Ozann et Baumert.

Pendant longtemps l'expérience parut incapable de décider entre les deux opinions ; en effet, les observateurs engagés dans ces recherches arrivaient presque alternativement à des conclusions opposées. Cette difficulté de découvrir la nature véritable de l'ozone, de s'assurer si c'est une forme particulière de l'oxygène ou un peroxyde d'hydrogène, dépendait de la très petite quantité d'ozone que l'on pouvait obtenir à cette époque, où les procédés d'électrisation et d'électrolyse étaient peu perfectionnés.

En 1853, MM. Frémy et Becquerel démontrèrent qu'on pouvait entièrement transformer en ozone un volume donné d'oxygène préparé par une méthode quelconque. A cet effet, ils introduisirent dans des tubes en verre remplis d'oxygène une dissolution d'iodure de potassium, les scellèrent à la lampe et firent passer, pendant plusieurs jours, une série d'intincelles électriques à travers le gaz, au moyen de deux fils de platine soudés dans les parois des tubes ; ils arrêtèrent l'expérience lorsque l'étincelle, qui tout d'abord était brillante, fut devenue presque invisible. En cassant alors la pointe des tubes sous l'eau, ils virent ce liquide se précipiter dans l'intérieur et les remplir entièrement. Cette expérience prouva donc que tout l'oxygène était devenu absorbable à froid par l'iodure de potassium, c'est-à-dire qu'il s'était transformé entièrement en ozone.

En 1863, M. Soret démontra que, si on prend toutes les précautions voulues, l'ozone ne renferme aucune trace d'eau ou d'autre composé hydrogéné. A partir de cette époque, Schönbein abandonna l'idée que l'hydrogène était un des élé-

ments de l'ozone et admit, avec Marignac et De la Rive, que la matière de l'ozone est identique à celle de l'oxygène, mais cependant en faisant une distinction très nette entre ses propres vues et celles de ces deux savants. Ceux-ci ne considéraient pas le changement de nature, qui se produit dans de l'oxygène soumis à des décharges électriques, comme due à la formation en petite quantité d'une nouvelle substance dans la masse de l'oxygène, mais plutôt à l'acquisition par la masse entière de l'oxygène d'un état électrique particulier.

MM. Andrews et Tait présentèrent en commun, en 1860, à la Société Royale de Londres, une communication sur les propriétés volumétriques de l'ozone. L'objet de leurs recherches était de s'assurer si, quand une certaine quantité d'oxygène est transformée en ozone, il y a changement de volume, et, dans l'affirmative, quel est ce changement de volume. Ils introduisirent de l'oxygène parfaitement sec et pur, dans un tube en verre droit et muni d'un indicateur de pression, et firent ensuite passer continuellement pendant quelque temps une décharge électrique silencieuse. Ils observèrent alors que le gaz contenu dans le tube en verre subissait une contraction notable de volume. Cette contraction commença d'abord rapidement, se ralentit ensuite, jusqu'à ce qu'elle eut atteint une limite qui, dans leurs expériences, fut estimée à un douzième du volume primitif du gaz. Après chaque expérience, ils avaient soin de déterminer la quantité d'ozone produite. Il résulte donc des observations de ces deux savants, que la transformation de l'oxygène en ozone est accompagnée d'une contraction de volume. Ils obtinrent aussi le résultat réciproque, et virent que l'oxygène ozonisé, chauffé pendant un temps très court de 270 à 300°, revenait à son volume primitif; en examinant le gaz qui était dans leur tube, après avoir été soumis à l'action de la chaleur, ils ne trouvèrent plus trace d'ozone. Par conséquent la conversion de l'ozone en oxygène est accompagnée d'une augmentation de volume. On peut donc déduire de leurs expériences que l'ozone n'est que de l'oxygène sous une forme plus dense.

Pour déterminer la quantité d'ozone produite dans leurs expériences, MM. Andrews et Tait opéraient de la manière suivante : une petite boule en verre très mince, contenant une dissolution d'iodure de potassium, était introduite dans le tube qui devait renfermer l'oxygène, avant qu'il fut rempli de gaz. Après avoir soumis celui-ci plus ou moins longtemps à l'électrisation, ils rompaient l'ampoule au moyen d'un choc, puis dosaient ensuite la quantité d'iode mis en liberté. Ils trouvèrent constamment ainsi que cette quantité d'iode était l'équivalent exact du poids de l'oxygène dont le volume était égal à la contraction éprouvée par le gaz primitif pendant l'électrisation ; de sorte que, si pendant l'électrisation, il y avait eu un, deux ou trois centimètres cubes de contraction, la quantité d'iode mise en liberté était chimiquement équivalente au poids d'un, deux ou trois centimètres cubes d'oxygène. Par conséquent déterminé par l'iode, le titre du gaz ozonisé fait connaître la contraction du gaz primitif effectuée par l'électrisation ou la dilatation corrélative du gaz électrisé effectuée par son exposition à la chaleur.

MM. Andrews et Tait trouvèrent, en outre, que l'absorption par le réactif de ce poids d'oxygène du gaz contracté n'était accompagnée par aucune contrac-

tion, par aucun changement de volume ; ou en d'autres termes, que la quantité d'oxygène qui agissait sur la solution d'iodure de potassium ne paraissait occuper aucune partie du volume du gaz contracté, sa suppression au moyen du réactif du gaz contracté ne produisant aucun changement de volume. M. Odling donna alors de ce fait l'explication suivante : « Etant prouvé que l'ozone est un état condensé de l'oxygène, il est clair qu'un volume d'ozone contiendra un plus grand poids de la matière de l'oxygène que celui qui est contenu dans le même volume d'oxygène ordinaire. Et comme dans l'action de l'ozone sur l'iodure de potassium, le volume du gaz réagissant ne subit aucune altération, il est évident que l'oxydation effectuée doit l'être seulement par autant de la matière de l'oxygène contenue dans l'ozone qu'il y en a en excès sur la matière de l'oxygène contenue dans le même volume d'oxygène ordinaire. »

En 1865-66, M. Soret, au moyen d'expériences ingénieuses, vint confirmer cette idée, que l'ozone n'est que de l'oxygène condensé. Certaines essences, notamment celles de térébenthine et de cannelle, mises en présence de l'oxygène ozonisé, absorbent l'ozone; mais on constate en même temps une diminution dans le volume du gaz restant, ce qui n'a pas lieu avec l'iodure de potassium ; on peut donc admettre que ces essences absorbent l'ozone en nature, sans le décomposer.

Si l'on fait passer de l'oxygène ozonisé dans deux ballons placés sur l'eau, et, après avoir mesuré le volume du gaz introduit dans chacun d'eux, si on absorbe l'ozone contenu dans le premier au moyen de l'essence de térébenthine, tandis qu'on détruit l'ozone du second ballon par la chaleur, on a, d'une part la diminution de volume déterminée par l'essence, c'est-à-dire la quantité d'ozone contenue dans le gaz, et d'autre part, l'augmentation de volume résultant de la destruction par la chaleur de cette même quantité d'ozone.

M. Soret a trouvé par ce procédé que l'augmentation de volume dans le second ballon était la moitié du volume de l'ozone contenu dans le gaz dont il s'était servi dans ces expériences. Par conséquent, la densité de l'ozone serait une fois et demie celle de l'oxygène, c'est-à-dire égale à 1,658. Si l'on considère la molécule de l'oxygène comme formée de 2 atomes 00, la molécule d'ozone serait formée de 3 atomes 00,0.

M. Soret a imaginé une seconde méthode pour vérifier cette densité théorique.

Graham a montré que lorsque deux gaz à la même pression sont séparés par une cloison percée d'une petite ouverture, la vitesse de diffusion de ces fluides au travers de cette ouverture est en raison inverse de la racine carrée de leur densité.

M. Soret, partant de ce principe, met en présence deux gaz : l'un, de l'oxygène pur; l'autre, constitué, tantôt par un mélange d'oxygène et d'ozone, tantôt d'oxygène et de chlore, tantôt d'oxygène et d'acide carbonique, les derniers gaz, chlore et acide carbonique, se trouvant dans le mélange dans des proportions analogues à celle que l'on trouve pour l'ozone dans l'oxygène ozonisé, obtenu par différentes méthodes.

La densité de chlore est égale à 2,44, et celle de l'acide carbonique est de

1,529. M. Soret a trouvé ainsi que la vitesse de diffusion de l'ozone est notablement plus grande que celle du chlore, et très voisine de celle de l'acide carbonique, mais un peu plus faible.

Il en a conclu que la densité de l'ozone est notablement inférieure à celle du chlore, voisine de celle de l'acide carbonique, et un peu plus grande. Le nombre 1,658, adopté d'après les expériences précédentes, s'accorde donc bien aussi avec ces dernières.

Par suite, l'ozone doit être considéré comme de l'oxygène condensé.

EAU.

Les anciens considéraient l'eau comme l'un des quatre éléments dont chacun des autres corps est composé. Thalès regardait l'eau comme le principe de toutes choses : l'eau étant la seule matière ou la semence de l'univers, c'est en se raréfiant ou en se condensant qu'elle produit tous les corps ; à son plus haut degré de dilatation, elle est le feu ; à son plus haut degré de condensation, la terre ; l'air tient le milieu entre ces deux extrêmes.

L'eau, suivant Hippocrate, est la substance qui nourrit et entretient la vie des plantes et des animaux.

Van Helmont, au commencement du XVIIe siècle, crut pouvoir conclure de ses expériences que l'eau était susceptible de se convertir en toutes les substances que contiennent les végétaux. « Je mis, dit-il, dans un vase d'argile deux cent livres de terre (végétale) séchée au four, et j'y plantai une tige de saule pesant cinq livres. Au bout de cinq ans, le saule, ayant pris de l'accroissement, pesait cent soixante-neuf livres et environ trois onces. Le vase n'avait jamais été arrosé qu'avec de l'eau de pluie ou de l'eau distillée, et toutes les fois qu'il était nécessaire. Le vase était large et enfoui dans la terre ; et, afin de le mettre à l'abri de la poussière, je le recouvris de lames de fer étamées, percées d'un grand nombre de trous..... Je n'ai point pesé les feuilles tombées pendant les quatre automnes précédents... Enfin, je fis de nouveau dessécher la terre que renfermait le vase, et je lui trouvai le même poids que primitivement, moins deux onces environ. Donc, l'eau seule a suffi pour donner naissance à cent soixante-quatre livres de bois, d'écorce et de racines ».

Boyle, ayant laissé pendant un an de l'eau pure dans un vase hermétiquement fermé, trouva au fond du vase des écailles terreuses, qu'il considéra comme provenant d'une portion de l'eau qui s'était changée en terre. Il remarqua que l'eau laisse, lorsqu'on la distille, une certaine quantité de terre ; ayant distillé jusqu'à deux cents fois la même eau dans un alambic en verre, il trouva au fond de l'appareil une terre blanche, insoluble, insipide ; il en conclut que l'eau peut se changer en terre par la distillation.

Vers la même époque, Borrichius, chimiste danois, reçut dans des vases en verre 900 livres d'eau de pluie, 100 livres d'eau de neige, 100 livres d'eau de grêle, et les fit évaporer ; il remarqua que, vers la fin de l'opération, elles devenaient roussâtres, et, qu'évaporées à siccité, elles laissaient une certaine quantité

de terre. Il soumit une même eau à un grand nombre de distillations successives, et prétendit, qu'en réitérant ces opérations, on pouvait la transformer totalement en une terre fixe et insipide.

Boerhaave répéta ces expériences. « J'ai pris, dit-il, de l'eau de pluie qui était tombée dans des vases bien nets, que j'avais placés sur l'observatoire de notre académie, de façon que la pluie qui tombait sur le toit ne pouvait y faire sauter aucune ordure ; j'ai mis une grande quantité de cette eau dans une ample cucurbite, exposée à un feu fort doux et placée dans un athanor, pour éviter toute fumée, et j'ai fait distiller cette eau dans un récipient bien net, jusqu'à entière siccité. Il est restée au fond du verre une tache blanche, mais prodigieusement mince et très petite par rapport à la quantité d'eau que j'avais employée. Cependant il s'était perdu beaucoup d'eau par cette distillation, quoique j'eusse luté fort exactement les jointures avec de la farine de lin, pétrie avec de l'eau. Ainsi je ne puis pas comprendre comment on a pu empêcher qu'avant la deux centième distillation, toute l'eau qu'on a employée, n'ait pas transpiré par les jointures du verre. J'ai remarqué de plus en réitérant ces distillations, que quand l'eau, résoute en vapeurs, passait dans le récipient, alors l'ambic, la partie vide de la cucurbite et tout le récipient, étaient remplis de l'air commun qui était dans le laboratoire, où je faisais mon expérience. Or, dans ces sortes d'endroits, l'air est toujours chargé d'une grande quantité de poussière excitée par le mouvement que le feu, les personnes qui entrent ou qui sortent, et le vent y produisent. Cette poussière s'attache aux verres qu'on met ordinairement dans quelque place élevée de ces laboratoires, et les couvre d'une croûte assez épaisse. En faisant bien attention à cela, j'ai enfin observé qu'à chaque distillation, cette croûte s'augmentait. Si donc l'on pousse ces distillations jusqu'à deux cents fois, en renvoyant toujours l'eau dans le même vase d'où elle était sortie, toute la poussière de l'air qui est dans les vases, où se fait l'opération, se réunira à quatre cents reprises différentes ». Ainsi Boerhaave suppose que la poussière qui flotte continuellement dans l'air peut se mêler avec l'eau pendant la distillation, et fournir la petite quantité de terre qu'on y trouve à la fin de l'opération.

Geoffroi (1738) distilla vingt fois de suite une même eau, et en retira constamment un sédiment terreux, quoiqu'il eût employé des cucurbites en verre neuves et bien nettes, avec le même chapiteau et le même récipient bien fermés avec de la vessie.

Margraff (1756) démontra que la terre qu'on trouve dans l'eau ne pouvait venir des corps flottants dans l'air, car il obtint la même terre non seulement en distillant l'eau dans une cornue en verre lutée hermétiquement avec son récipient, mais encore en agitant l'eau dans des vaisseaux fermés.

Le Roy (1767) soutint que les expériences de Borrichius, de Boyle, de Boerhaave et de Margraff ne prouvaient point la possibilité de la conversion de l'eau en terre ; il pense que toute eau contient une quantité de terre assez considérable, que cette terre est unie si intimement à l'eau qu'elle passe presque entièrement pendant la distillation, mais qu'il s'en sépare cependant toujours une petite quantité à chaque opération.

La question en était là, lorsque Lavoisier, en 1770, la reprit et s'efforça de la

résoudre par l'expérience. « Il fit bouillir, dit M. Grimaux, pendant plus de trois mois, nuit et jour, de l'eau dans un vase de verre qu'on appelait *pélican*, parce que la partie supérieure rétrécie se recourbait de manière à venir s'ouvrir dans la panse, ressemblant ainsi à l'image classique de l'oiseau de ce nom qui plonge son bec dans sa poitrine. La partie inférieure du pélican étant chauffée, l'eau s'élevait en vapeur qui, se condensant dans le haut du vase refroidi par l'air, refluait dans l'intérieur de l'appareil. Le poids du pélican ayant été déterminé rigoureusement avant l'opération, fut pris de nouveau après cent jours d'expérience : on constata qu'il avait diminué. D'autre part, l'eau ayant été évaporée, laissa un résidu terreux dont le poids représentait exactement la perte de poids subie par le vase de verre. Par conséquent, conclut Lavoisier, l'eau ne se change pas en terre, mais, par une ébullition prolongée, elle attaque le verre et en dissout une partie ; de là l'illusion des chimistes qui ont cru à la transmutation de l'eau en terre. Ce premier travail nous indique déjà la méthode qui le guidera dans la longue suite de ses travaux : l'emploi judicieux de la balance, par lequel il établit, pour ainsi dire, le *doit et avoir* de toute expérience, et qui deviendra le procédé rigoureux de la science moderne. La question du changement de l'eau en terre préoccupa également Schéele, qui arriva aux mêmes résultats que Lavoisier par une voie toute différente ; aucun exemple ne saurait mieux montrer la différence de leurs méthodes. Schéele, élevé dans un laboratoire, adonné presque exclusivement à la chimie, ne pensa pas à recourir aux pesées ; il analysa le résidu terreux laissé après l'évaporation de l'eau distillée qui avait subi une longue ébullition dans un vase de verre, y reconnut la présence de la silice, de la potasse et de la chaux, c'est-à-dire des matières qui entrent dans la composition du verre, et en conclut que l'eau avait dissous une partie de celui-ci. Schéele expérimentait en chimiste ; Lavoisier, en physicien » (Grimaux : *Lavoisier*).

Si le procédé employé par Lavoisier est excellent, celui de Schéele n'est cependant pas à dédaigner.

En 1766, Cavendish chercha entre quelles limites de composition un mélange d'hydrogène et d'oxygène détone ; il reconnut que 11 volumes d'hydrogène mélangés à 2 volumes d'air brûlent sans explosion au contact d'une nouvelle quantité d'air, tandis qu'un mélange de 1 partie d'hydrogène avec plus de 9 volumes d'air refuse de brûler et de détoner ; entre ces deux extrêmes, la détonation a toujours lieu.

Après la découverte de l'oxygène (1774), Priestley observa que ce gaz, mélangé à l'hydrogène, donne lieu à une explosion plus énergique que l'air. « Je conjecturai sans peine, dit-il, que l'air inflammable détonerait avec plus de violence et avec plus grand bruit, à l'aide de l'air déphlogistiqué, qu'il ne fait avec l'air commun ; mais l'effet surpassa de beaucoup mon attente, et il n'a jamais manqué de surprendre toutes les personnes devant qui j'en ai fait l'épreuve.

« L'air inflammable exige environ deux tiers d'air commun pour faire la plus forte détonation ; et si, dans cette expérience, on se sert d'une fiole contenant environ une mesure et demie, l'explosion sera si petite qu'on ne pourra l'entendre de plus loin peut-être que de 50 ou 60 verges. Mais si l'on met un peu plus d'un tiers d'air très déphlogistiqué, et le reste d'air inflammable dans cette

même fiole, le bruit, à en juger par l'oreille, sera au moins quarante ou cinquante fois aussi fort qu'avec l'air commun, et égalera presque celui d'un coup de pistolet.

« L'orifice de la fiole dans laquelle on fait cette expérience ne doit pas avoir beaucoup plus d'un quart de pouce de diamètre, et la fiole doit être très forte, sans quoi elle serait certainement brisée par l'explosion. La répercussion est très considérable, et la chaleur que produit l'explosion se fait bien sentir à la main qui tient la fiole. »

Il est probable que ce fut Schéele qui le premier chercha à connaître quel était le résultat de la combustion de l'hydrogène.

« Je mis, dit-il, trois cuillerées à thé de limaille de fer dans une fiole qui pouvait contenir trois onces d'eau : j'y joignis une once d'eau, et j'y mêlais peu à peu une demi-once d'huile de vitriol : le mélange fermenta et s'échauffa vivement. L'écume s'étant un peu affaissée, je fermai la fiole avec un bouchon au travers duquel j'avais fait passer un tube en verre ; je mis cette fiole dans un vase contenant de l'eau chaude (l'eau froide mettrait quelque obstacle à la dissolution). J'approchai une chandelle allumée de l'ouverture du tube. L'air inflammable prit feu, et brûla d'une petite flamme d'un vert jaunâtre ; je pris aussitôt un petit matras, qui pouvait contenir environ 20 onces d'eau, et j'enfonçai assez son col dans l'eau du vase, pour que la flamme de l'air inflammable occupât le milieu du matras. L'eau du vase commença immédiatement à monter dans le matras, est lorqu'elle eut atteint une certaine limite, la flamme s'éteignit. Alors l'eau du matras baissa, (à cause du dégagement de l'air inflammable, qui continuait toujours), et fût bientôt totalement expulsée. La capacité du matras, jusqu'à la limite atteinte par l'eau, était de quatre onces ; ainsi, il s'était perdu la cinquième partie de l'air. J'y fit entrer (dans le matras) quelques onces d'eau de chaux, pour voir si durant la combustion il s'était produit de l'acide aérien (acide carbonique) ; mais je ne trouvai rien de semblable.....

« L'air inflammable étant composé de chaleur et de phlogistique, il n'est pas surprenant que cet air semble disparaître entièrement avec l'*air du feu* (oxygène) et qu'il ne laisse même aucun vestige d'acide aérien ou d'autres substances de cette nature pour résidu. » (*Traité de l'air et du feu*, 1777).

Schéele croyait que le produit de la combinaison de l'oxygène et de l'hydrogène était du calorique.

Vers la même époque (3 janvier 1777) Warltire, dans une lettre adressée à Priestley, décrit une expérience à peu près semblable. Après avoir disposé un flacon producteur d'hydrogène de façon à ce que la courbure inférieure du tube de dégagement plongeât dans l'eau, il recouvrit le jet allumé d'hydrogène avec le récipient d'une machine pneumatique. « L'air inflammable, dit-il, continue de brûler tant qu'il y a dans le récipient, de l'air commun capable d'entretenir la flamme. Les phénomènes, dans cette expérience, sont très remarquables. Il s'évanouit un volume d'air inflammable à peu près égal à celui de l'air commun ; sa combustion est accompagnée de beaucoup de lumière et de chaleur ; l'air commun est diminué d'un cinquième de ses dimensions primitives ; immédiatement après la flamme s'éteint ; on voit dans presque tout le récipient une subs-

tance en poudre fine, comme un nuage blanc, et l'air qui reste sous ce verre est parfaitement nuisible. Il faut retirer le tube courbé de dessous le récipient à l'instant où la flamme s'éteint, pour empêcher l'air inflammable de se mêler avec l'autre air dans le récipient. »

L'année précédente (1776) Macquer et Sigaud de Lafond avaient constaté que par la combustion de l'hydrogène il se forme de l'eau :

« Je me suis assuré aussi, dit Macquer, en interposant une soucoupe de porcelaine blanche dans la flamme du gaz inflammable brûlant tranquillement à l'orifice d'une bouteille, que cette flamme n'est accompagné d'aucune fumée fuligineuse ; car l'endroit de la soucoupe que léchait la flamme, est resté parfaitement blanc ; il s'est trouvé seulement mouillé de gouttelettes assez sensibles d'une liqueur blanche comme de l'eau, et qui nous a paru en effet n'être que de l'eau pure. » Macquer ne tira aucune conséquence de cette expérience, et continua à enseigner que l'eau était un corps simple.

Lavoisier et Bucquet, en 1777, firent quelques tentatives pour découvrir le produit de la combustion de l'hydrogène. « Je n'eus pas connaissance alors de l'expérience de M. Macquer, dit Lavoisier, et j'étais dans l'opinion que l'air inflammable, en brûlant, devait donner de l'acide vitriolique ou de l'acide sulfureux. M. Bucquet, au contraire, pensait qu'il en devait résulter de l'air fixe. Pour éclaircir nos doutes, nous remplîmes, au mois de septembre 1777, M. Bucquet et moi, d'air inflammable obtenu par la dissolution du fer dans l'acide vitriolique, une bouteille de cinq à six pintes ; nous la retournâmes, l'ouverture en haut, et, pendant que l'un de nous allumait l'air avec une bougie à l'orifice de la bouteille, l'autre y versa très promptement, à travers la flamme même, deux onces d'eau de chaux ; l'air brûla d'abord paisiblement à l'ouverture du goulot, qui était fort large ; ensuite la flamme descendit dans l'intérieur de la bouteille, et elle s'y conserva encore quelques instants. Pendant tout le temps nous ne cessâmes d'agiter l'eau de chaux et de la promener dans la bouteille, afin de la mettre, le plus qu'il serait possible, en contact avec la flamme ; mais la chaux ne fut point précipitée ; l'eau de chaux ne fit que louchir très-légèrement, en sorte que nous reconnûmes évidemment que le résultat de la combustion de l'air inflammable et de l'air atmosphérique n'était pas de l'air fixe.

« Cette expérience, qui détruisait l'opinion de M. Bucquet, ne suffisait pas pour établir la mienne ; j'étais, en conséquence, curieux de la répéter et d'en varier les circonstances, de manière à la confirmer ou à la détruire. Ce fut dans l'hiver de 1781 à 1782 que je m'en occupai, et M. Gengemble, déjà connu de l'Académie, voulut bien être mon coopérateur pour une expérience qu'il m'était impossible de faire seul. Nous prîmes une bouteille de six pintes, que nous remplîmes d'air inflammable ; nous l'allumâmes très-promptement et nous y versâmes en même temps deux onces d'eau de chaux ; aussitôt nous bouchâmes la bouteille avec un bouchon de liège, traversé d'un tube de cuivre terminé en pointe, et qui correspondait, par un tuyau flexible, avec une caisse pneumatique remplie d'air vital.

« Le bouchon ayant interrompu le contact de l'air inflammable et de l'air de l'atmosphère, la surface de l'air inflammable cessa de brûler, mais il se forma à

l'extrémité du tube de cuivre, dans l'intérieur de la bouteille, un beau dard de flamme très brillant, et nous vîmes avec beaucoup de plaisir l'air vital brûler dans l'air inflammable, de la même manière et avec les mêmes circonstances que l'air inflammable brûle dans l'air vital. Nous continuâmes assez longtemps cette combustion, en agitant l'eau de chaux et en la promenant dans la bouteille sans qu'elle donnât la moindre apparence de précipitation; enfin, une légère détonation qui se fit, et que nous attribuâmes à quelque portion d'air commun qui sans doute était resté, éteignit la flamme et mit fin à l'expérience.

« Nous répétâmes deux fois cette expérience, en substituant à l'eau de chaux, dans l'une, de l'eau distillée, dans l'autre, de l'alcali affaibli; l'eau, après la combustion, se trouva aussi pure qu'auparavant; elle ne donnait aucun signe d'acidité, et la liqueur alcaline était précisément dans le même état qu'elle était avant l'expérience.

« Ces résultats me surprirent d'autant plus, que j'avais antérieurement reconnu que, dans toute combustion, il se formait un acide, que cet acide était l'acide vitriolique, si l'on brûlait du soufre, l'acide phosphorique, si l'on brûlait du phosphore, l'air fixe, si l'on brûlait du charbon; et que l'analogie m'avait porté invinciblement à conclure que la combustion de l'air inflammable devait également produire un acide. »

Les expériences de Lavoisier, de Bucquet et de Gengemble ne donnèrent donc que des résultats négatifs.

Warltire, dans une lettre adressée à Priestley (18 avril 1781), l'informe qu'il a, comme lui, observé la production d'humidité lors de la combustion de l'air inflammable.

« J'ai brûlé, dit-il, de l'air inflammable dans des vaisseaux de verre, depuis que j'ai vu que vous vous hasardiez à le faire, et j'ai observé comme vous, que quoique le verre fût net et sec auparavant, il devenait humide, et se couvrait d'une espèce de suie, après la combustion de l'air. »

Warltire conclut de cette expérience que l'air commun dépose son humidité lorsqu'il est phlogistiqué.

Warltire, après avoir mélangé de l'air inflammable à de l'air commun et fait détoner le mélange, crut reconnaître qu'il y avait toujours une perte de poids : « Dès que l'étincelle électrique avait passé à travers ces airs, le flacon devenait chaud; et il se refroidissait en restant exposé à l'air commun de la chambre. Je le raccrochais alors à la balance, et je trouvais toujours une perte de poids; mais elle n'était pas constamment la même. Son terme moyen était d'environ deux grains. »

Dans l'été de 1781, Cavendish qui avait eu connaissance des expériences de Priestley et de Warltire, fit une suite d'expériences dont l'objet principal était de déterminer la cause de la diminution de l'air commun par la combustion de l'air inflammable, et de découvrir ce que devenait l'air ainsi perdu. Il montra qu'il n'y avait pas, dans ces circonstances, production d'air fixe (ac. carbonique), et prouva que Warltire s'était trompé lorsqu'il avait cru constater une diminution de poids après la détonation du mélange d'hydrogène et d'oxygène. Il établit, que, lorsqu'on faisait détoner un mélange d'air commun et d'air inflamma-

ble fait dans de justes proportions, l'air commun était diminué d'un cinquième de son volume, tandis que le second disparaissait presque en totalité, et que le résultat de cette expérience était de l'eau pure. Il annonça, en outre, que lorsqu'on substituait de l'oxygène à l'air ordinaire, dans des proportions telles, qu'il ne restât pas d'oxygène après le passage de l'étincelle électrique, on n'avait encore que de l'eau pure; mais que si les proportions du mélange étaient telles que l'oxygène fût en excès, l'eau obtenue contenait toujours un peu d'acide azotique.

Il conclut de ses expériences que l'air vital (oxygène) était simplement de l'eau privée de son phlogistique, et l'air inflammable, du pur phlogistique. Les expériences de Cavendish ne furent communiquées à la Société Royale de Londres que le 15 janvier 1784, c'est-à-dire après la publication du mémoire de Lavoisier dont nous parlerons plus loin.

Avant Cavendish, Watt, à qui Priestley avait communiqué le résultat de ses observations sur la détonation du gaz inflammable mélangé à l'oxygène ou à l'air commun, et qui avait fait lui-même un grand nombre d'expériences pour s'assurer du phénomène, considérait l'eau comme une combinaison d'oxygène et de phlogistique. Cette opinion de Watt se trouve dans une lettre adressée à de Luc, datée du 26 novembre 1783, et lue à la Société Royale le 29 avril 1784. Le 22 avril 1783, Watt avait adressé à Priestley une lettre à ce sujet, pour la présenter à la Société Royale de Londres; mais avant que Priestley en eût trouvé l'occasion, il avait fait part à Watt de quelques expériences qui lui semblaient contraires à cette théorie. Watt désira alors que la publication de cette lettre fût différée jusqu'à nouvel ordre. Cette première lettre de Watt fut montrée par Priestley à plusieurs membres de la Société Royale et remise au président en le prévenant du désir de l'auteur que la lecture en fût différée ; elle ne fût lue à la Société que le 22 avril 1784. Comme elle était reproduite, pour la plus grande partie, presque mot à mot dans la lettre à de Luc, on jugea qu'il était inutile de l'imprimer et qu'il suffisait pour donner une date authentique aux idées de l'auteur, de marquer par des guillemets, dans l'impression de la seconde lettre, les passages tirés de la première.

Watt déclare, dans sa seconde lettre, que ce n'est qu'avec répugnance et pour se rendre à l'invitation de quelques amis, qu'il s'est déterminé à publier son hypothèse sur la constitution de l'eau, avant qu'elle ait été confirmée ou détruite par des expériences ultérieures.

Lavoisier, très surpris des résultats obtenus dans ses expériences en commun avec Bucquet et Gengemble, résolut de recommencer celles-ci avec plus d'exactitude et plus en grand. Il fit construire un appareil qui, composé de deux caisses pneumatiques, l'une remplie d'oxygène, l'autre d'hydrogène, lui permit de continuer la combustion aussi longtemps qu'il le jugeait convenable ; des tuyaux à robinet communiquaient avec ces caisses, et se réunissaient ensuite en un seul ajutage, lequel s'engageait dans une tubulure usée à l'émeri et située à la partie supérieure de la cloche où devait se faire l'expérience.

« Ce fut le 24 juin 1783, dit Lavoisier, que nous fîmes cette expérience, M. de Laplace et moi, en présence de MM. le Roi, de Vandermonde, de plusieurs autres

académiciens, et de M. Blagden, aujourd'hui secrétaire de la Société royale de Londres ; ce dernier nous apprit que M. Cavendish avait déjà essayé, à Londres, de brûler de l'air inflammable dans des vaisseaux fermés, et qu'il avait obtenu une quantité d'eau très sensible.

« Nous commençâmes d'abord à chercher, par voie de tâtonnement, quelle devait être l'ouverture de nos robinets pour fournir la juste proportion des deux airs ; nous y parvînmes aisément en observant la couleur et l'éclat du dard de flamme qui se formait au bout de l'ajutoir ; la juste proportion des deux airs donnait la flamme la plus lumineuse et la plus belle. Ce premier point trouvé, nous introduisîmes l'ajutoir dans la tubulure de la cloche, laquelle était plongée sur du mercure, et nous laissâmes brûler les airs jusqu'à ce que nous eussions épuisé la provision que nous en avions faite : dès les premiers instants, nous vîmes les parois de la cloche s'obscurcir et se couvrir de vapeurs ; bientôt elles se rassemblèrent en gouttes et ruisselèrent de toutes parts sur le mercure, et, en quinze ou vingt minutes, sa surface s'en trouva couverte. L'embarras était de rassembler cette eau ; mais nous y parvînmes aisément en passant une assiette sous la cloche sans la sortir du mercure, et en versant ensuite l'eau et le mercure dans un entonnoir de verre : en laissant ensuite couler le mercure, l'eau se trouva réunie dans le tube de l'entonnoir ; elle pesait un peu moins de 5 gros.

« Cette eau, soumise à toutes les épreuves qu'on put imaginer, parut aussi pure que l'eau distillée : elle ne rougissait nullement la teinture de tournesol ; elle ne verdissait pas le sirop de violettes ; elle ne précipitait pas l'eau de chaux ; enfin, par tous les réactifs connus, on ne put y découvrir le moindre indice de mélange.

« Comme les deux airs étaient conduits des caisses pneumatiques à la cloche par des tuyaux flexibles de cuir, et qu'ils n'étaient pas absolument imperméables à l'air, il ne nous a pas été possible de nous assurer de la quantité exacte des deux airs dont nous avions ainsi opéré la combustion ; mais, comme il n'est pas moins vrai en physique qu'en géométrie, que le tout est égal à ses parties, de ce que nous n'avions obtenu que de l'eau pure dans cette expérience, sans aucun autre résidu, nous nous sommes crus en droit d'en conclure que le poids de cette eau était égal à celui des deux airs qui avaient servi à la former. On ne pourrait faire qu'une objection raisonnable contre cette conclusion : en admettant que l'eau qui s'était formée était égale en poids aux deux airs, c'était supposer que la matière de la chaleur et de la lumière qui se dégage en grande abondance dans cette opération, et qui passe à travers les pores des vaisseaux, n'avait pas de pesanteur ; or on pouvait regarder cette supposition comme gratuite . . . .

« Comme l'expérience dont je viens de donner les détails avait acquis beaucoup de publicité, nous en rendîmes compte dès le lendemain 25 à l'Académie, et nous ne balançâmes pas à en conclure que l'eau n'est point une substance simple, et qu'elle est composée poids pour poids d'air inflammable et d'air vital.

« Nous ignorions alors que M. Monge s'occupât du même objet, et nous ne l'apprîmes que quelques jours après par une lettre qu'il adressa à M. Vandermonde, et que ce dernier lut à l'Académie ; il y rendait compte d'une expérience

du même genre, et qui lui a donné un résultat tout semblable. L'appareil de M. Monge est extrêmement ingénieux : il a apporté infiniment de soin à déterminer la pesanteur spécifique des deux airs : il a opéré sans perte, de sorte que son expérience est beaucoup plus concluante encore que la nôtre, et ne laisse rien à désirer : le résultat qu'il a obtenu a été de l'eau pure, dont le poids s'est trouvé, à très peu de chose près, égal à celui des deux airs ».

Lavoisier, avec l'aide de Meusnier, reprit ces expériences dans l'hiver de 1783 à 1784, ils trouvèrent ainsi que l'eau est composée en volume de :

Air vital	12 volumes
Air inflammable	22,92 —

Après avoir opéré la synthèse de l'eau, Lavoisier et Meusnier en firent l'analyse. Ils rendirent compte de leurs expériences dans un mémoire lu à l'Académie le 21 avril 1784.

« La question qu'il s'agissait de résoudre, disent-ils, était donc de décomposer l'eau, en lui présentant des intermèdes capables de s'unir à l'un de ses principes constituants, et tendant à cette union avec une force supérieure à celle qui lie ces principes entre eux ; et, puisqu'il était si naturel de penser qu'outre l'air inflammable, l'eau contient encore l'air déphlogistiqué que nous avions vu contribuer à sa formation, il fallait chercher à en séparer ce dernier par le moyen des corps avec lesquels on lui connaît une grande affinité : c'était donc parmi les corps combustibles et les métaux calcinables que nous pouvions espérer de trouver les agents propres à opérer cette décomposition ».

Lavoisier avait déjà décomposé l'eau, par voie humide, au moyen du fer. De la limaille de fer et de l'eau, mises en petite quantité dans la partie supérieure d'une cloche pleine de mercure, avaient fourni, au bout de quelque temps, une quantité notable d'hydrogène ; le fer s'était oxydé aux dépens de l'oxygène de l'eau.

Lavoisier et Meusnier décomposèrent alors la vapeur d'eau par le fer chauffé au rouge. Ils firent passer dans un tube de fer incandescent soit de l'eau en vapeur fournie par une cornue adaptée à l'une des extrémités de ce tube, soit de l'eau versée goutte à goutte au moyen d'un robinet qui se vaporisait en atteignant la partie rouge du tube ; ils obtinrent ainsi de l'hydrogène qu'ils recueillirent sur la cuve à eau. Le tube en fer, qui servait à ces opérations, éprouva successivement une altération considérable qui le rendit de moins en moins propre à décomposer l'eau, et finit par ne plus pouvoir servir aux expériences, à cause de la couche épaisse d'oxyde qui recouvrait ses parois intérieures.

« Nous cherchâmes ensuite à constater si, en mesurant toute l'eau qu'on fait passer dans l'appareil ci-dessus, et recueillant de même celle qui se condense, après en avoir parcouru toute la longueur, il se trouverait entre ces deux quantités une différence notable qu'on put attribuer à l'eau décomposée qui aurait ainsi changé de nature : ainsi, au lieu de faire aboutir immédiatement le tube de fer à l'appareil pneumato-chimique (cuve à eau) nous interposâmes un serpentin environné d'eau froide (fig. 31), et l'eau qui se condensait dans ce réfrigérant, était versée dans un flacon tubulé, d'où les produits aériformes se rendaient, comme

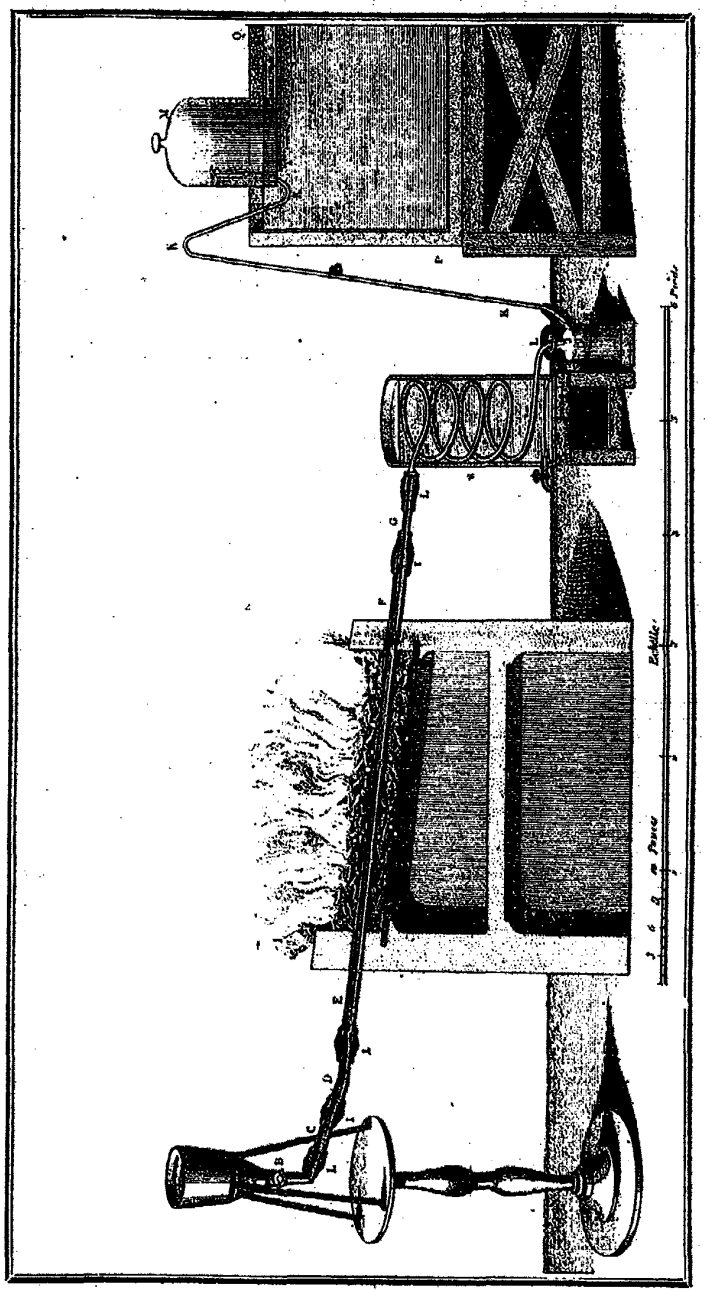


Fig. 31. — (Extraite du Mémoire de Lavoisier). — Décomposition de l'eau par Lavoisier et Meusnier.

à l'ordinaire, sous les cloches de l'appareil, par un conduit particulier appliqué à la tubulure du flacon. La planche jointe à ce mémoire donne une idée complète de toute cette disposition ; on y voit en détail l'entonnoir qui verse l'eau goutte à goutte, à l'aide d'un robinet qui en traverse la queue, le tube de fer où elle passe ensuite, le brasier qui l'échauffe, le serpentin, le récipient, et enfin la cloche où est recueilli l'air inflammable ; il est presque inutile d'observer que toutes les parties de cet appareil étaient hermétiquement fermées par des luts, de l'exactitude desquels on s'est assuré avec le plus grand soin.

« Plusieurs membres de l'Académie voulurent bien être témoins de cette expérience importante ; il en résulta 125 pintes d'air inflammable, et il s'en fallut de 3 onces 1 gros que l'eau reçue au sortir de l'appareil égalât celle que l'entonnoir supérieur y avait versée.....

« Une seconde expérience, faite avec le même canon, dans la vue de le calciner entièrement, a encore fourni 61 pintes d'air inflammable, avec une déperdition d'eau de 1 once 7 gros.....

« Nous entreprîmes une nouvelle expérience dont l'objet était de constater si le fer augmente de poids quand il se calcine par le contact de l'eau, comme quand il se calcine dans l'air libre ou dans l'air déphlogistiqué. C'était le moyen le plus direct de répondre à l'objection qu'on pourrait peut-être encore faire contre la décomposition de l'eau, en attribuant tout l'air inflammable que nous avons obtenu au métal qui l'aurait fourni, et non à l'eau de laquelle nous croyons qu'il provient ; dans cette manière de voir, le fer, perdant un de ses principes, diminuerait de poids, tandis que, dans la théorie que nous avons adoptée, il doit, au contraire, augmenter. Cette expérience était donc la plus propre à décider la question d'une manière définitive.

« N'ayant pu encore obtenir aucun des tubes de cuivre rouge que nous avions demandés afin d'y introduire un morceau de fer d'un poids connu et déterminé scrupuleusement, nous cherchâmes au moins à en faire une sorte d'imitation avec un nouveau tube de fer dans lequel nous fîmes appliquer une feuille de cuivre rouge qui lui servait de doublure ; nous ne pûmes à la vérité fermer exactement la jointure longitudinale, parce qu'il n'y a point de soudure qui ne soit trop fusible pour le degré de chaleur que nous avions intention de produire ; mais si nous ne préservâmes pas en entier le fer du canon de l'action de l'eau en vapeur, nous diminuâmes au moins de beaucoup cette action étrangère à notre objet présent. Nous introduisîmes dans cet appareil une baguette de fer plate, roulée sur elle-même comme le filet d'une vis, et occupant ainsi une longueur de 18 pouces ; et, pour éviter que, devenue plus fusible, elle n'adhérât à la doublure de cuivre ; nous la mîmes dans un canal de même métal, avec lequel nous devions la retirer avec facilité quand l'opération serait finie ; notre baguette de fer pesait exactement 2 onces 5 gros 47 grains.

« Cette opération consomma 1 once 5 gros 54 grains d'eau, et produisit 53 pintes d'air inflammable ; la baguette de fer, calcinée par l'eau, avait éprouvé à sa surface une sorte de fusion, qui en avait arrondi les arrêtes, et son poids se trouva augmenté de 2 gros 54 grains, comme notre théorie le demandait ».

Lavoisier et Meusnier décomposèrent ensuite l'eau au moyen du charbon.

« Pour priver le charbon de tout l'air inflammable par lequel il pouvait encore participer à l'état du bois dont il vient originairement, et que la simple chaleur aurait pu en dégager, nous l'épuisâmes entièrement en le tenant, pendant deux heures et demie, dans un creuset rougi à blanc, qui n'était fermé qu'autant qu'il fallait pour empêcher le libre accès de l'air extérieur.

« Il était aisé de prévoir le résultat de cette expérience, d'après la théorie donnée antérieurement par M. Lavoisier sur la combustion du charbon ; ce corps, uni avec l'air déphlogistiqué de l'eau, devait produire de l'air fixe, et l'air inflammable de l'eau devait ainsi en être mêlé en grande quantité.

« Nous mîmes donc dans notre appareil 4 gros et 15 grains de charbon préparé comme nous l'avons dit plus haut, et nous procédâmes d'ailleurs comme dans les autres expériences ; celle-ci dissipa 2 onces 3 gros d'eau, qui, avec le charbon, composaient un total de près de 3 onces, et nous ne trouvâmes de toutes ces substances que 6 grains de cendres, qui restèrent dans le canal de cuivre où le charbon avait été arrangé ; mais il s'était formé 118 pintes d'un fluide aériforme inflammable, qui, éprouvé fréquemment par l'alcali caustique, contenait un peu plus du quart de son volume d'air fixe ; il pesait à peu près la moitié de l'air atmosphérique, et cette pesanteur cadrait parfaitement avec les proportions dans lesquelles la théorie indiquait que l'air fixe et l'air inflammable de l'eau devaient se trouver mélangés. »

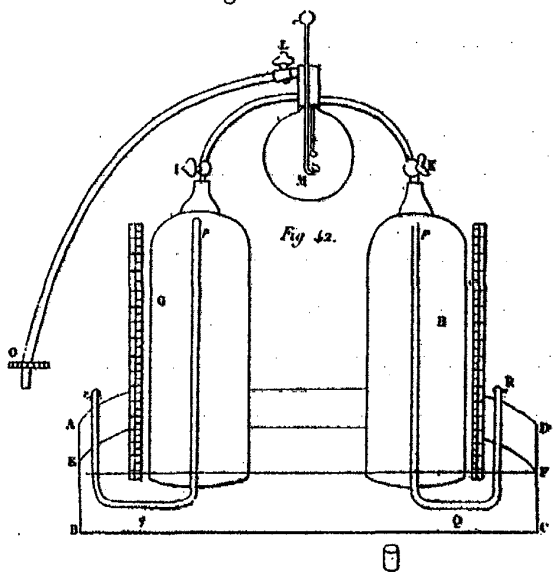


Fig. 32. — Appareil de Monge.

Monge, comme nous l'avons vu plus haut dans le passage cité du mémoire de Lavoisier, avait imaginé un appareil particulier pour déterminer par synthèse la composition de l'eau, en employant l'étincelle électrique pour provoquer la combinaison de l'oxygène et de l'hydrogène.

Cet appareil est représenté par la figure 32.

ABCD est la coupe d'une cuve à eau, remplie d'eau jusqu'à la hauteur de la ligne EF.

G et H sont deux grandes cloches, plongeant dans l'eau de la cuve et destinées à servir de réservoir, l'une à l'oxygène, l'autre au gaz hydrogène. Chacune de ces cloches portent une règle sur laquelle sont tracées des divisions correspondantes à une pinte.

Des tuyaux de métal fixés à la partie supérieure de ces cloches établissent entre elles et le ballon M une communication que l'on interrompt à volonté en fermant les robinets I, K. Un troisième tuyau de métal, portant aussi un robinet en L, établit une autre communication de l'intérieur du ballon avec une pompe pneumatique dont la platine est supposée en O. Enfin le ballon renferme un excitateur électrique en argent.

Lorsqu'on veut faire usage de cet appareil, on commence par éprouver la fidélité des luts et des robinets, en tenant pendant quelque temps l'eau suspendue dans les cloches ; lorsqu'on s'est assuré qu'ils ne donnent pas accès à l'air, on ouvre les robinets L et K, puis, en faisant jouer la pompe pneumatique, on élève l'eau dans la cloche H jusqu'à ce qu'elle entre sous la virole de métal qui la termine, et on ferme le robinet avant qu'elle atteigne la hauteur de la clé. On achève de remplir d'eau l'espace qui reste, en aspirant l'air par le tube de verre PQR, dont on élève l'extrémité P jusqu'à la clé du robinet : le bout extérieur de ce tube est garnie d'une soupape de vessie. Cela fait, on introduit dans la cloche l'oxygène qui doit servir à l'opération.

Le récipient G étant rempli d'hydrogène par le même procédé, on ouvre le robinet K pour faire entrer dans le ballon un volume déterminé d'oxygène du récipient H ; ce qui est facile en suivant l'élévation de la surface de l'eau sur l'échelle graduée et fermant le robinet à l'instant précis où elle est au niveau de la division. Ouvrant alors le robinet I, on laisse entrer l'hydrogène jusqu'à refus dans le ballon ; et tous les robinets étant fermés, on fait passer l'étincelle électrique au moyen de l'excitateur,

Après la première explosion, on laisse passer dans le ballon un nouveau volume d'oxygène égal au premier, et on fait de nouveau passer l'étincelle ; on continue ainsi tant qu'il y a inflammation.

Quand le mélange ne s'enflamme plus, on le vide par la pompe pneumatique, et on le recueille dans un appareil adapté à la pompe. On peut donc, à l'aide de cet appareil, multiplier les explosions à volonté, déterminer le volume des deux gaz employés et peser l'eau obtenue.

Au mois de février 1785, Lavoisier et Meusnier entreprirent de faire en grand la synthèse de l'eau, au moyen d'appareils exécutés avec le plus grand soin ; ils opérèrent en présence d'une commission nombreuse de l'Académie des sciences et d'un grand nombre de savants. Ils employèrent un ballon semblable à celui de l'appareil de Monge, mais sept à huit fois plus grand, communiquant avec une machine pneumatique (fig. 33).

Au lieu de faire entrer immédiatement dans ce ballon une quantité déterminée d'hydrogène pour produire la détonation avec l'oxygène, l'hydrogène y était

apporté par un ajutage d'un diamètre capillaire, de manière qu'une fois allumé, il continuait de brûler, la pointe de la flamme en bas, tant qu'il restait de l'oxygène.

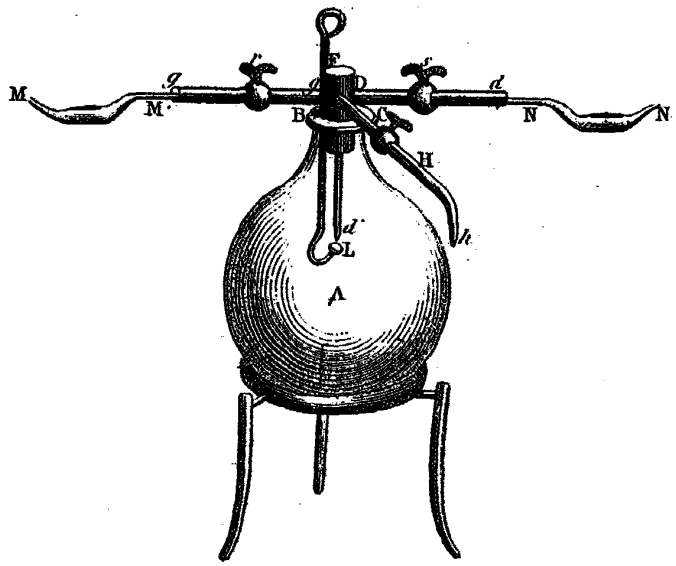


Fig. 33. — Appareil de Lavoisier et Meusnier pour la synthèse de l'eau.

Les gaz avaient été préparés avec soin, et tenus pendant quelque temps sur une dissolution de potasse afin de les dépouiller de tout acide ; en outre, avant d'entrer dans le ballon, ils passaient sur de la potasse qui les desséchait. L'hydrogène avait été obtenu par la décomposition de l'eau au moyen du fer incandescent ; l'oxygène provenait de la décomposition de l'oxyde rouge de mercure.

Pour le succès de l'expérience, il importait surtout que l'écoulement de l'hydrogène fût constamment uniforme, et que les volumes des gaz pûssent être déterminés avec précision. On arriva à ce résultat au moyen d'un appareil imaginé par Lavoisier, et perfectionné par Meusnier. Voici la description qu'en fit Meusnier, en 1782, dans le recueil de l'Académie des sciences.

« Cet appareil (fig. 34) est formé de deux caisses ABCD, EFGH, dont l'une remplie d'eau, reçoit l'autre où est renfermé le gaz qu'il s'agit de manœuvrer, au moyen de la pression que la caisse supérieure exerce sur lui par son poids, et qui, est déterminé à s'échapper par les issues qui lui sont ouvertes.

« Cette pression est modérée à volonté par un contre-poids variable, qui contre-balance une partie du poids de la caisse EFGH ; mais le frottement des poulies et la résistance des cordes que M. Lavoisier y avait d'abord employées, apportant à l'enfoncement de cette caisse une résistance qui en rendait la pression fort inégale, j'y ai substitué un levier MSP de quatre pieds de longueur, et portant à ses extrémités deux arcs de cercle du même diamètre et d'un dévelop-

pement égal à l'espace que la caisse EFGH doit parcourir entre ses positions extrêmes ; par cette disposition, la caisse EFGH se trouve comme suspendue à une poulie de quatre pieds de diamètre, et la résistance réduite presque à rien ; l'axe du levier MSP est formé par deux tourillons d'acier dont le mouvement s'exécute dans deux gorges de métal de cloche, fixées à la partie supérieure du montant RS ; et au lieu de suspendre la caisse mobile à des cordes susceptibles de s'allonger ou de se raccourcir, j'ai employé à cet usage des chaînes plates en

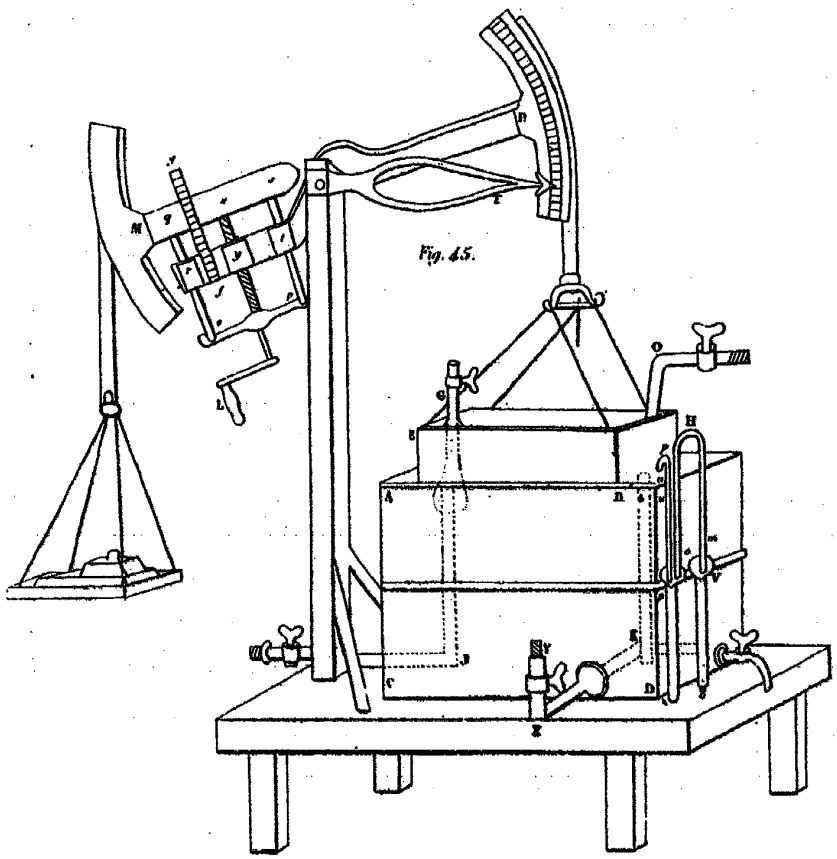


Fig. 34. — Appareil de Lavoisier, perfectionné par Meusnier.

fil de fer, pareilles à celles que M. de Vaucanson a substituées aux courroies dans son moulin à organser les soies, et construites avec la belle machine qu'il avait inventée pour mettre cette espèce de chaîne à un prix très modique. Ces chaînes s'enveloppent sans aucune raideur sur les arcs de cercle qui terminent le levier MSP, et leur forme a encore l'avantage d'empêcher que la caisse EFGH, en tournant sur elle-même, ne frotte contre les parois de la caisse intérieure.

« Mais il ne suffisait pas que le mouvement de la caisse EFGH fût assez libre pour n'occasionner par lui-même aucune inégalité à la pression qu'elle exerce sur l'air qui y est renfermé, il fallait remédier à une autre cause capable d'altérer encore la parfaite uniformité de pression dont cette machine doit être susceptible. En effet, à mesure que la caisse EFGH s'enfonce dans l'eau de la caisse inférieure, les matériaux dont elle est composée occasionnent un déplacement d'eau dont l'effet est de soutenir une portion de leur poids, ce qui ferait diminuer de plus en plus la pression soufferte par l'air intérieur. Quoique cette variation ne dût pas être bien considérable, j'ai cru cependant devoir y remédier en faisant en même temps varier le bras du levier du contre-poids opposé à la caisse, dans la même proportion que le poids de celle-ci diminue par son enfoncement dans l'eau.

« Pour remplir cet objet, l'arc de cercle auquel ce contre-poids est suspendu, tient à une pièce à part *qf* indépendante du levier ; elle peut s'approcher ou s'éloigner, parallèlement à elle-même, de la partie correspondante *rt*, et le levier est coudé au centre, de manière que la ligne du milieu de la pièce *qf* passe par le centre de rotation quand elle est appliqué contre la partie *rt*.

« Le mouvement par lequel la pièce *qf* s'approche ou s'éloigne, s'exécute par le moyen d'un chassis de fer *opqf*, dont les deux branches *oq*, *pf*, fixées solidement en *q* et en *f*, et parfaitement égales de grosseur d'un bout à l'autre, glissent dans deux canons de cuivre *rt*, faisant partie de la pièce dormante *rt*. Enfin une vis de fer *x z*, saisie par deux colliers en *x* et en *z*, et passant dans un écrou de cuivre *y*, fixé dans l'intérieur de la pièce dormante, oblige le chassis et l'arc de cercle à se mouvoir quand on la fait tourner à l'aide de la manivelle L, et sert à régler à volonté la distance des deux pièces *qf* et *rt*.

« Il est clair maintenant qu'à l'aide de ce mécanisme, le bras du levier du contre-poids varie en même temps que la caisse mobile s'enfonce ; quand, en effet, les pièces *qf* et *rt* sont éloignées l'une de l'autre, le centre de l'arc de cercle M ne se confondant plus avec le centre de la rotation du levier, se meut de plus en plus vers l'extrémité P, à mesure que le levier s'incline ; et le contre-poids s'approchant par conséquent du montant RS, son bras de levier diminue en même temps, en sorte qu'en réglant convenablement pour chaque expérience la distance des pièces *qf* et *rt*, la caisse EFGH exerce continuellement sur l'air qu'elle renferme, la même pression dans toutes ses positions : la distance dont il s'agit, nécessaire pour obtenir cette égalité, est différente pour les divers degrés de pression constante qu'on a pour objet d'occasionner ; et une échelle graduée *fg*, fixée à la partie dormante, sert à régler cette distance, d'après une table construite, une fois pour toutes, par des expériences préliminaires.

« Après avoir ainsi obtenu une pression constante dans tous les états de l'appareil, il était aisé de connaître les volumes d'air qu'il contient à chaque position, en déterminant d'une manière précise les divers degrés d'enfoncement de la caisse EFGH ; j'ai fixé pour cela au montant RS une aiguille T horizontale et immobile ; mais l'arc de cercle P est garnie d'un limbe gradué en pouces et lignes, de sorte que l'aiguille indique à chaque instant les plus petits mouvements de la caisse, et par conséquent les quantités d'air qu'elle fournit, lors-

qu'elles ont été une fois mesurées par des expériences directes faites avec divers degrés de pression, et inscrites pour chaque degré du limbe, sur des tablès dressées à cet effet. On voit par là combien il était essentiel de suspendre la caisse à des chaînes plutôt qu'à des cordes, dont l'allongement ou le raccourcissement auraient occasionné des erreurs dans cette mesure de l'air contenu.

« Il ne s'agissait plus que d'éviter toute espèce de déperdition dans le trajet que l'air avait à faire depuis la caisse mobile où il est renfermé, jusqu'aux divers appareils où il peut être question de le conduire. Or, en laissant échapper l'air par le tuyau O dépendant de la caisse EFGH, comme M. Lavoisier l'avait pratiqué dans son soufflet hydraulique, on était assujetti à employer des tuyaux flexibles qui pussent se prêter aux mouvements de cette caisse, et ces sortes de tuyaux sont toujours sujets à laisser perdre quelque portion d'air, comme nous avons eu plus d'une fois l'occasion de le reconnaître. Pour remédier à cet inconvénient, je préfère de donner à l'air contenu dans l'appareil une issue dépendante de la caisse inférieure et par conséquent fixe comme elle : j'ai fait en conséquence établir en K sur le fond de la caisse inférieure, un tuyau vertical semblable au tuyau J, par lequel on introduit l'air qu'il s'agit d'employer (*ils sont l'un et l'autre figurés en lignes ponctuées*). Ce tuyau s'élève au-dessus du niveau de l'eau, et par ce moyen a toujours son extrémité supérieure ouverte dans l'air que renferme la caisse mobile ; il se coude à angle droit à son extrémité inférieure ; et la partie KX couchée horizontalement sur le fond de la caisse, en traverse une face verticale, et vient, après avoir fait un nouveau coude, se terminer en Y par un collet à vis propre à y adapter des conduits de différentes formes. Un robinet appliqué à cette extrémité extérieure du tuyau dont il s'agit, permet à l'air de la caisse mobile de s'échapper à volonté.

« J'ai cru enfin qu'il serait très utile de connaître exactement la pression soufferte par l'air renfermé dans la caisse mobile et qui détermine la vitesse de son écoulement ; pour cela un second embranchement part du pied du tuyau vertical qui vient d'être décrit, et vient en Z, après avoir traversé l'autre paroi verticale de la caisse fixe ; il remonte ensuite verticalement en ZV, et se termine par une espèce de godet un peu évasé ; de sorte que ce tuyau communique par le bas avec l'eau de la caisse, et se termine par un godet semblable au précédent.

« Un siphon de verre à deux branches *mno*, communique d'une part avec le tuyau ZV, dans lequel il est fixé par le moyen d'un bouchon de liège qu'il traverse, et qui est ensuite recouvert de mastic ; l'autre branche du siphon est ajustée de même au tuyau voisin *xv* ; enfin un tube de verre droit *rp*, ouvert par sa partie supérieure, est semblablement mastiqué, et communique avec l'intérieur du tuyau *xv*. Il est clair que l'eau s'élève dans ce dernier en *u*, au même niveau que dans la caisse fixe ; elle monte aussi dans la branche *no* du siphon ; mais celui-ci communiquant avec l'air intérieur de la caisse mobile, la pression soufferte par cet air agit sur la surface de l'eau contenue dans la branche *no* et la tient quelque part en *v*, de sorte que la différence *uv* d'un niveau à l'autre, mesurée par le moyen d'une échelle graduée, donne en pouces et lignes d'eau, directement et d'un coup d'œil, la colonne à laquelle la pression de l'air intérieur peut faire équilibre.

« Cet indicateur sert à disposer la machine de manière que la pression soit constante, et ajoute un nouveau degré d'exactitude à l'évaluation qu'on est souvent dans le cas de faire des quantités d'air employées, puisque, outre le volume qui est déjà parfaitement connu, il faut encore qu'on tienne compte de l'état de compression de tout fluide élastique, pour en connaître la quantité absolue. »

Avec l'appareil imaginé par Meusnier, on peut faire des expériences sur des quantités de gaz considérables, et même illimitées, puisque, pendant la durée de l'opération, on peut remplir la caisse mobile avec le gaz sur lequel on opère, autant de fois qu'on le juge à propos.

L'appareil, employé dans l'expérience du mois de février 1785 chez Lavoisier, se composait de deux de ces gazomètres, l'un pour l'oxygène, l'autre pour l'hydrogène.

Les quantités de gaz consommées, déterminées par des pesées exactes, furent, déduction faite de 456 grains pour le poids du gaz résidu, de 2364,66 grains d'oxygène, et de 471,125 d'hydrogène, dont il faut retrancher 35,25 grains d'humidité enlevés au premier par la potasse, et 44,25 grains d'humidité contenus dans le second ; le poids total des gaz employés fut donc de 3188,4 grains.

Lavoisier et Meusnier recueillirent 3219 grains d'eau, c'est-à-dire environ 30 grains de plus que le poids des gaz, excès qui provenait probablement d'une légère erreur dans la détermination du poids des gaz, occasionnée par la différence de température du ballon où ils devaient être pesés et de celle de l'intérieur des caisses. L'eau obtenue était légèrement acide. Ils conclurent de leur expérience que l'eau est composée de :

85 grains	d'oxygène
15 grains	d'hydrogène
100	

Le Fèvre de Gineau résolut de répéter cette expérience, et, afin de rendre son travail utile à la science et aux physiciens, il voulut opérer en public. L'expérience, qui dura douze jours, fut annoncée dans le *Journal de Paris*, et tous les savants furent invités à y assister. Il en rendit compte dans un mémoire lu à la séance publique du Collège Royal du 10 novembre 1788.

L'oxygène employé fut préparé au moyen du bioxyde de manganèse ; il occupait un volume de 35085,1 pouces cubiques à la température de + 10° et à la pression de 28 pouces de mercure ; il pesait 18298,5 grains.

L'hydrogène fut préparé par du fer doux attaqué au moyen d'acide sulfurique étendu de cinq parties d'eau. Son volume, à la même pression et à la même température, était de 7496,7 pouces cubes ; il pesait 4756,3 grains.

Le poids des deux gaz employés était de	23054,8 grains.
Dont il faut retrancher le poids de la portion non consommée (résidu), qui se trouva de	2831
Poids des gaz consommés	20223,8 grains.
On obtint :	
1° de l'eau (dans le ballon) pesant 20139 grains 2° de l'eau emportée par les neuf succions de gaz résidu, pesant . . . . . 54 grains	20293
Différence	30,8.

L'eau obtenue fut examinée en présence de Lavoisier, Le Roi, Monge, Berthollet, Bayen et Pelletier ; elle était légèrement acide.

Une première expérience donna pour la composition de l'eau :

Oxygène	84,8
Hydrogène	15,2
	100,0

Dans une seconde, on obtint :

Oxygène	84,9594
Hydrogène	15,0406
	100,0000

En 1790, Fourcroy, Vauquelin et Séguin, dans le but de déterminer le plus exactement possible la composition de l'eau, répétèrent de nouveau cette expérience, en employant des appareils semblables à ceux qui ont été décrits ci-dessus. Ils trouvèrent que l'eau est formée, en volumes, de :

Oxygène	1
Hydrogène	2,069

et en poids :

Oxygène	85,662
Hydrogène	14,338
	100.000

L'hydrogène employé par ces savants fut préparé en attaquant du zinc en poudre par de l'acide sulfurique étendu de 7 parties d'eau ; l'oxygène fut obtenu au moyen du *muriate suroxygéné de potasse* (chlorate de potasse) donné par Lavoisier.

L'eau, résultant de la combustion de ces gaz, n'était pas acide. « Notre eau n'était pas acide, dit Séguin, non pas parce que l'air vital que nous avons employé ne contenait pas de gaz azote, puisque à la fin de l'opération nous en avons trouvé 467 pouces dans le ballon, mais parce que la combustion ayant été fort lente, nous n'avons pas obtenu la température qui est nécessaire à la combustion du gaz azote et de l'air vital. Je prouverai, en effet, dans un mémoire particulier, qu'on peut à volonté, en employant le même air vital, obtenir ou ne pas obtenir d'acide nitreux (acide nitrique), pendant la combustion du gaz hydrogène. Ainsi, lorsque les fluides permanents qu'on emploie dans cette expérience, ne contiennent pas de gaz azote, on n'obtient jamais d'acide nitreux, quelque vive que soit même la combustion, parce qu'il manque un des principes nécessaires à la formation de cet acide ; mais lorsque les fluides permanents dont on se sert contiennent du gaz azote, on obtient du gaz nitreux, si la quantité du gaz hydrogène n'est pas assez considérable pour absorber tout l'air vital, et si la combustion est assez vive pour produire la température nécessaire à la combinaison du gaz azote et de l'air vital : dans le cas contraire, on n'en obtient pas un atome. »

Après avoir rapporté les expériences de Lavoisier et celles qui en furent la suite, il nous reste à examiner à qui on doit attribuer l'honneur de la découverte de la composition de l'eau. Et, afin de n'être pas accusé de partialité, nous céderons la parole à un savant étranger, à Berzélius.

« La composition de l'eau, dit-il, a été une des découvertes les plus fécondes en résultats. Jusqu'en 1783, l'eau fut considérée comme un des éléments de la nature. Priestley avait observé dans le commencement des années 1780 à 1790, que lorsque le gaz hydrogène brûle dans un vase de verre aux dépens de l'air ou du gaz hydrogène, il se dépose sur les parois intérieures du vase une légère rosée d'eau ; mais il n'en tira aucune conclusion par rapport à l'origine de l'eau. Watt, auquel il fit part de cette expérience, l'expliqua en admettant que l'oxygène était pourvu de phlogistique par l'air combustible, et de cette manière transformé en eau. A la même époque, Cavendish était occupé d'une série d'excellents essais sur la production de l'eau, au moyen des gaz oxygène et hydrogène ; il fut conduit à la même conclusion, qu'il formula d'une manière positive en disant que le gaz oxygène était de l'eau privée de phlogistique, et le gaz hydrogène de l'eau sursaturée de la même substance hypothétique, et que, par la combinaison réciproque de ces gaz, l'eau reparaissait dans son état primitif. D'après cette explication, l'eau était toujours un corps simple, renfermant les parties pondérables du gaz oxygène et du gaz hydrogène. De son côté, Lavoisier se livra également à des recherches sur la nature de l'eau. Les expériences de Cavendish lui étaient en partie connues ; mais il en tira, ainsi que de celles qu'il exécuta lui-même, une conclusion bien différente, savoir, que l'eau était un corps composé ; qu'elle était formée de deux corps élémentaires, l'hydrogène et l'oxygène qui constituaient les parties pondérables du gaz hydrogène et du gaz oxygène, et que l'eau provenant de leur union pesait autant que les deux gaz combinés.

« Cette découverte se partage donc en deux. L'une constate qu'il y a formation d'eau toutes les fois que le gaz hydrogène brûle dans le gaz oxygène ; et l'autre, que ces gaz ne sont pas de l'eau ; que l'un est privé, et l'autre sursaturé de phlogistique ; que chacun de son côté constitue un corps simple, et que tous deux donnent lieu, par leur union, à l'eau, qui, d'après cela, est un oxyde d'hydrogène. La découverte de la production de l'eau pendant la combustion du gaz hydrogène appartient donc en commun à Priestley et à Cavendish, tandis que la découverte d'après laquelle l'eau est un corps composé, un oxyde d'hydrogène, est due à Lavoisier. Il est assez singulier qu'on ait généralement attribué à Cavendish tout l'honneur de cette découverte, par la raison que plusieurs de ses expériences avaient été connues de Lavoisier. Mais il existe entre la part que chacun de ces physiciens a eue à cette découverte, la même différence qu'entre la découverte des circonstances dans lesquelles un corps prend naissance, et la détermination de la composition chimique de ce corps. On croyait qu'il suffisait de traduire le langage de la théorie phlogistique en celui adopté par Lavoisier pour la théorie antiphlogistique, pour assurer à Cavendish tout l'honneur de la découverte. C'est ainsi que les choses nous apparaissent aujourd'hui ; mais elles étaient tout autres à l'époque où ces recherches furent entreprises. C'est le langage antiphlogistique qui est basé sur cette découverte, ainsi que sur d'autres analogues, que l'on doit à Lavoisier. En effet, la découverte de la décomposition de l'eau fut communiquée par Lavoisier, en novembre 1783, à l'Académie des sciences de France, tandis que Cavendish ne fit

qu'en janvier 1784, à la Société royale de Londres, la lecture de son rapport, à une époque où il n'était pas sans connaître les résultats obtenus par Lavoisier : mais il se passa encore beaucoup de temps avant qu'il pût se convaincre de la justesse de la doctrine qui établit la composition de l'eau. »

Décomposition de l'eau par l'électricité. — En 1797, G. Pearson s'occupa de la décomposition de l'eau par l'étincelle électrique. Dès 1789, Paetz, Van Troostwick et Deiman avaient déjà fait des expériences sur ce sujet, mais ils les avaient décrites avec une telle inexactitude qu'il fut impossible de les répéter ; c'est dans le but de vérifier la décomposition de l'eau en ses deux éléments au moyen de l'étincelle électrique, résultat annoncé par les trois chimistes hollandais, que Pearson entreprit de nouvelles recherches.

Il trouva que 1600 décharges successives d'une machine électrique ayant un plateau de 34 pouces produisirent, au bout de 3 heures, avec de l'eau de rivière, qui n'avait pas été privée d'air par l'ébullition, une colonne de gaz d'un pouce de haut et de 1/9 de pouce de diamètre. En faisant passer une étincelle à travers cette colonne gazeuse, son volume fut réduit à 2/3 de son volume ; dans une seconde expérience, il diminua de moitié.

La même eau privée d'air par l'ébullition et l'eau distillée fournirent au bout de quatre heures, la même quantité de gaz, qui put être réduit au $\frac{15}{16}$ de son volume.

Pearson remarqua, en outre, qu'après avoir fait passer 12000 décharges à travers de l'eau, il obtint 1/4 de pouce cubique de gaz. Cette quantité n'était pas plus considérable que lorsqu'il n'avait fait passer seulement que 8000 décharges, et cependant les bulles s'étaient dégagées en aussi grande abondance pendant les dernières 4000 décharges que pendant les premières. En examinant l'expérience de plus près, il vit une décharge électrique accompagnée d'une légère explosion ; le gaz avait diminué ensuite de 1/5 de son volume. L'étincelle électrique, en passant à travers le mélange d'oxygène et d'hydrogène provenant de la décomposition de l'eau, déterminait la combinaison d'une certaine quantité de ces deux gaz ; il se formait de l'eau, et, par conséquent, le volume du mélange gazeux diminuait. Pearson fit diverses expériences sur le mélange gazeux provenant de la décomposition de l'eau pour s'assurer qu'il était bien formé par de l'oxygène et de l'hydrogène.

Nicholson et Carlisle, peu de temps après l'invention de la pile de Volta, décomposèrent l'eau en y plongeant deux fils métalliques, dont l'un communiquait avec le pôle positif, et l'autre avec le pôle négatif.

Les deux fils employés étaient en laiton ; celui qui communiquait avec le pôle positif ne donnait point de gaz, mais éprouvait une oxydation, tandis que celui qui communiquait avec le pôle négatif dégageait de l'hydrogène. La production des gaz était d'autant plus abondante que les deux fils étaient plus rapprochés. Ils remarquèrent, en outre, que l'eau n'était pas seulement décomposée entre les deux pôles de la pile, mais que cette décomposition avait également lieu entre les métaux de deux couples consécutifs séparés par le conducteur humide. En remplaçant les fils de laiton par des fils de platine, ils obtinrent l'oxygène.

Mais ils observèrent qu'il se développait un acide à un pôle, et un alcali à l'autre, en sorte que la teinture de tournesol était rougie au pôle positif, et bleuie au pôle négatif.

Cruiskhanks eut l'idée de plonger les pôles de la pile dans deux vases séparés; les fils employés étaient en argent, et les deux vases étaient réunis par un autre fil d'argent. Il vit l'hydrogène se dégager au pôle négatif de la pile, tandis que le bout du fil qui plongeait dans le même vase était attaqué. L'autre bout de ce même fil qui plongeait dans l'autre vase dégageait de l'hydrogène, et le fil qui communiquait avec le pôle positif de la pile était attaqué.

Il remarqua également la production d'un acide au pôle positif, et celle d'une base au pôle négatif; il supposa que l'acide qui prenait naissance, dans ces circonstances, était l'acide nitrique, et l'alcali, de l'ammoniaque.

Davy répéta ces expériences, en 1806, avec une pile de 110 couples; au lieu de réunir par un fil de métal les vases pleins d'eau, dans chacun desquels il faisait plonger un fil d'or communiquant l'un avec le pôle positif, l'autre avec le pôle négatif de la pile, il établit la communication entre les deux fils d'or par un morceau de muscle frais ou par une fibre végétale. Il constata ainsi que les gaz se dégagent à l'extrémité des fils polaires : l'hydrogène au pôle négatif, l'oxygène au pôle positif. Il remarqua, comme ses prédécesseurs, la formation d'un acide au pôle positif, et celle d'un alcali au pôle négatif.

Ainsi tous les physiciens qui s'étaient occupé de la décomposition de l'eau par la pile avaient remarqué la production d'un acide à un pôle, et celle d'une base à l'autre pôle. Cruikshank, comme nous l'avons dit, avait supposé que l'acide formé était l'acide nitrique, et la base, l'ammoniaque. Desormes croyait que cet acide était l'acide chlorhydrique. Brugnatelli soutint la production d'une substance nouvelle et particulière qu'il nomma *l'acide électrique*. Davy s'efforça, avant tout, de prouver que dans les décomposition électro-chimiques, il n'y avait jamais d'autres éléments dégagés à chacun des pôles que ceux contenus dans les corps soumis à l'action de l'électricité voltaïque. En opérant avec des vases de diverses substances, d'agate, de cire, de marbre de Carrare et de verre, il constata bien la présence d'alcalis au pôle négatif, et d'acides au pôle positif, mais il démontra que ces acides et ces alcalis provenaient des substances mêmes des vases, que l'eau parvenait à dissoudre sous l'influence de l'électricité.

« Dans le cas, dit Davy, où j'avais obtenu beaucoup de soude, le verre paraissait considérablement corrodé au point de son contact avec le fil métallique, et je fus confirmé dans l'opinion que la production de l'alcali était principalement due à cette cause, par l'observation que l'on ne pouvait obtenir aucune subtance saline en électrisant l'eau distillée dans un vase d'agate, auquel on faisait aboutir deux fils de platine qui communiquaient avec la batterie de Volta. »

Ayant observé encore des traces d'acide et d'alcali en employant des vases d'or dans des décompositions électrolytiques, Davy s'assura que ces corps provenaient d'une petite quantité de sel restée en dissolution dans l'eau, même distillée, et, étant parvenu à en dépouiller complètement cette eau, il n'eut plus de trace ni d'acide, ni d'alcali, sauf dans quelques cas où il constata la présence

d'une petite quantité d'ammoniaque au pôle négatif, et d'acide azotique au pôle positif, dont la formation était due évidemment à la combinaison d'une part, de l'hydrogène avec l'azote dissous dans l'eau, d'autre part, à la combinaison de l'oxygène avec ce même azote. En effet, en plaçant l'eau soumise à la décomposition dans le vide ou même dans une cloche sous laquelle on fit d'abord le vide, puis qu'on remplit ensuite d'hydrogène, il n'obtint plus aux deux pôles que de l'oxygène et de l'hydrogène parfaitement purs.

« Dans ses premiers essais, dit Dumas, Davy rencontra constamment le même acide et la même base : c'était toujours de l'acide chlorhydrique et de la soude. La réunion de ces substances eût produit du sel marin ; c'était donc de ce sel qu'elles devaient provenir ; en effet, Davy reconnut dans le verre des vases qu'il employait la présence de quelques traces de chlorure de sodium, suffisantes pour expliquer la formation de l'acide chlorhydrique et de la soude observés. Il en conclut l'obligation de renoncer à l'emploi des vases de verre, et recourut à des vases d'agate. Mais dans ceux-ci le courant électrique trouvait encore des matériaux à décomposer ; si bien que Davy reconnut la nécessité de faire usage de vases métalliques, et parmi eux il choisit de préférence les vases d'or, comme étant les moins attaquables.

« Le vase ne pouvait plus céder aucune substance décomposable. Cependant, et malgré les soins convenables pour opérer sur de l'eau bien exempte de matières organiques, il se formait encore un acide auprès du pôle positif, encore une base près du fil négatif. Mais, en ce cas, l'acide était de l'acide azotique, la base était de l'ammoniaque. Ces deux corps renfermant les éléments de l'eau et de l'air, leur production étant constante et leur quantité extrêmement faible, il comprit que l'eau elle-même et l'air dissous dans l'eau avaient dû contribuer ensemble à leur formation. Dès lors tout était expliqué, tout était éclairci. Les phénomènes accidentels qui accompagnent la décomposition de l'eau étaient dévoilés et définis ; le fait principal, sa conversion en oxygène et hydrogène, était établi et mis hors de toute atteinte. Admirable effet du génie, dont le propre consiste presque toujours à purifier les résultats généraux des accidents que les troublent. »

Ainsi la question de la décomposition de l'eau par l'électricité fut complètement élucidée par Davy, qui, en outre, expliqua la provenance de l'acide et de l'alcali qu'on remarque toujours dans ces circonstances. « Il mit, ajoute Dumas, tous ses soins à l'éclaircir, et il le fit avec un succès si complet, en y apportant des précautions si rationnelles et si minutieuses, avec un zèle si constant, avec une sagacité si exquise, que l'exposé de son travail se lit toujours avec un intérêt inexprimable. »

Le mémoire de Davy fut couronné, en 1807, par l'Académie des sciences, au moment où la guerre la plus animée divisait la France et l'Angleterre. Il fut traduit en français par Berthollet, et inséré dans les Annales de chimie de 1807 (*De quelques effets chimiques de l'électricité*, p. 172).

Non seulement l'électricité dynamique dégage les éléments en les séparant, mais encore elle les transporte. Ainsi lorsqu'on décompose l'eau par la pile, on voit de l'hydrogène se dégager au pôle négatif, et de l'oxygène au pôle positif ;

dans l'intervalle des deux fils plongeant dans l'eau, on ne voit rien. Pour expliquer ce phénomène, on a émis un certain nombre de théories plus ou moins plausibles. Suivant Monge, puisqu'au pôle négatif on recueille de l'hydrogène, il faut qu'il se soit produit en même temps un composé plus oxygéné que l'eau, c'est-à-dire de l'eau oxygénée ; de même, puisqu'au pôle positif, on obtient de l'oxygène, il faut que l'hydrogène, qui s'en est séparé, ait donné naissance à de l'*eau hydrogénée*. A cette manière de voir, on objecta que si on interrompt le courant, on ne retrouve cependant que de l'eau. Mais le fait est facile à expliquer, riposta Monge. L'oxygène qui se trouve en excès dans l'eau oxygénée est précisément, avec l'hydrogène en excès qui existe dans l'eau hydrogénée, dans le rapport voulu pour constituer de l'eau ordinaire ; ces deux composés, eau oxygénée et eau hydrogénée, ne peuvent exister en présence l'un de l'autre que sous l'influence du courant ; dès que le courant cesse de passer, ils réagissent l'un sur l'autre pour reformer de l'eau ordinaire.

Fourcroy expliqua ce fait en concevant qu'il pouvait très bien y avoir décomposition complète aux pôles, puis transport invisible de l'un des éléments dégagé d'un pôle à l'autre par le courant électrique. Berzélius et Hizinger étudièrent ce transport particulier au mode de décomposition par l'électrolyse.

Grotthus modifia l'idée exprimée par Fourcroy, et donna de ce fait l'explication suivante : Il partit du principe posé par Davy, et admis plus tard par Berzélius et par Ampère, que les atomes constituants des corps sont, les uns électro-positifs, et les autres électro-négatifs, et que c'est en vertu de l'attraction mutuelle des éléments électro-positifs et des élémenls électro-négatifs que la combinaison chimique s'opère. Il suppose que, dès qu'un filet d'eau est placé dans le circuit, il se trouve polarisé ; l'hydrogène, étant un corps éminemment positif, les molécules d'hydrogène de chaque particule d'eau se tournent du côté du pôle négatif de la pile, et les molécules d'oxygène, gaz éminemment négatif du côté du pôle positif (fig. 35).

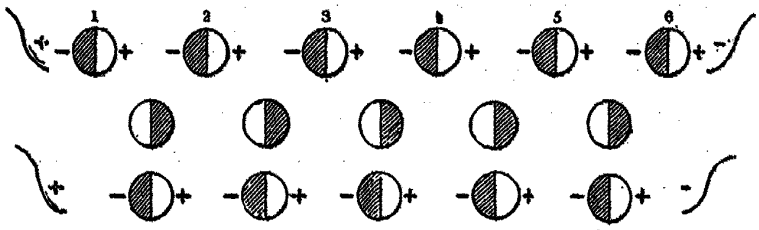


Fig. 35. — Décomposition de l'eau par l'électricité (Explication de Grotthus)

Lorsque le courant passe, il y a décharge des molécules consécutives entre elles, et des deux molécules extrêmes avec les pôles de la pile.

Il en résulte que l'oxygène négatif de la molécule d'eau n° 1, qui est en contact avec le pôle positif de la pile, se dégage contre ce pôle avec l'électricité duquel son électricité négative se combine, et que l'hydrogène positif de la molécule n° 6, en contact avec le pôle négatif, se dégage de même contre ce pôle ; maintenant, l'hydrogène de la molécule d'eau n° 1 se combine avec l'oxygène de la molécule n° 2, l'hydrogène du n° 2 avec l'oxygène du n° 3, et ainsi de

suite jusqu'à la dernière particule. Ces nouvelles particules d'eau sont représentées (fig. 35, 2ème ligne). Le courant continuant à passer, ces nouvelles particules d'eau sont de nouveau polarisées, et par conséquent font toutes un demi-révolution pour que les oxygènes soient tournés du côté du pôle positif, et les hydrogènes du côté du pôle négatif, comme le représente la fig. 35 (3ème ligne). La décomposition s'opère ensuite, comme précédemment, ainsi que l'échange des parties constituantes entre chacune de ces particules, avec dégagement de gaz aux particules extrêmes, et ainsi de suite, tant que le courant est transmis.

Eudiométrie. — En 1805, Humbold et Gay-Lussac déterminèrent la proportion d'oxygène et celle de l'hydrogène qui entrent dans la composition de l'eau au moyen de l'eudiomètre de Volta. Ils firent un grand nombre d'expériences en mettant alternativement en excès l'hydrogène et l'oxygène, et constatèrent que ces deux gaz s'unissent toujours dans les mêmes proportions; ils en conclurent qu'on ne doit admettre ni l'existence d'une eau oxygénée, ni celle d'une eau hydrogénée. Ils trouvèrent que 100 parties en volume d'oxygène exigent à très peu près 200 volumes d'hydrogène pour former de l'eau.

Berzélius et Dulong, en 1820, déterminèrent la composition de l'eau en réduisant l'oxyde de cuivre par l'hydrogène. « Voici, disent-ils, les précautions que nous avons prises pour rendre l'expérience parfaitement concluante.

« Nous avons d'abord cherché à nous procurer du gaz hydrogène très pur. Le zinc distillé n'est pas préférable, pour cet objet, au zinc du commerce; il contient les mêmes impuretés, savoir: du plomb, de l'étain, du cuivre, du fer, du cadmium, du soufre; mais en faisant passer le gaz hydrogène par un tube contenant des fragments de potasse caustique légèrement humectés, il perd complètement son odeur et sort parfaitement pur. L'expérience était disposée de la manière suivante:

« Un courant de gaz hydrogène, développé par l'action de l'acide sulfurique étendu d'eau sur le zinc, se purifiait en passant sur des fragments de potasse caustique légèrement mouillés, et se desséchait ensuite en traversant du muriate de chaux (chlorure de calcium). Puis il se trouvait en contact avec de l'oxyde de cuivre desséché et renfermé dans un tube qui était lié à l'appareil par deux petits tuyaux de gomme élastique; ce qui permettait d'en avoir le poids très exactement avant et après l'expérience. Lorsque le gaz avait passé en quantité suffisante pour chasser l'air atmosphérique, on chauffait l'oxyde de cuivre avec une lampe à esprit de vin. Dans les premières expériences, la plus grande partie de l'eau formée était reçue à l'état liquide dans un petit récipient adapté à l'extrémité du tube précédent, afin de pouvoir en constater la pureté. Dans les autres, le liquide et le gaz excédant passaient à travers une longue colonne de muriate de chaux fondu. On voit facilement de quelle précision ce genre d'expérience est susceptible. Aussi les résultats obtenus à diverses reprises s'éloignent-ils très peu l'un de l'autre; et comme nous n'avons pu découvrir aucune impureté dans l'eau ainsi formée, on peut considérer les nombres ci-dessous comme l'expression aussi exacte qu'il est possible de la composition de ce fluide.

Numéros des expériences.	Perte de poids de l'oxyde de cuivre ou oxygène de l'eau.	Augmentation du poids du muriate de chaux, ou poids de l'eau.	Poids de l'hydrogène combiné avec 100 d'oxygène.	Propositions des éléments de l'eau dans un poids = 100. O.	H.
1	8 gr, 051	9 gr, 052	12 gr, 434	88 gr, 942	11 gr, 058
2	10 , 832	12 , 197	12 , 601	88 , 809	11 , 191
3	8 , 246	9 , 270	12 , 418	88 , 954	11 , 046
		Moyenne.....	12 , 488	88 , 9	11 , 1

« La moyenne de ces résultats donne 12,488 d'hydrogène pour 100 d'oxygène, au lieu de 13,27, nombre adopté. »

En 1843, Dumas fit la synthèse de l'eau en poids avec une précision remarquable, en décomposant, comme Dulong et Berzélius, l'oxyde de cuivre par l'hydrogène.

« La première correction à faire au résultat brut de l'expérience, dit Dumas dans son mémoire, consistait à ramener au vide le poids de l'eau formée pour en avoir le poids absolu.

« Pour la même raison, il faut ramener aussi au vide le poids de l'oxygène employé.

« D'un autre côté, la dessiccation de l'hydrogène exige des précautions bien autrement minutieuses que celles que M. Berzélius a mises en usage. Il a supposé, en effet, qu'un courant de gaz arrive à la sécheresse absolue en parcourant rapidement un tube rempli de chlorure de calcium. L'expérience et le raisonnement prouvent qu'il n'en est rien. Or, le gaz qui disparaît en se transformant en eau présentait à la vapeur un espace qui, en s'anéantissant, détermine la condensation. Ainsi, toute l'eau hygrométrique du gaz consommé s'ajoute à l'eau provenant de l'expérience quand le gaz hydrogène brûlé n'est pas sec.

« Enfin, en supposant les poids réduits au vide et les gaz parfaitement secs, les expériences de M. Berzélius laisseraient encore beaucoup de doutes sur la véritable composition de l'eau, par cela seul qu'elles ont été faites sur 10 à 12gr. seulement.

« Ces expériences sont donc trop peu nombreuses ; elles ont été faites sur une trop faible échelle ; on n'y a pas introduit des corrections indispensables qui dénatureraient complètement les chiffres qu'on en a déduits; tous ces motifs devaient me déterminer à les reprendre.

« Mon premier soin a consisté à me procurer de l'hydrogène parfaitement pur. A cet égard, je crois n'avoir rien laissé à désirer par l'emploi de moyens très simples, qui me sont propres, que j'ai vus généralement approuvés et adoptés par les chimistes ou les physiciens qui, depuis longtemps, ont pu prendre connaissance de mes expériences.

« Les impuretés de l'hydrogène obtenu par le zinc, l'eau et l'acide sulfurique, peuvent consister en oxydes d'azote, acide sulfureux, hydrogène arséniqué, hydrogène sulfuré.

« Les oxydes d'azote proviennent de l'acide sulfurique impur ; il faut toujours s'assurer de sa pureté avant de l'employer.

« L'acide sulfureux se trouve quelquefois dans l'acide sulfurique qu'on a

essayé de purifier de combinaisons nitreuses par un courant d'acide sulfureux. Entraîné par l'hydrogène, il passerait avec lui et causerait de graves erreurs.

« L'hydrogène arséniqué et l'hydrogène sulfuré se montrent presque constamment dans ces expériences, le dernier surtout.

« Il faut donc faire usage d'acide sulfurique pur, et diriger le gaz au travers de quelques réactifs propres à lui enlever les traces d'hydrogène sulfuré et d'hydrogène arsénique qu'il renferme. Une dissolution de nitrate de plomb arrête l'hydrogène sulfuré; une dissolution de sulfate d'argent arrête l'hydrogène arséniqué à son tour. Je place ces dissolutions dans des tubes en U remplis de verre en morceaux, ce qui donne aux liquides un développement de surface convenable à l'action qu'ils sont destinés à exercer.

« Ordinairement, à la fin de l'expérience, dans les tubes qui ont près de un mètre de longueur, la partie colorée par la formation du sulfure de plomb ou la réduction des sels d'argent forme une zone qui ne dépasse guère trois ou quatre centimètres.

« Le gaz passe ensuite dans des tubes semblables pleins de pierre ponce humectée par une dissolution de potasse concentrée ; de là, dans un tube qui renferme de la potasse ordinaire en morceaux; puis, dans un autre qui contient de la potasse caustique qui a été chauffée au rouge.

« L'hydrogène qui a subi ces purifications est parfaitement inodore. Il m'est souvent arrivé d'en perdre une centaine de litres dans mon laboratoire, sans apercevoir la moindre odeur.

« Mais ce gaz n'est pas encore sec, et j'ai employé pour le dessécher tantôt l'acide sulfurique concentré, tantôt l'acide phosphorique anhydre.

« L'acide sulfurique convient très bien quand on opère en hiver, ou bien qu'on a soin de maintenir les tubes desséchants à zéro, en les entourant de glace. Mais j'ai souvent employé l'acide phosphorique anhydre comme dessiccant. Dans ce cas, je le divise au moyen de gros fragments de pierre ponce.

« L'hydrogène pur et sec est perdu pendant quelques heures, afin de balayer tout l'air des appareils.

« L'oxyde de cuivre est placé dans un ballon en verre très dur, où il peut éprouver la chaleur rouge pendant une journée entière, sans que le ballon s'altère dans sa forme ni même dans l'éclat de sa surface. J'ai employé pour le chauffer des lampes à alcool à double courant d'air, d'une construction nouvelle, où je maintiens l'alcool à une température basse au moyen d'une enveloppe d'eau.

« Les ballons que je devais employer à ces expériences m'ont été fournis par M. le baron de Klinglin, qui, dans sa belle verrerie de Plaine-de-Valsch et de Valeristhal, obtient tous les objets en verre dur dont les chimistes peuvent avoir besoin. Ce sont des globes ou boules à deux cols ; l'un court, par où arrive l'hydrogène, l'autre beaucoup plus long, par où se dégagent l'excès de gaz et l'eau formée. Les difficultés singulières qui se présentaient pour la fabrication de ces pièces nous ont causé mille contrariétés, mais on a fini par les surmonter.

« Nous avons eu en définitive des ballons assez bien recuits pour résister à

tous les changements de température, assez durs pour supporter une chaleur rouge prolongée sans perdre leur brillant, et munis d'une pointe longue d'un mètre où s'opéraient le refroidissement et la condensation de la vapeur d'eau formée.

« L'oxyde de cuivre étant introduit dans le ballon, on ajoute sur le petit col un robinet, et l'on ferme le côté opposé au moyen d'un dé en caoutchouc. Après s'être assuré que le système garde le vide, on dirige dans la boule un courant d'air desséché par l'acide sulfurique, et l'on chauffe la boule au rouge. Lorsqu'on a fait passer ainsi quinze ou vingt litres d'air, on retire la lampe et on laisse refroidir l'appareil pendant qu'il y circule encore quinze ou vingt litres d'air bien sec.

« Toute humidité accidentelle étant ainsi écartée, le ballon étant parfaitement refroidi, on y fait le vide et on le pèse. Le vide vérifié, on le pèse de nouveau.

« On met alors le ballon en communication avec l'appareil d'où l'hydrogène se dégage.

« On ajuste les appareils destinés à recueillir l'eau liquide, et les tubes desiccants qui doivent retenir l'eau hygrométrique de l'excès de gaz. Ces tubes sont toujours disposés exactement de même que ceux qui précèdent l'oxyde de cuivre.

« Ils ont été pesés d'avance, de sorte qu'en les pesant de nouveau après l'opération, on connaît le poids de l'eau formée.

« L'oxyde de cuivre étant chauffé au rouge sombre, la réduction commence, et l'eau ruisselle bientôt en abondance; mais au bout de quelques heures la formation d'eau se ralentit, et ce n'est qu'après dix ou douze heures que l'opération est terminée. Il n'est pas facile, par conséquent, de consacrer moins de seize ou dix-huit heures à l'exécution de chaque expérience, abstraction faite des dispositions préliminaires, qui m'ont constamment coûté deux ou trois jours de soins.

« Si j'ajoute que j'ai obtenu dans mes diverses expériences plus d'un kilogramme d'eau, que je mets sous les yeux de l'Académie; que c'est le produit de dix-neuf opérations; enfin qu'en comptant celles qui ont échoué par accident, je n'ai pas fait moins de quarante ou cinquante expériences semblables, on pourra se faire une juste idée du temps et de la fatigue que cette détermination m'a coûtés. »

Chaque expérience comprend les opérations suivantes :

1° Dégagement d'hydrogène dans l'appareil pour en balayer l'air;

2° Pesée du ballon plein d'oxyde de cuivre et vide d'air;

3° Pesée des appareils destinés à recueillir l'eau;

4° Ajustement de l'appareil;

5° Réduction de l'oxyde de cuivre;

6° Refroidissement du ballon, le courant d'hydrogène étant maintenu;

7° Pesée du ballon froid et vide d'hydrogène;

8° Balayage de l'hydrogène des appareils qui renferment l'eau, au moyen d'un courant d'air sec, pour en expulser l'hydrogène;

9° Pesée des appareils qui renferment l'eau.

L'appareil employé par Dumas est représenté par la fig. 36.

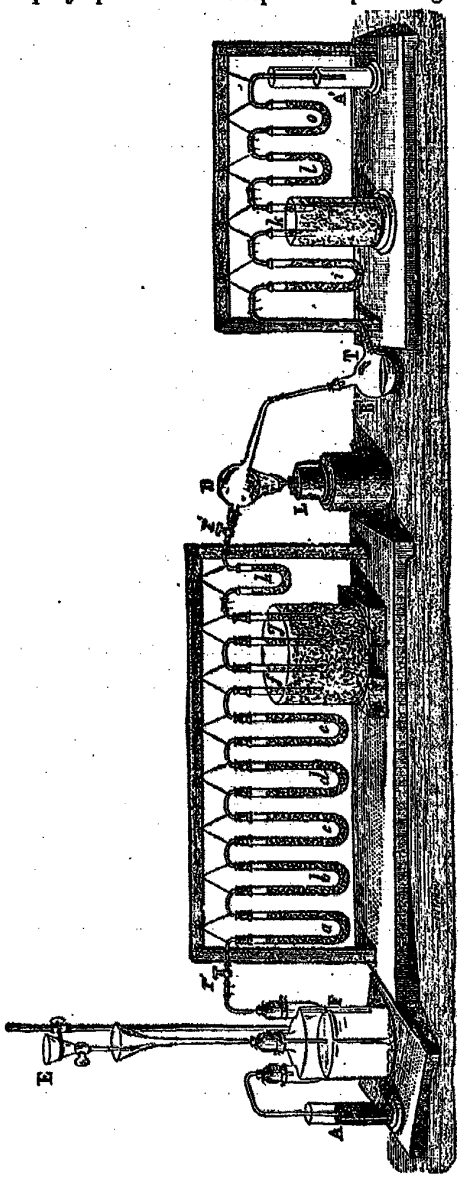


Fig. 36. — Synthèse de l'eau par Dumas.

F, flacon dans lequel l'hydrogène se produit.

E, entonnoir à robinet contenant l'acide sulfurique.

A, éprouvette contenant du mercure et servant de soupape de sûreté pour l'issue du gaz, lorsque la pression est trop grande dans l'appareil.

a, tube contenant des fragments de verre humectés d'azotate de plomb.

b, tube contenant des fragments de verre humectés de sulfate d'agent.

c, tube contenant dans la première branche de la ponce humectée de potasse, et dans la seconde, des fragments de potasse solide ordinaire.

d, *e*, potasse rougie en fragments.

f, *g*, ponce en fragments grossiers, saupoudrés d'acide phosphorique anhydre. Ces tubes sont entourés d'un mélange réfrigérant.

h, tube témoin contenant de la ponce et de l'acide phosphorique anhydre.

B, ballon en verre dur destiné à la réduction de l'oxyde de cuivre ; ce ballon est terminé par un long col effilé ; il est garni d'un robinet *r'* à l'une de ses extrémités; la pointe recourbée pénètre dans l'intérieur d'un tube; la jonction entre l'appareil B et ce tube a lieu au moyen d'un tuyau de caoutchouc.

L, lampe à alcool à double courant, et contenant de l'eau dans l'espace annulaire.

B', ballon destiné à recevoir l'eau qui s'écoule à l'état liquide ; son col T contient des fragments de chlorure de calcium.

i, tube contenant de la potasse rougie.

K, tube contenant de l'acide phosphorique anhydre ; ce tube est entouré d'un mélange réfrigérant.

l, tube témoin à acide phosphorique anhydre.

O, tube à acide phosphorique anhydre non taré, et servant seulement à préserver le témoin du contact de l'air humide.

A', éprouvette contenant de l'acide sulfurique, à travers lequel se dégage l'hydrogène en excès.

La diminution de poids du ballon B indique la quantité d'oxygène ; l'augmentation de poids du ballon B' et des tubes *i* et *k* indique la quantité d'eau produite. La différence entre le poids de l'eau et celui de l'oxygène donne le poids de l'hydrogène. Le poids des tubes témoins doit être le même avant et après l'expérience.

La moyenne de dix-neuf opérations a fourni à Dumas, pour la composition en poids de l'eau, les nombres suivants :

Hydrogène.	11.112
Oxygène	88.888
	100.000

SELS ET GAZ EN DISSOLUTION DANS LES EAUX. — *Eaux minérales.* — Les eaux minérales étaient déjà connues des anciens. Pline les divise d'abord en eaux minérales froides et eaux minérales chaudes, puis, quant à leur action, en *sulfureuses*, en *alumineuses*, en *salines*, en *bitumineuses* et en *acides*.

« Toutes les fontaines chaudes, dit Vitruve, ont une vertu médicinale. Après avoir été chauffées dans le sein de la terre, et pour ainsi dire cuites dans les minéraux à travers lesquels elles passent, les eaux acquièrent une nouvelle force

et un tout autre usage que l'eau commune... Il est à croire que la nature différente du terrain est la cause des différents goûts dans les eaux aussi bien que dans les fruits ; car si les racines des arbres et des vignes, et les semences des plantes, ne prenaient pas chacune pour la production de leur fruit un suc qui tient de la nature du terrain, les mêmes fruits auraient en tout lieu le même goût. »

D'après Vitruve, certaines eaux, comme celles de Lynceste, de Théano, etc., ont la propriété, lorsque les malades en boivent, de dissoudre les calculs de la vessie.

« Pour expliquer cette action, ajoute Vitruve, on n'a qu'à songer aux faits suivants : lorsqu'on plonge un œuf dans du vinaigre, sa coquille se ramollit et se dissout. Il en est de même du plomb, qui se dissout également dans le vinaigre. Le cuivre, les perles et les pierres de chaux se dissolvent de la même manière. Ainsi de toutes ces choses qui se passent sous nos yeux, nous concluons que les acides peuvent attaquer et dissoudre les calculs, et guérir les hommes qui en sont affectés. »

Vitruve observe que l'on peut constater la pureté des eaux par l'évaporation ; si elles ne laissent aucun dépôt après cette opération et si elles cuisent bien les légumes, c'est qu'elles sont pures.

Senèque parle de fontaines incrustantes, dans lesquelles on faisait pétrifier des branches d'arbres que l'on vendait ensuite comme objet de curiosité.

Les anciens connaissaient donc les eaux minérales et les employaient déjà à certains usages médicaux ; bien entendu, ils n'avaient aucune notion des substances qui s'y trouvaient en dissolution, lesquelles, du reste, furent ignorées pendant fort longtemps.

On ne trouve rien dans les auteurs avant le XVIIe siècle ayant rapport à l'analyse des eaux. André Baccius, qui, le premier, publia un traité sur les eaux en 1596, ne dit pas un mot des corps qui peuvent s'y trouver en dissolution ; Tabernæ Montanus (Jacques-Théodore), qui, vers la même époque, donna une énumération des eaux de l'Allemagne, n'en parle pas davantage.

En 1606, Libavius publia un ouvrage sur les eaux minérales, intitulé *De Judicio aquarum mineralium*, dans lequel il recommande, comme un bon procédé d'analyse, d'évaporer les eaux, de peser le résidu salin, et de comparer son poids avec celui de la liqueur employée. Il indique en même temps un moyen très simple pour reconnaître si une eau est *minérale*, c'est-à-dire si elle tient des sels en dissolution. Ce moyen consiste à tremper dans l'eau un drap blanc d'un poids connu, et à le faire sécher ensuite au soleil. Après sa dessiccation complète, on pèse de nouveau le drap : s'il a augmenté de poids et s'il présente des taches, on en conclut que l'eau est chargée de sels en dissolution.

En 1663, Boyle a indiqué quelques réactifs (couleurs bleues végétales) pour reconnaître l'acidité ou l'alcalinité de certaines eaux. On savait déjà avant lui que l'acide vitriolique et le jus de citron rougissaient le sirop de violettes, mais on attribuait ce phénomène à la nature particulière de ces deux substances. Boyle montra que tous les acides produisaient la même coloration, lorsqu'on les mettait en contact avec ce sirop. Il observa également, le premier, que ce

sirop verdissait par le contact des alcalis. Il savait que quelques eaux (sulfureuses) noircissaient l'argent. Il a recommandé l'emploi du microscope pour découvrir dans les eaux minérales les matières organiques en suspension ou la présence des animalcules. La détermination de la densité de ces eaux fixa particulièrement son attention. Critiquant les résultats que les pharmaciens obtenaient, dans leurs laboratoires, à l'aide d'instruments grossiers, il proposa une méthode nouvelle pour déterminer la densité des eaux minérales. Cette méthode consistait à prendre pour terme de comparaison l'eau distillée pesée dans un matras à col cylindrique très long et très étroit (de l'épaisseur d'un tuyau de plume d'oie), à y introduire jusqu'au point de repère, marqué sur le col du matras, l'eau dont il voulait déterminer la densité, puis à peser ensuite l'instrument. Il détermina ainsi le poids de quelques eaux minérales comparativement au même poids d'eau distillée; voici quelques-uns de ses résultats :

	Onces	drachmes	grains.
Eau distillée.	3	4	41
— commune.	3	4	43
— d'Acton	3	4	48 1/2
— d'Epsom	3	4	51
— de Dulwich	3	4	54
— de Stretham	3	4	55
— de Barnet.	3	4	52
— de North-Hall.	3	4	50

Il proposa aussi l'emploi d'une dissolution d'argent dans l'acide azotique pour doser le sel commun dans les eaux de la mer.

En 1665, c'est-à-dire dès le commencement de l'Académie des Sciences, Duclos entreprit l'examen de toutes les eaux de France. Outre les réactifs indiqués par Boyle, il employa la noix de galle, le suc de fleur de la petite iris, le sulfate de fer et la teinture de tournesol. Il commença à examiner le résidu provenant de l'évaporation des eaux, chercha à déterminer, à l'aide du microscope, la forme des sels qui le constituaient, essaya leur saveur et leur solubilité dans l'eau ; il les jetait sur un fer rouge pour essayer d'en découvrir la nature.

Vers 1680, Urbain Hierne publia des essais sur les eaux de Suède ; il s'occupa surtout des eaux acidulées.

En 1685, Boyle indiqua quelques nouveaux procédés pour reconnaître les substances en dissolution dans les eaux. Il recommanda surtout le *foie de soufre* volatil (sulfhydrate d'ammoniaque) pour reconnaître la présence du vitriol vert (sulfate de fer) et du vitriol bleu (sulfate de cuivre). Il ajouta aux réactifs déjà connus les dissolutions de nitre, de sel commun, de sel ammoniac, de sucre de saturne (acétate de plomb), d'acide chlorhydrique et d'ammoniaque.

Dès les premières années du XVIIIe siècle, l'analyse des eaux fit de nouveaux progrès. Régis et Didier employèrent la teinture de fleurs de mauve pour reconnaître la présence des acides et des alcalis. Boulduc recommanda l'emploi de l'eau de chaux ; Burlet, l'alun et le papier de tournesol. En 1707, Geoffroy substitua les capsules de verre évasées pour l'évaporation aux vaisseaux distillatoires fermés.

Boulduc, en 1726 et 1729, conseilla de séparer les matières déposées ou cristallisées à diverses époques de l'évaporation, au lieu de faire évaporer l'eau à siccité pour redissoudre ensuite le résidu, ainsi que cela se pratiquait alors. Il recommanda de précipiter les eaux par l'alcool rectifié, afin de connaître, avant toute évaporation, les sels tenus en dissolution.

Dès le milieu du XVIIIe siècle, la plupart des réactifs étaient donc connus ; mais les conséquences qu'on tira de leurs effets ont été longtemps incertaines et plus ou moins erronées.

Pendant fort longtemps, les opinions sur les matières contenues en dissolution dans les eaux furent très inexactes. Paracelse croyait qu'elles pouvaient renfermer une terre particulière, qu'il prétendait connaître, des sels et tous les métaux. En 1699, Legivre attribuait les propriétés acides des eaux à la présence de l'alun, que Duclos y nia. Ce dernier soupçonna la présence du sulfate de chaux en dissolution dans les eaux, mais ce fut Allen qui l'y montra en 1711. Hierne, en 1682, découvrit la soude dans les eaux d'Egra. Hoffman la trouva ensuite dans plusieurs eaux médicinales. En 1729, Boulduc confirma cette découverte.

Lister, en 1682, trouva la chaux en dissolution dans les eaux ; Le Roi, en 1752, le muriate de chaux (chlorure de calcium) ; Home, en 1756, l'azotate de chaux ; Margraff, en 1759, le muriate de magnésie (chlorure de magnésium). Black, en 1755, fit connaître la vraie nature du sulfate de magnésie, sur lequel Grew avait écrit un petit ouvrage en 1696, et qui était alors connu sous le nom de *sel cathartique amer*, sel que Hoffman avait distingué déjà du sulfate de chaux.

On a discuté longtemps pour savoir si les eaux renfermaient du sulfate de fer. Paracelse regardait ce fait comme prouvé, parce que certaines eaux noircissaient par l'infusion de noix de galle. Comme quelques chimistes n'avaient pu en retirer ce sel par l'évaporation, ils en nièrent l'existence ; mais pour se tirer d'embarras, ils soutinrent que ces eaux ne renfermaient ni fer ni vitriol, mais une espèce de mine de fer subtile, ou, comme ils l'appelaient, l'âme de ce métal.

Hoffman publia, en 1708, un petit traité intitulé *De Methodo examinandi aquas salubres*, dans lequel il s'occupe surtout des eaux minérales gazeuses (1). Il savait que les bulles qui se dégagent de ces eaux sont produites par un fluide élastique qui se dégage, et que c'est celui-ci qui fait éclater les bouteilles dans lesquelles on renferme des eaux gazeuses, comme celles de Wildung et d'Eger. Il avait remarqué que ces bulles se dégagent en abondance, lorsqu'on met dans ces eaux un morceau de sucre ou un acide. S'appuyant sur les expériences de Duclos, il déclara que cet *esprit minéral* (acide carbonique) est de nature acide, parce qu'il rougit la teinture de tournesol. Il constata ensuite chimiquement la présence dans les eaux minérales des substances suivantes :

(1) Van Helmont avait constaté déjà que les eaux de Spa dégagent du *gaz sylvestre* (acide carbonique).

Fer. — D'après lui, on reconnaît la présence du fer à la saveur astringente des eaux qui le tiennent en dissolution, et à la matière ocreuse qu'elles déposent soit spontanément, soit par l'action de la chaleur. Cette matière, après avoir été calcinée avec du charbon, devient attirable à l'aimant, ce qui prouve qu'elle est de la nature du fer. Mais le réactif qu'il préconise surtout est la poudre de noix de galle ; si les eaux minérales ne contiennent que des traces de fer, le réactif n'y produit qu'une coloration purpurine ; si le fer est abondant, on obtient une coloration noire. Puisque le fer n'est pas soluble dans l'eau, qu'est-ce qui le rend ainsi soluble ? C'est l'*esprit minéral*, car à mesure que celui-ci s'échappe dans l'air, l'ocre se précipite au fond du vase. Il constate aussi que le fer se trouve quelquefois en dissolution dans l'eau à l'état de véritable vitriol.

Cuivre. — Ce métal se trouve beaucoup plus rarement dans les eaux. Hoffman constata sa présence, à l'état de vitriol, dans certaines eaux de Hongrie, en le précipitant au moyen d'une lame de fer.

Sel commun. — Il reconnut la présence du sel marin dans l'eau par la forme des cristaux cubiques qu'on obtient par évaporation, et par la décrépitation qu'ils produisent lorsqu'on les jette sur des charbons ardents. Une solution d'argent dans l'acide azotique versée dans une eau contenant du sel commun en dissolution donne un précipité blanc.

Alcali fixe (carbonate de potasse). — On l'obtient par évaporation. Il verdit le sirop de violette. Traité par le sel ammoniac, il dégage de l'alcali volatil (ammoniaque). Avec l'esprit de vitriol (acide sulfurique), il donne des cristaux de tartre vitriolé. Fondu avec le soufre, il donne du *foie de soufre*.

Chaux. Magnésie. — « Un assez grand nombre de sources, dit-il, contiennent un certain sel neutre qui n'a pas encore reçu de nom et qui est à peu près inconnu. Les auteurs l'appellent communément *nitre*. Cependant ce sel n'a absolument rien de commun avec le nitre ; d'abord il n'est point inflammable, sa forme cristalline est toute différente, et il ne donne point d'eau-forte comme le nitre. C'est un sel neutre semblable à l'*arcanum duplicatum* (sulfate de potasse), d'une saveur amère et produisant sur la langue une sensation de froid. Il ne fait effervescence ni avec les acides ni avec les alcalis, et n'est pas très fusible au feu. Ce sel paraît provenir de la combinaison de l'acide sulfurique (*acidum sulphureum*) et d'une terre calcaire de nature alcaline. » Dans un autre écrit il ajoute que cette terre alcaline (obtenue en traitant une solution de sel amer par de l'alcali fixe) diffère essentiellement de la chaux, en ce que celle-ci, traitée par l'esprit de vitriol, donne un sel très peu soluble, qui n'est nullement amer, et qui n'a presque aucune saveur.

Le Dr Seip regardait l'esprit minéral comme un acide volatil sulfureux, qu'on pouvait en obtenir par la distillation ; de ce que les eaux gazeuses changeaient de caractère subitement à l'air, on en avait conclu jusque là que cet acide se dissipait sur-le-champ. Seip expliquait ce changement en disant que cet acide

subtil, uni au fer, abandonnait ce métal pour se combiner à l'alcali; mais, suivant lui, cette union ne pouvait avoir lieu qu'au contact de l'air, et non dans les conduits souterrains.

En 1748, le Dr Springsfeld regarda l'air comme la cause de la dissolution des sels dans l'eau, parce que ceux-ci se déposaient à mesure que l'air se dissipait. Cette opinion fut soutenue ensuite, en 1755, par Venel, qui fabriqua, le premier, les eaux gazeuses artificielles en attaquant dans des vases fermés un carbonate alcalin par un acide.

Black démontra dans les eaux gazeuses la présence de l'*air fixe* (acide carbonique), et, en 1772, Priestley indiqua la manière de charger l'eau d'air fixe, en produisant celui-ci au moyen de la craie et de l'acide sulfurique. Les recherches sur la préparation des eaux de seltz artificielles furent continuées par Bergman, Rouelle, de Chaulnes, Gionatti, Guyton, etc.

On savait que certaines eaux contenaient du soufre en dissolution. Bayen indiqua les moyens de l'en retirer, en 1770. Monnet soupçonna dans ces eaux la présence de la vapeur du foie de soufre (acide sulfhydrique); Bergman y découvrit, en 1774, la présence de ce gaz, auquel il donna le nom de *gaz hépatique*; Rouelle confirma peu après cette découverte. En 1787, Fourcroy donna l'analyse de l'eau d'Enghien, et montra qu'elle renfermait un composé de soufre et d'hydrogène. En 1795, Giobert, en analysant l'eau de Vaudier, confirma l'assertion de Fourcroy.

Bergman a publié une intéressante dissertation sur l'analyse des eaux. « Les eaux, dit-il, tiennent quelquefois mécaniquement des parties très subtiles de silex, de chaux, de magnésie et d'argile. L'argile diminue leur limpidité et produit une couleur qui approche de l'opale; les autres n'y occasionnent pas des changements aussi sensibles, parce que la petitesse des molécules, et l'eau qui les environne, les rendent comme transparentes. Lorsqu'elles sont suffisamment atténuées, elles acquièrent assez de surface, respectivement à leur poids, pour que le frottement qu'elles auraient à vaincre en se précipitant, surpasse, ou du moins fasse équilibre à la force de gravité spécifique qui les entraîne; et quand elles y ont été une fois arrêtées, elles y demeurent suspendues tant que ces conditions subsistent.

« Je vais rapporter présentement les substances qui sont tenues en dissolution, et qui sont unies d'une manière plus intime, soit entre elles, soit avec l'eau.

« L'*air pur* (1) existe dans la plupart des eaux; on l'en sépare par l'ébullition, et à l'aide de la machine pneumatique.

« L'*acide aérien* (acide carbonique) se trouve aussi dans toutes les eaux, mais en quantités diverses, depuis une centième partie de leur volume jusqu'à un volume égal. Il s'élève avec l'air pur sous le récipient de la machine pneumatique. Il donne à l'eau une saveur fraîche, agréable et piquante.

« L'*air inflammable* (hydrogènes carbonés) s'élève quelquefois des eaux.

(1) C'est Boyle qui indiqua le premier l'existence de l'air en dissolution dans l'eau. Schèele montra ensuite que cet air contient une plus grande proportion d'oxygène que l'air atmosphérique.

« Les *autres acides libres* ne s'y rencontrent qu'accidentellement.

« L'*alcali végétal* (potasse) y est rarement, et presque toujours joint à d'autres substances ; quelquefois combiné avec les acides vitriolique ou marin (acide sulfurique ou chlorhydrique), plus souvent avec l'acide nitreux (acide nitrique).

« L'*alcali minéral* (soude) y existe au contraire fréquemment, uni, ou à l'acide aérien, ou à l'acide vitriolique, ou à l'acide marin.

« L'*alcali volatil* (ammoniaque) que les eaux tiennent quelquefois, leur a été fourni probablement par la décomposition des matières végétales et animales.

« La *terre pesante* (baryte) peut s'y trouver unie à l'acide marin.

« La *chaux* s'y trouve fréquemment, combinée avec les acides, ou aérien, ou vitriolique, ou nitreux, ou marin.

« La *magnésie* n'y est pas aussi commune ; on y trouve cependant quelquefois, ou la *magnésie aérée* (carbonate de magnésie), ou le *vitriol de magnésie* (sulfate de magnésie), ou le *nitre de magnésie* (azotate de magnésie), ou le *sel marin de magnésie* (chlorure de magnésium).

« L'*alun* ne s'y rencontre que rarement.

« Le *fer* est de tous les métaux celui qu'on y découvre le plus ordinairement, quelquefois *aéré* (carbonaté), quelquefois à l'état de *vitriol* (sulfate), quelquefois à l'état de *sel marin martial* (chlorure).

« Le *cuivre* n'a encore été trouvé qu'à l'état de vitriol.

« L'*arsenic* n'y est que très rarement.

« Les eaux sont encore chargées quelquefois de la *matière extractive* des substances végétales et animales qu'elles rencontrent dans l'intérieur de la terre ; de là vient qu'elles sont sujettes à se corrompre, lorsqu'il y en a une certaine quantité.

« On trouve aussi, dans les eaux thermales surtout, quelquefois dans les eaux ferrugineuses froides, quelque chose d'*hépatique*, mais le plus souvent si subtil, qu'il s'évapore sur-le-champ à l'air libre, et qu'il ne peut se manifester que par l'odeur. Le vrai foie de soufre y est rarement ; la vapeur qui semble l'indiquer n'est que du soufre réduit en fluide élastique, par l'intermède du phlogistique et la matière de la chaleur....

« Les eaux ne reçoivent jamais à la fois toutes ces matières étrangères ; les unes en ont plus, les autres moins ; ainsi, les eaux du ciel, les eaux terrestres et les eaux de la mer contiennent des principes différents.

« La *neige* recèle une très petite portion de sel marin calcaire (chlorure de calcium) et donne quelques faibles indices d'acide nitreux (acide nitrique) ; lorsqu'elle est récemment fondue, elle est absolument privée d'air et d'acide aérien (acide carbonique) qui existent plus ou moins abondamment dans toutes les eaux.

« L'*eau de pluie* est communément altérée par les mêmes matières, mais à plus grande dose. Il est évident qu'elle les trouve suspendues dans l'atmosphère, dont elle balaie en quelque sorte toutes les immondices, c'est pourquoi on ne la recueille jamais pure : elle n'en est que très peu chargée quand les pluies ou les neiges ont duré pendant plusieurs jours.

« Les *eaux des fontaines* contiennent peu de matières étrangères lorsqu'elles sont très pures ; autrement on y trouve de la terre calcaire (carbonate de chaux), du sel marin calcaire (chlorure de calcium), du sel commun, et quelquefois un peu d'alcali. Celles qu'on nomme minérales tiennent encore de la sélénite (sulfate de chaux), de la magnésie aérée (carbonate de magnésie), du vitriol de magnésie (sulfate de magnésie), du vitriol de Mars (sulfate de fer), du fer aéré (carbonate de fer), etc.

« Les *eaux des fleuves* sont souvent purifiées par le mouvement, au point de ne tenir que de la terre calcaire, du sel commun, et quelquefois un peu d'alcali. Elles sont ordinairement plus légères que les eaux de fontaine, et d'autant plus pures qu'elles roulent avec plus de violence et sur un fond plus dur.

« Les *eaux de puits* fournissent en plus grande quantité les matières que nous venons de nommer, et souvent encore de la sélénite et du nitre.

« Les *eaux des lacs* sont moins limpides et plus pesantes ; elles forment spontanément un dépôt terreux ; elles peuvent tenir toutes les substances que nous avons précédemment indiquées, et sont communément altérées par la matière extractive.

« Les *eaux des marais* ayant moins de mouvement, sont en conséquence moins limpides, plus lourdes, et chargées plus abondamment de matière extractive, ce qui leur donne souvent une couleur plus ou moins jaunâtre obscure.

« Les *eaux de la mer* tiennent du sel commun, du vitriol de magnésie, du sel marin de magnésie, de la sélénite, et beaucoup de matière extractive, produite en partie par cette foule d'animaux qui vivent, meurent et se décomposent dans son sein. »

Bergman employait, dans l'analyse des eaux, les principaux réactifs suivants :

La *teinture de tournesol*, la *teinture de fernambouc* pour reconnaître leur acidité ou leur alcalinité ;

L'*alcali phlogistiqué* (ferrocyanure de potassium) pour reconnaître la présence du fer ;

L'*acide sulfurique* pour précipiter la baryte ;

L'*acide nitrique* pour précipiter le soufre ;

L'*acide du sucre* (acide oxalique) pour précipiter la chaux ;

Le *carbonate de potasse* pour précipiter les terres et certains oxydes métalliques ;

Le *carbonate d'ammoniaque* pour les mêmes usages que le carbonate de potasse ;

L'*eau de chaux* pour reconnaître la présence de l'acide carbonique ;

Le *chlorure de baryum* pour précipiter l'acide sulfurique ;

L'*azotate d'argent* pour reconnaître le sel marin ;

Le *savon* pour reconnaître la dureté des eaux ;

En 1799, Kirwan donna un *Essai sur l'analyse des eaux*, dans lequel il indique une méthode d'analyse, que nous allons résumer.

L'*acide carbonique* libre ou à l'état de bicarbonate peut se reconnaître par les réactifs suivants : eau de chaux ; coloration en rouge de la teinture de tourne-

sol, mais la couleur rouge disparaît par degré : ébullition qui enlève à l'eau la propriété de rougir le tournesol ;

Les *acides minéraux* se reconnaissent à l'aide de la teinture de tournesol, qui prend une couleur rouge permanente ;

L'*hydrogène sulfuré* en dissolution dans une eau se reconnaît aux propriétés suivantes : l'eau exhale l'odeur particulière à ce gaz, elle donne une couleur rouge fugace au papier de tournesol, elle noircit un papier imprégné d'une dissolution d'un sel de plomb, et précipite en noir le nitrate d'argent ;

La présence des *carbonates terreux et alcalins* se découvre aux indices suivants : 1° le papier de curcuma devient brun ; 2° la teinture de bois du Brésil devient bleue ; 3° le papier de tournesol rougi par le vinaigre devient bleu ; 4° lorsque ces changements sont fugaces, on peut en conclure que l'alcali contenu dans l'eau est l'ammoniaque ;

Les *alcalis fixes* en dissolution dans une eau donnent, après l'ébullition de celle-ci, un précipité avec le chlorure de magnésium. L'ammoniaque s'y reconnaît à son odeur ;

Les *carbonates terreux et métalliques* sont précipités par l'ébullition ;

Le *fer* se découvre par les moyens suivants : 1° la teinture de noix de galle donne une coloration brune ; 2° le cyanoférrure de potassium donne un précipité de bleu de Prusse ;

L'*acide sulfurique* est décélé par les sels de baryte solubles ;

L'*acide chlorhydrique* donne un précipité blanc avec l'azotate d'argent ;

La *baryte* est précipitée à l'état de sulfate par l'acide sulfurique ;

La *chaux* est précipitée par l'acide oxalique dans l'eau rendue alcaline.

Pour s'assurer si une eau renferme de la silice, on en évapore une certaine quantité à siccité, puis on traite le résidu par l'acide chlorhydrique : la silice, s'il y en a, reste inattaquée.

Kirwan indique, en outre, une méthode d'analyse quantitative des eaux, dans les détails de laquelle nous croyons inutile d'entrer.

EAU OXYGÉNÉE

L'eau oxygénée a été découverte par Thénard. C'est dans son mémoire intitulé *Observations sur les combinaisons nouvelles entre l'oxygène et divers acides*, lu à l'Académie des Sciences le 27 juillet 1818, qu'on trouve les premières notions relatives à l'eau oxygénée.

En traitant le bioxyde de baryum par les acides, Thénard crut tout d'abord obtenir ainsi de nouvelles combinaisons plus oxygénées que les acides qu'il employait.

« C'est, dit-il, en traitant le peroxyde de baryum par les acides que je suis parvenu à faire ces nouvelles combinaisons, qui, pour la plupart, sont très remarquables et dignes de fixer l'attention des chimistes.

« La première que j'ai observée est celle que l'acide nitrique peut former avec l'oxygène. Lorsque l'on humecte le peroxyde de baryum préparé en satu-

rant la baryte d'oxygène, il se délite, tombe en poudre et s'échauffe à peine. Si, dans cet état, on le délaie dans sept à huit fois son poids d'eau, et si l'on verse dessus peu à peu de l'acide nitrique faible, il s'y dissout facilement par l'agitation sans qu'il se dégage de gaz, et de telle manière que la dissolution est neutre ou sans action sur le tournesol et le curcuma. En ajoutant alors à cette même dissolution une quantité convenable d'acide sulfurique, il se produit un précipité abondant de sulfate de baryte, et la liqueur filtrée ou décantée n'est plus que de l'eau chargée d'acide nitrique oxygéné.

« Cet acide est liquide, incolore; il rougit fortement le tournesol, et ressemble, par presque toutes ses propriétés physiques, à l'acide nitrique.

« Soumis à l'action du feu, il ne tarde point à laisser dégager de l'oxygène; cependant sa décomposition n'est complète qu'autant qu'on le maintient en ébullition pendant quelque temps : il suit de là qu'il serait difficile de le concentrer par la chaleur sans l'altérer. Le seul moyen qui m'ait réussi consiste à le placer dans une capsule, sous le récipient d'une machine pneumatique; à mettre sous ce récipient une autre capsule pleine de chaux, et à faire le vide, à 10 ou 12 centimètres près. J'ai obtenu ainsi un acide assez concentré pour donner, en le distillant, onze fois son volume de gaz oxygène; tandis qu'auparavant, il en donnait tout au plus un volume et demi.

« Il s'unit très bien à la baryte, à la potasse, à la soude, à l'ammoniaque, et les neutralise; mais je doute qu'on parvienne jamais à faire cristalliser les sels qui en résultent. Pour peu qu'on les chauffe, ils se décomposent et abandonnent leur oxygène.....

« Les acides phosphorique, arsénique et probablement borique sont capables, comme l'acide nitrique, de se charger d'oxygène; ils le retiennent beaucoup plus fortement; il en est de même des arséniates et des phosphates oxygénés, si bien que j'espère qu'on pourra obtenir ces sels à l'état solide. Je n'ai point encore pu oxygéner l'acide sulfurique... »

Guidé par ces expériences, Thénard examina l'action de l'acide chlorhydrique sur le bioxyde de baryum. Il croyait obtenir ainsi de l'eau, du chlore et du chlorure de baryum :

$$2HCl + BaO^2 = BaCl + 2HO + Cl.$$

« Il en fut tout autrement : j'obtins de l'acide hydrochlorique oxygéné que j'isolai par l'acide sulfurique. Ce fait me parut si extraordinaire que je multipliai les expériences. L'une des plus décisives est la suivante :

« J'ai pris un fragment de baryte qui, pour passer à l'état de deutoxyde, a absorbé 12 centilit. 41 de gaz oxygène; je l'ai fait ensuite déliter et l'ai dissous dans de l'acide hydrochlorique étendu; après quoi, par l'acide sulfurique, j'en ai précipité toute la baryte. La liqueur filtrée était telle qu'elle ne précipitait ni par l'acide sulfurique, ni par le nitrate de baryte. Dans cet état, je l'ai saturée de potasse et l'ai portée peu à peu à l'ébullition. J'en ai précisément retiré toute la quantité d'oxygène absorbée primitivement par la base, à quelques parties près. Que l'on ajoute que, par l'évaporation, l'acide hydrochlorique oxygéné ne laisse aucun résidu; que l'on observe, de plus, que la baryte, après son oxygé-

nation, exige, pour passer à l'état d'hydrochlorate neutre, la même quantité d'acide qu'avant d'être oxygénée; que l'hydrochlorate qu'elle forme alors ressemble à l'hydrochlorate ordinaire, et l'existence de l'acide hydrochlorique oxygéné ne devra plus paraître douteuse. »

L'acide hydrochlorique oxygéné, que Thénard croyait avoir obtenu dans cette opération, se serait formé suivant la réaction :

$$HCl + BaO^2 = BaCl + HClO^3.$$

Thénard continua ses recherches sur ce sujet, et le 13 sept. de la même année, il fit part à l'Académie de ses *Nouvelles observations sur les acides et les oxydes oxygénés*.

« J'ai annoncé, dit-il, dans mes précédentes observations, que les acides hydrochlorique, nitrique, etc., étaient susceptibles de s'oxygéner plusieurs fois. Il était important de déterminer la quantité d'oxygène qu'ils pouvaient prendre; c'est ce que j'ai fait pour l'acide hydrochlorique, comme je vais le dire succinctement. J'ai pris de l'acide hydrochlorique liquide au point de concentration où, en le combinant avec la baryte, il en résultait une dissolution qui, par une légère évaporation, laissait déposer des cristaux d'hydrochlorate. J'ai saturé cet acide de deutoxyde de baryum réduit en pâte molle par l'eau et la trituration; ensuite j'ai précipité la baryte de la liqueur par une quantité convenable d'acide sulfurique ; puis j'ai repris l'acide hydrochlorique oxygéné ; je l'ai traité par le deutoxyde de baryum et l'acide sulfurique pour l'oxygéner de nouveau, et je l'ai ainsi chargé d'oxygène jusqu'à quinze fois. Cette opération se fait les cinq à six premières fois sans qu'il se dégage de gaz oxygène, surtout si l'on ne sature pas complètement l'acide hydrochlorique et si l'on verse l'hydrochlorate dans l'acide sulfurique ; mais, au-delà il est difficile de ne pas perdre un peu d'oxygène ; la majeure partie de ce gaz, toutefois, reste unie à l'acide. J'ai obtenu ainsi un acide qui contenait trente-deux fois son volume d'oxygène à la température de 20° et sous la pression 0 m. 76, et seulement quatre volumes et demi de gaz hydrochlorique, c'est-à-dire que le volume de l'oxygène étant 7, celui de l'acide hydrochlorique n'était que de 1.

« Quoique l'acide hydrochlorique oxygéné préparé par la méthode que je viens de décrire contienne une grande quantité d'oxygène, il n'en est point alors saturé; il peut en recevoir une nouvelle portion ; mais pour la lui faire absorber facilement, il faut employer un nouveau moyen. Ce moyen consiste à mettre l'acide hydrochlorique oxygéné en contact avec le sulfate d'argent; à l'instant il se forme du chlorure d'argent insoluble et de l'acide sulfurique oxygéné très soluble. Lorsque celui-ci est séparé par le filtre, on y ajoute de l'acide hydrochlorique, mais en moindre quantité que n'en contient l'acide hydrochlorique oxygéné, dont on se sert d'abord ; alors, dans le mélange d'acide sulfurique oxygéné et d'acide hydrochlorique, on verse assez de baryte seulement pour précipiter l'acide sulfurique ; et tout à coup l'oxygène, abandonnant l'acide sulfurique, fait passer celui-ci au *summum* d'oxygénation. L'on voit donc que l'on peut transporter tout l'oxygène de l'un de ces deux acides à l'autre, et pour peu qu'on réfléchisse, l'on verra aussi que, pour obtenir de l'acide sulfurique au

summum d'oxygénation, il n'y aura qu'à verser de l'eau de baryte dans l'acide sulfurique oxygéné, de manière à précipiter seulement une partie de l'acide. Toutes ces opérations, avec un peu d'habitude, se font sans aucune espèce de difficulté.

« En combinant les deux méthodes dont je viens de parler, j'ai pu obtenir de l'acide hydrochlorique oxygéné, qui contenait en volume tout près de seize fois autant d'oxygène que d'acide hydrochlorique réel. Il était si faible, d'ailleurs, que d'un volume d'acide, l'on ne retirait que 3 vol. 63 de gaz oxygène, sous la pression de 76 cent. et à la température de 18°,5.

Dans un second mémoire lu la même année (24 novembre 1818) devant l'Académie des Sciences, Thénard annonça que l'eau seule pouvait s'oxygéner. « J'ai fait voir, dit-il, dans mes premières recherches sur les acides oxygénés, qu'en mettant de l'oxyde d'argent en contact avec l'acide hydrochlorique oxygéné, tout l'oxygène de celui-ci se dégageait à l'instant même, et, qu'au contraire, il restait tout entier dans la liqueur, lorsqu'au lieu d'oxyde d'argent, on employait cet oxyde uni aux acides sulfurique, nitrique, phosphorique, fluorique, etc. Quelle conséquence devait-on tirer de ces expériences? Que l'oxygène pouvait s'unir aux acides par l'intermède de l'eau, et qu'il ne s'unissait pas à l'eau seule; car, si cette dernière union eût été possible, pourquoi ne se serait-elle pas faite à mesure que l'acide hydrochlorique eut été détruit par l'oxyde d'argent? Mais, il est évident que cette manière de raisonner ne doit plus paraître exacte depuis que j'ai démontré que l'oxyde d'argent, l'argent et beaucoup d'autres substances avaient la propriété de produire des altérations chimiques par une action purement physique; il devenait donc nécessaire de faire de nouvelles recherches pour s'assurer si l'eau seule ne serait pas susceptible de s'oxygéner.

« D'abord, j'ai pris de l'acide hydrochlorique oxygéné; j'y ai mis peu à peu de l'oxyde d'argent, de manière que l'acide fut complètement détruit sans que, pour cela, il y eut excès d'oxyde; chaque fois que je mettais de l'oxyde, il se produisait une effervescence très sensible, et, en dernier résultat, la liqueur filtrée, c'est-à-dire l'eau ne retenait pas d'oxygène.

« Voyant que cette opération et plusieurs autres que je ne rapporte pas ici, ne réussissaient pas, je tentai l'oxygénation de l'eau par l'acide sulfurique oxygéné et l'eau de baryte. A cet effet, je versai peu à peu l'eau de baryte dans l'acide sulfurique oxygéné, en ayant soin d'agiter constamment la liqueur. Lorsque j'approchai du point de saturation, je remarquai que l'effervescence qui, jusque-là, n'avait pas été sensible, devenait assez vive, et que le sulfate de baryte se précipitait en flocons. J'achevai la saturation le plus tôt qu'il me fût possible et je filtrai. J'obtins une liqueur qui ne contenait ni acide sulfurique ni baryte; du moins, elle ne précipitait ni par le nitrate de baryte ni par l'acide sulfurique. Cependant, elle renfermait beaucoup d'oxygène. Evaporée jusqu'à siccité, elle ne laissait qu'un résidu à peine appréciable qui n'avait probablement aucune influence sur l'oxygénation du liquide. L'eau, d'après cela, paraît donc capable de pouvoir être oxygénée, et je sais déjà qu'elle peut prendre plus de six fois son volume d'oxygène.

« L'eau oxygénée, placée dans le vide, n'abandonne pas l'oxygène qu'elle contient ; elle se concentre et finit par se vaporiser. Plongé dans un mélange frigorifique, elle se congèle sans subir d'altération, tandis qu'elle perd tout son oxygène par une chaleur de 100°. »

Un peu plus tard (18 janvier 1819), Thénard annonce qu'il est arrivé à obtenir de l'eau oxygénée contenant 41 fois son volume d'oxygène :

« 1200 p. d'eau, qui contenaient seulement trois fois et demie leur volume d'oxygène, ayant été placées dans un verre, sous le récipient de la machine pneumatique, au-dessus d'une capsule presque pleine d'acide sulfurique, se sont promptement congelées et se sont réduites, en quelques jours, à 30 parties. L'eau, dès lors, au lieu de 3 volumes et demi, en renfermait 41, et je suis convaincu que si la quantité sur laquelle j'opérais m'avait permis de pousser l'évaporation beaucoup plus loin, j'aurais obtenu de l'eau beaucoup plus oxygénée....

« L'eau oxygénée, concentrée au point de contenir 41 fois son volume d'oxygène, m'a présenté les propriétés suivantes :

« Elle est insipide, inodore, sans couleur, sans action sur le tournesol ; elle se congèle et se vaporise dans le vide sans se décomposer. La chaleur de l'eau bouillante en dégage promptement tout l'oxygène : il en est de même du charbon, du peroxyde de manganèse, du peroxyde de cobalt, du peroxyde de plomb, de l'oxyde d'argent, de l'oxyde de platine et du platine lui-même, de l'osmium, de l'argent, de l'or, du palladium, du rhodium, de l'iridium, lorsque ces métaux sont très divisés... »

Thénard remarque que dans ces décompositions, le liquide s'échauffe très notablement, tandis que, dans les idées reçues, il devrait y avoir, au contraire, abaissement de température. Il obtint ensuite successivement de l'eau oxygénée renfermant 120 fois, puis 400 fois, et enfin 475 fois son volume d'oxygène.

« Dans cet état de saturation, elle possède des propriétés toutes particulières ; les plus remarquables sont les suivantes :

« Sa densité est de 1,453 ; aussi, lorsque l'on en verse dans de l'eau non oxygénée, la voit-on couler, à travers ce liquide, comme une sorte de sirop, quoiqu'elle y soit très soluble. Elle attaque l'épiderme presque tout à coup, la blanchit et produit des picotements dont la durée varie en raison de la couche de liqueur qu'on a appliquée sur la peau ; si cette couche était trop épaisse ou si elle était renouvelée, la peau elle-même serait attaquée et détruite. Appliquée sur la langue, elle la blanchit aussi, épaissit la salive et produit sur le goût une sensation difficile à exprimer, mais qui se rapproche de celle de l'émétique. Son action sur l'oxyde d'argent est des plus violentes : en effet, chaque goutte de liqueur que l'on fait tomber sur l'oxyde d'argent sec produit une véritable explosion et il se développe tant de chaleur que, dans l'obscurité, il y a en même temps dégagement de lumière très sensible. Outre l'oxyde d'argent, il y a beaucoup d'autres oxydes qui agissent avec violence sur l'eau oxygénée : tels sont le peroxyde de manganèse, celui de cobalt, les oxydes de plomb, de platine, de palladium, d'or, d'iridium, etc. Nombre de métaux très divisés donnent également lieu au même phénomène. Je citerai seulement l'argent, le platine, l'or,

l'osmium, l'iridium, le rhodium, le palladium. Dans tous les cas précédents, c'est toujours l'oxygène ajouté à l'eau qui se dégage, et quelquefois aussi celui de l'oxyde ; mais, dans d'autres, une partie de l'oxygène se combine au métal même : c'est ce que nous présentent l'arsenic, le molybdène, le tungstène, le sélénium. Ces métaux s'acidifient souvent même avec production de lumière. »

Thénard remarque aussi que l'eau oxygénée est rendue plus stable par la présence d'une petite quantité d'acide, notamment des acides phosphorique, sulfurique, chlorhydrique, nitrique, oxalique, etc. Si l'on chauffe, dit-il, l'eau oxygénée au point d'en dégager de l'oxygène, puis qu'on l'acidule alors avec l'un des acides ci-dessus, le dégagement gazeux cesse immédiatement. Il suppose que ce phénomène est dû à une sorte de combinaison entre l'acide et l'eau oxygénée, opinion qui a été émise de nouveau ensuite par Meissner.

SOUFRE

Le soufre se rencontre en abondance dans certaines localités à l'état natif, c'est-à-dire avec ses caractères propres ; il est donc connu de toute antiquité.

Pline considère le soufre comme une terre. « Parmi les autres genres de terre, dit-il, le plus remarquable peut-être est le soufre, qui est un des plus puissants agents. On trouve du soufre dans les îles Eoliennes (Lipari), situées entre la Sicile et l'Italie, et qui, avons-nous dit, sont en ignition. Mais le plus célèbre vient de l'île de Mélos. On en trouve aussi en Italie, au territoire de Naples, en Campanie, dans les coteaux nommés Leucogées. Là, retiré de la mine, on le purifie avec le feu. Il y a quatre espèces de soufre : le soufre vif, que les Grecs nomment apyros ; on le trouve solide, c'est-à-dire à l'état de blocs ; seul (les autres, en effet, sont fondus, et on les purifie en les faisant bouillir avec de l'huile), il est extrait à l'état vif, transparent et vert ; c'est le seul qu'emploient les médecins ; le soufre appelé glèbe, qu'on n'emploie que dans l'atelier des foulons ; une troisième espèce, dont on ne se sert que pour les laines, en vapeur, et qui ne fait que les rendre blanches et moelleuses ; on la nomme egula ; enfin une quatrième espèce, qu'on emploie surtout pour soufrer les mèches. Au reste le soufre a tant de vertus que, jeté sur le feu, l'odeur qu'il répand fait connaître si une personne est sujette au mal caduc. Anaxilaüs faisait du soufre un amusement ; il en mettait avec des charbons allumés dans une coupe à vin, et, la promenant tout enflammée autour des convives, il leur donnait par le reflet la pâleur lugubre de la mort.....

« Nulle substance ne s'allume plus facilement, ce qui prouve qu'il contient beaucoup de feu. »

Cette dernière phrase rappelle la théorie que Stahl a émise au XVIIe siècle ; aussi fut-elle ainsi traduite, vers le milieu du XVIIIe siècle, par de Sivry :

« Le soufre est, de toutes les matières, la plus inflammable ; *ce qui fait voir que le soufre contient beaucoup de phlogistique.* »

Le soufre était encore employé par les anciens dans certaines cérémonies religieuses.

Jusqu'à l'époque où le soufre fut reconnu comme un élément, on se fit sur sa nature une foule d'idées bizarres.

« Il n'y a point de nom qu'on ait autant employé que celui-ci dans la chimie, dit Macquer, et en même temps dont on ait si fort abusé. Les anciens chimistes n'en avaient pas d'autres pour désigner toutes les substances inflammables et combustibles, de quelque nature différente qu'elles fussent d'ailleurs. Le soufre selon eux, était un des principes des corps ; ils ne parlaient que des soufres des métaux, des soufres des plantes, des soufres des animaux ; les huiles, les esprits ardents, les résines, les bitumes étaient des soufres ; ils trouvaient en un mot du soufre partout ; et même encore à présent les alchimistes, et ceux qui, comme eux, n'ont que des idées confuses de la chimie, et ne l'ont lue que dans de vieux livres, ont la tête remplie et embrouillée de tous ces soufres, dont ils parlent sans cesse avec d'autant plus d'emphase, qu'ils entendent moins la matière. »

Au VIIIe siècle, Geber croyait que les métaux étaient composés de soufre et de mercure. « Le soufre, dit-il, est une substance homogène et d'une très forte composition. Quoique ce soit une matière grasse, on ne peut pas lui enlever son huile par la distillation. On ne le calcine qu'avec perte. Il est volatil comme un esprit. Tout métal qui est calciné avec le soufre augmente de son poids d'une manière palpable. Tous les métaux peuvent être combinés avec ce corps, excepté l'or, qui se combine difficilement avec lui. Le mercure produit avec le soufre l'*uzufur* ou cinabre. Le soufre noircit, en général, les métaux. Il ne transforme pas le mercure en or ni en argent, comme se le sont imaginé quelques philosophes. »

Agricola, après avoir annoncé que le soufre se rencontre apyre, c'est-à-dire à l'état natif, aux environs du mont Hécla, en Italie dans le territoire de Naples, en Sicile, dans les îles Olgades (Lipari), en Pannonie, etc., et rappelé l'usage qu'en faisaient les anciens, nous apprend à quels emplois il servait de son temps. « On fabrique des mèches soufrées qui, après avoir reçu l'étincelle provenant de la friction du fer et du caillou, nous servent à allumer les bois secs et les chandelles... Ces mèches soufrées consistent en fil de lin et de chanvre, en bois minces enduits de soufre.

« On fait aussi entrer le soufre — exécrable invention ! — dans cette poudre qui lance au loin des boulets de fer, d'airain ou de pierre, instruments de guerre d'un genre nouveau. » (Cité par le D[r] Hœfer).

Le soufre, suivant Lefèvre, Glaser, et la plupart des chimistes de cette époque, est une résine, ou graisse terrestre, mêlée d'un sel acide vitriolique.

« Le soufre, dit Lémery, est un bitume minéral inflammable qu'on tire de plusieurs endroits de l'Europe, mais particulièrement de la Sicile ; il y en a de deux espèces générales, un gris, et l'autre jaune.

« Le gris est appelé *soufre vif*, à cause qu'il nous est apporté en morceaux informes, comme il est sorti de la terre ; c'est une espèce de glaise, il doit être friable, doux au toucher, facile à prendre feu ; il contient de l'huile, du sel acide, et de la terre.....

« Le jaune, ou commun, est appelé *soufre en canon*, à cause de sa figure ; il a été fondu, purifié de sa terre la plus grossière et jetté dans des moules qui l'ont

formé en bâtons, comme nous le voyons ; il contient beaucoup d'huile et de sel vitriolique, peu de terre. »

Le soufre en brûlant, dans de certaines circonstances, donne naissance à de l'acide sulfurique ; Stahl en conclut que le soufre est un corps composé d'acide sulfurique et de phlogistique. Il n'y a, suivant lui, qu'une seule substance capable de combustion ; et c'est à celle-ci qu'il donna le nom de phlogistique. Tous les corps combustibles en contiennent en plus ou moins grande quantité ; et, la combustion de ces corps n'est autre chose que leur séparation d'avec le phlogistique. Tous les corps combustibles, excepté ceux, s'il en existe, qui ne consistent qu'en phlogistique pur, sont formés par la combinaison d'un corps incombustible avec le phlogistique. Pendant leur combustion, le phlogistique s'échappe, tandis que le corps incombustible reste comme résidu. Pendant la combustion du soufre, il reste de l'acide sulfurique ; le soufre est donc un composé d'acide sulfurique et de phlogistique.

Stahl, pour établir sa théorie, s'efforça de démontrer qu'on peut obtenir l'acide sulfurique en chassant le phlogistique du soufre, et qu'on peut former le soufre en combinant ensemble l'acide sulfurique et le phlogistique.

Si, après avoir mêlé ensemble de la potasse et du soufre, on chauffe ce mélange, on obtient, par la combinaison de ces deux substances, une masse cassante de couleur brune. En exposant ce composé, préalablement réduit en poudre, à une douce chaleur, dans un vaisseau ouvert, le soufre disparaît peu à peu et est remplacé par de l'acide sulfurique combiné avec la potasse. Dans cette opération, suivant Stahl, le phlogistique s'est dissipé, et l'acide est resté. Pour reproduire le soufre, il faut recombiner le phlogistique avec l'acide sulfurique. Stahl mélangea, dans un creuset, le composé d'acide sulfurique et de potasse avec du charbon, corps très riche en phlogistique, recouvrit le mélange avec un creuset renversé et chauffa fortement. Il retira ensuite le creuset du feu, le laissa refroidir et examina la matière qu'il renfermait ; il constata que le charbon avait disparu et qu'il n'était resté qu'un mélange de soufre et de potasse combinés ensemble, mais d'une couleur plus foncée produite par le résidu charbonneux. Or le creuset contenait primitivement trois substances, savoir, la potasse, l'acide sulfurique et le charbon ; deux d'entre elles avaient disparu et se trouvaient remplacées par du soufre. Celui-ci résultait donc de la combinaison de l'acide sulfurique avec le charbon ; mais le charbon est formé en totalité de phlogistique, moins la petite portion qui avait noirci le résidu dans le creuset. Le soufre provenait donc, en définitive, de la combinaison de l'acide sulfurique avec le plogistique. (Stahl. *Opusc. chimico-physico-med. Anatomia sulphuris comm.*) Cette explication parut si satisfaisante, que la composition du soufre, telle qu'elle l'établissait, fut regardée comme une des vérités les mieux démontrées de la chimie, jusqu'au jour où Lavoisier prouva, à la suite de ses recherches sur la combustion, que le soufre est un élément, qui, par sa combustion dans l'air, se combine à l'oxygène de celui-ci, et que l'acide sulfurique, est un composé de soufre et d'oxygène.

Etats allotropiques. Si, ainsi que l'a indiqué Rouelle, on abandonne à un refroidissement lent un creuset contenant du soufre fondu, puis qu'on perce avec

une tige de fer rouge la surface solidifiée afin de faire écouler l'excès de soufre resté liquide, on obtient sur les parois du creuset de longues aiguilles transparentes, d'un jaune légèrement brun, appartenant au système du prisme oblique à base rhombe.

Lorsqu'on abandonne une dissolution de soufre dans le sulfure de carbone à l'évaporation spontanée, il se dépose de magnifiques cristaux octaédriques, jaunes et transparents, appartenant au prisme rhomboïdal droit, identiques à ceux qu'on trouve dans la nature. Le soufre est donc dimorphe. C'est Mitscherlich qui constata, le premier, le dimorphisme de soufre (1823). « Je me suis procuré, dit il, des cristaux artificiels de soufre par deux procédés différents, en laissant évaporer du sulfure de carbone dans lequel une quantité de soufre était dissoute et en fondant du soufre que j'ai laissé refroidir lentement. Les cristaux naturels de soufre et ceux que l'on obtient du sulfure de carbone ont la même forme cristalline avec les mêmes modifications, mais différente de celle que le soufre fondu affecte. En fondant le soufre naturel on obtient des cristaux que le soufre ordinaire présente après être fondu.

« La forme primitive des cristaux de soufre naturel et de soufre obtenu par l'évaporation du sulfure de carbone est un octaèdre à base rhombe, ainsi que Haüy l'a déterminé....

« La forme primitive des cristaux obtenus par la fusion de soufre est un prisme oblique à base rhombe.... »

Le soufre mou était déjà connu au XVIIIe siècle. « On met, dit Baumé, du soufre dans un creuset ; on le place entre des charbons ardents : il ne tarde pas à entrer en fusion. Cette première fusion est liquide ; mais, en tenant le soufre un instant de plus sur le feu, il acquiert une consistance beaucoup plus épaisse. Lorsqu'il est dans cet état, on le coule dans une terrine pleine d'eau : on trouve qu'il a acquis une couleur rouge, et qu'il est mou comme de la cire : il se pétrit facilement entre les doigts, au lieu d'être sec et cassant, comme l'est le soufre ordinaire.

« Le ramollissement du soufre vient de ce que, dans cette opération, l'eau a dissous une certaine quantité d'acide ; en sorte que le soufre qui reste contient une plus grande quantité de phlogistique. Le soufre, dans les premiers instants de la fusion, est fluide ; mais il épaissit considérablement après ; et c'est dans cet état qu'il faut le couler dans l'eau pour l'avoir mou : si on le coulait avant cet épaissement, il serait sec et cassant, comme il l'était auparavant. »

Fourcroy croyait que le soufre mou renfermait de l'oxygène.

Tompson reproduit également cette opinion. « On pense généralement aujourd'hui que cet épaissement du soufre, ainsi que sa couleur rouge, lorsque sa fusion a été prolongée, sont dus à une petite quantité d'oxygène avec laquelle il s'est combiné ; ce qui, dans cet état, lui a fait donner le nom d'oxyde de soufre. »

Dumas, en 1827, étudia les changements de coloration éprouvés par le soufre sous l'influence de la chaleur, ainsi que les propriétés du soufre refroidi brusquement après avoir été chauffé à différentes températures. Le tableau suivant résume ses expériences sur ce sujet :

Température.	Soufre chaud.	Soufre refroidi brusquement par immersion dans l'eau.
110°	Très liquide, jaune.	Très friable, couleur ordinaire.
140°	Liquide, jaune foncé.	id. id.
170°	Épais, jaune orangé.	Friable, id.
190°	Plus épais, orangé.	Mou et transparent d'abord, mais bientôt friable et opaque, couleur ordinaire.
220°	Visqueux, rougeâtre.	Mou et transparent, couleur de succin.
230 à 260°	Très visqueux, brun-rouge.	Très mou, transparent, de couleur rougeâtre.
Point d'ébullition.	Moins visqueux, brun-rouge.	Très mou, transparent, couleur brun-rouge.

« Il est difficile, dit Dumas, d'assigner une cause à des phénomènes aussi éloignés des modifications habituelles de la matière. Toutefois on aperçoit bien nettement comme cause prochaine le passage à l'état cristallin. Lorsque le soufre cristallise, il devient dur, cassant et opaque. Lorsque le refroidissement subit empêche sa cristallisation, il reste mou, transparent et conserve cet état particulier jusqu'au moment où il cristallise, ce qui a lieu presque toujours vingt ou trente heures après la trempe. »

Les différences que présente le soufre sous ces trois états allotropiques ont été signalées d'abord par Frankenheim (1840), et ensuite étudiées par Scheerer et Marchand (1842). Frankenheim proposa de désigner ces trois états par les symboles suivants : $S\alpha$, pour le soufre jaune cristallisé en octaèdres ; $S\beta$, pour le soufre prismatique, $S\gamma$ pour le soufre mou.

Ch. Deville a annoncé (*Comptes-rendus des séances de l'Académie des sciences*, 1848) que les soufres qui ont subi un refroidissement brusque ou une *trempe*, comme le soufre en fleurs et le soufre mou, laissent, quand on les traite par le sulfure de carbone, un résidu très notable, et qui varie de 0,11 à 0,35 du poids primitif. C'est donc Ch. Deville qui découvrit le soufre insoluble. Fordos et Gélis, en 1851, obtinrent du soufre insoluble, par voie humide, en traitant le chlorure de soufre par l'ammoniaque ; ils cherchaient à préparer un composé décrit, dans le *Traité de chimie* de Gmelin, sous le nom de *sulfure d'azote de Grégory*. Ils analysèrent la masse jaune précipitée, et reconnurent qu'elle était constituée par du soufre, dont une partie était insoluble dans le sulfure de carbone. « Il était évident, disent-ils, que le soufre insoluble dans le sulfure de carbone qui s'était présenté à nous en cherchant à reproduire le sulfure d'azote de M. Grégory, n'était autre que le soufre trouvé par M. Deville dans la fleur de soufre et le soufre mou.

« Cependant M. Deville attribue cette modification du soufre à un refroidissement brusque ou à un phénomène de trempe ; et cette explication, très convenable pour les circonstances particulières de production observées par ce savant, ne saurait être acceptée pour le cas où ce soufre insoluble s'est présenté à nous, la chaleur n'intervenant ici en aucune manière.

« Cette production par la voie humide d'un soufre modifié, insoluble dans le sulfure de carbone, nous a fait penser qu'il serait possible d'en obtenir dans d'autres circonstances, et nous n'avons pas tardé à reconnaître qu'il s'en trouve une très grande quantité dans le dépôt que produit le traitement des chlorures de soufre par l'eau.

« Ce résultat démontre clairement que, dans l'expérience de M. Grégory, l'ammoniaque n'intervient que pour donner naissance à divers composés qui se mêlent au soufre et en changent les propriétés.

« Nous avons encore rencontré le soufre modifié dans le dépôt résultant de l'action de l'acide chlorhydrique sur les hyposulfites en dissolution.

« On en trouve également et en quantité notable dans le précipité produit par l'action de l'acide sulfureux sur l'acide sulfhydrique en présence de l'eau.

« Le soufre que donnent les polysulfures lorsqu'on les traite par des acides n'en contient que des traces. »

M. Berthelot a étudié avec soin les différents états allotropiques du soufre. Nous ne saurions mieux faire, pour résumer nos connaissances actuelles sur ce sujet, que de reproduire ici une leçon faite au Collège de France, en 1870, par ce savant chimiste.

« Le soufre se manifeste sous une grande variété d'états distincts, les uns produits par des méthodes physiques, les autres par des procédés chimiques. Tels sont :

« Le *soufre octaédrique*, état normal, le seul définitivement stable dans les conditions ordinaires.

« Le *soufre prismatique*.

« Le *soufre amorphe soluble*, transformable par simple dissolution en soufre cristallisable.

« Le *soufre amorphe insoluble*, préparé par simple refroidissement.

« Le *soufre amorphe insoluble*, extrait de la fleur de soufre ou préparé par un refroidissement opéré en présence de l'acide sulfureux.

« Le *soufre mou*, préparé par refroidissement brusque.

« Le *soufre huileux* des hyposulfites, *soluble* dans le sulfure de carbone, mais transformable spontanément dans

« Le *soufre huileux insoluble*, lequel se change à son tour en un mélange de soufre cristallisable et de *soufre amorphe insoluble des hyposulfites*, etc.

« Nous allons passer en revue ces divers états, en insistant surtout sur les conditions dans lesquelles ils prennent naissance et sur leurs relations avec la nature des combinaisons dont ils sont extraits et dans lesquelles ils peuvent être engagés de nouveau.

« Commençons par les états produits sous une simple influence physique, celle de la chaleur.

« Voici du soufre octaédrique placé dans une petite cornue, nous le chauffons lentement sur une lampe. Il entre en fusion à 113 degrés, en formant un liquide jaune dont la couleur se fonce de plus en plus. Cependant, à mesure que la température s'élève, la fluidité du liquide diminue ; il s'épaissit sans cesse, et vers 170 degrés il a pris une consistance telle que la cornue peut être renversée sans

que le soufre s'écoule. Continuons à chauffer ; le soufre se fonce encore davantage, mais il redevient peu à peu fluide, et quand il atteint la température de 448 degrés, il bout et se réduit en une vapeur orangée. Laissons alors refroidir lentement la cornue, et le soufre va repasser en sens inverse par la même série d'états précédemment observée : sa fluidité diminue, il s'épaissit ; vers 170 degrés, il est devenu presque solide ; puis il se liquéfie de nouveau, sa teinte jaunit, à 113 degrés il cristallise.

« Il y a là des phénomènes singuliers et contraires à ceux que l'on observe en général. Lorsqu'on échauffe par exemple de l'eau solide et de l'acide acétique cristallisé, la fluidité croît avec l'élévation de température, depuis l'état solide jusqu'à l'état gazeux.

« A cette viscosité croissante du soufre répond d'ailleurs un changement semblable dans sa dilatation. Voici en effet les nombres trouvés par Despretz pour le coefficient moyen de dilatation du soufre :

Entre 110-130	degrés.	0,00062
130-150	»	0,00054
150-200	»	0,00035
200-250	»	0,00038

« Le coefficient du soufre, contrairement à ce qui arrive en général, passe donc par un minimum entre 150 et 200 degrés.

« Les changements de couleur que présente le soufre échauffé n'ont pas la même signification, car ils se présentent en général dans l'étude des divers corps jaunes et orangés. Chauffons du massicot : cette poudre jaune va rougir et se foncer de plus en plus ; de même l'oxyde rouge de mercure devient presque noir, lorsqu'on l'échauffe, pour reprendre sa teinte initiale par refroidissement. Réciproquement, le polysulfure d'ammonium, corps d'un rouge rubis, devient jaune lorsqu'on le refroidit dans l'acide carbonique solide ; la naphtaline nitrée, corps jaune à la température ordinaire, devient presque blanche à — 78 degrés, etc.

« Mais les changements de dilatation et de cohésion ont une toute autre signification.

« Il semble donc que le soufre éprouve un changement particulier entre les limites de température signalées plus haut. Pour saisir cet état, l'idée qui se présente d'abord, c'est de refroidir brusquement le soufre et d'examiner s'il conserve à la température ordinaire quelque chose de particulier. En effet, le soufre que nous refroidissons ainsi, en le faisant couler en minces filets dans de l'eau froide, reste amorphe, mou et élastique ; au lieu de se cristalliser, comme il le ferait sous l'influence d'un refroidissement lent ; c'est l'état de *soufre mou*. Ce soufre a, comme on dit, conservé une portion de chaleur latente. Sous l'influence du temps, il durcit peu à peu, perd son élasticité et reprend un état analogue à celui du soufre ordinaire. Si on le porte à 100 degrés, le changement s'opère brusquement et avec un dégagement de chaleur qui peut être évalué, d'après les expériences de M. Regnault, à 12 calories environ pour 1 gramme de soufre.

« Ce n'est pas tout : le soufre mou qui a durci spontanément n'est pas entièrement revenu à l'état de soufre cristallisable. En effet, M. Ch. Deville, ayant eu l'idée de le traiter par le sulfure de carbone, qui dissout le soufre cristallisable, a reconnu que le soufre mou durci laissait une portion insoluble s'élevant à 15, 20, 30 centièmes. C'est le *soufre amorphe insoluble*. Il a fait la même observation sur la fleur de soufre, produite en condensant brusquement les vapeurs de soufre. En reprenant ces recherches, j'ai observé que le soufre insoluble de la fleur de soufre n'est pas identique avec celui du soufre trempé ; il s'en distingue par une plus grande stabilité. En effet, les deux soufres insolubles, étant portés à 100 degrés, se changent peu à peu en soufre cristallisable ; mais le changement est bien plus rapide sur le soufre trempé que sur le soufre de la fleur de soufre. Il suffit même de faire bouillir le premier pendant quelques minutes avec l'alcool absolu pour le changer en soufre cristallisable ; tandis que le soufre insoluble extrait de la fleur résiste à cette épreuve : je fais l'expérience sous vos yeux. Je reviendrai tout à l'heure sur ces différences entre le soufre préparé par simple trempe et le soufre insoluble extrait de la fleur, et j'en donnerai l'explication.

« Quoi qu'il en soit, les faits précédents établissent l'existence d'un soufre insoluble dans le sulfure de carbone, préparé au moyen du soufre mou. Il s'agit d'éclaircir l'origine de ce soufre insoluble et le mécanisme de sa formation. Ce soufre est-il produit par la trempe, c'est-à-dire par le simple fait d'un refroidissement brusque ? Ou bien correspond-il à un état nouveau du soufre, état acquis seulement à partir d'une certaine température ? Telle est la question que nous allons examiner.

« Voici deux bains d'huile ; l'un est maintenu depuis quelque temps à une température fixe de 140 degrés. Dans ce bain, nous avons suspendu un tube de verre très mince, dans lequel pénètre à frottement un second tube de verre très mince renfermant 1 gramme de soufre octaédrique, purifié avec soin ; un courant lent d'acide carbonique circule dans le tube, de façon à exclure toute réaction de l'oxygène de l'air.

« Le second bain d'huile est maintenu à 175 degrés. Il renferme un système de tubes tout semblable au précédent, de façon à maintenir 1 gramme de soufre vers 175 degrés, dans une atmosphère d'acide carbonique.

« Je saisis le tube qui renferme le soufre chauffé vers 140 degrés et je le plonge brusquement dans l'eau froide, en écrasant le fond du tube, de façon à mettre le soufre en contact avec l'eau froide. Reprenons le soufre ainsi trempé ; traitons-le par le sulfure de carbone, il se dissout sans laisser une trace appréciable de soufre insoluble.

« Saisissons maintenant le tube qui renferme du soufre chauffé vers 175 degrés et opérons de la même manière. Cette fois, le soufre refroidi brusquement demeure mou et visqueux. Traité par le sulfure de carbone, il laisse le tiers de son poids à l'état de soufre insoluble. Cette proportion ne change pas d'ailleurs, si l'on opère de même avec du soufre chauffé à 200, à 250, à 300 degrés.

« Ces expériences que je réalise sous vos yeux sont d'une extrême netteté, elles démontrent que la formation du soufre insoluble n'est pas due au fait même du refroidissement brusque. Celui-ci n'a pas d'autre rôle que de permettre de cons-

tater un état préexistant, produit à partir de 160 à 170 degrés environ, en dehors de toute influence de trempe ou analogue : cet état se détruirait peu à peu, en passant à l'état de soufre cristallisable, sous l'influence d'un refroidissement lent.

« Le soufre modifié reprend donc peu à peu son état normal au voisinage de la température de sa fusion, c'est-à-dire s'il demeure longtemps vers 120 à 130 degrés (l'air et l'acide sulfureux étant exclus) : il redevient soufre cristallisable. Mais ce changement n'est pas instantané ; aussi, lorsque le soufre traverse rapidement ledit intervalle de température, une portion seulement est transformée, l'autre portion conservant l'état qu'il avait acquis vers 170°.

« S'il en est ainsi, on doit pouvoir augmenter la proportion de soufre insoluble en accélérant le refroidissement. C'est en effet ce que l'on observe : le soufre trempé en fils très fins renferme plus de soufre insoluble que le soufre refroidi en masse ; le soufre trempé dans l'éther, dont l'évaporation accélère le refroidissement du soufre, renferme jusqu'à 65 centièmes de soufre insoluble, au lieu des 30 centièmes signalés plus haut.

« On peut aller plus loin en tirant parti de nouvelles observations. En effet, j'ai reconnu que l'acide sulfureux avait la propriété de modifier par son contact le soufre insoluble extrait du soufre trempé, et d'en accroître la stabilité. En même temps, l'acide sulfureux abaisse la température de transformation. Voici un tube scellé à la lampe, dans lequel nous avons chauffé du soufre octaédrique avec une dissolution aqueuse d'acide sulfureux, dans un bain d'huile maintenu vers 130 degrés. Le soufre a fondu et il s'est refroidi lentement. Cependant il renferme une proportion notable de soufre insoluble. Même remarque lorsque le soufre se solidifie lentement au contact de l'acide nitrique.

« Faisons donc refroidir brusquement le soufre porté à 170 degrés, en le coulant, non plus dans l'eau, mais dans une solution d'acide sulfureux, et réduisons-le en filaments aussi minces que possible, afin de multiplier la surface de contact, la seule sur laquelle l'action modificatrice puisse s'exercer ; nous obtiendrons ainsi jusqu'à 86 pour 100 de soufre insoluble.

« C'est précisément sous une influence analogue, c'est-à-dire en présence de l'acide sulfureux, que le soufre insoluble de la fleur de soufre a pris naissance ; de là dérivent ses différences avec le soufre insoluble obtenu par simple trempe.

« Quel que soit le procédé par lequel le soufre insoluble ait été obtenu, cet état ne présente pas une stabilité définitive ; il tend à revenir à l'état de soufre octaédrique. Il y revient de lui-même sous l'influence du temps, car le soufre résoluble conservé pendant quelque temps renferme une proportion toujours croissante de soufre octaédrique. Toutefois, la transformation est assez lente. J'ai eu occasion d'examiner de la fleur de soufre qui datait de cinquante ans. Au lieu de 30 centièmes de soufre insoluble qu'elle avait dû contenir à l'origine, elle en renfermait encore 5 à 6 centièmes.

« Le changement peut être accéléré par le contact de certains agents, tels que l'hydrogène sulfuré, les sulfures alcalins et les alcalis. Voici du soufre insoluble : mouillons-le avec quelques gouttes d'alcool et agitons-le avec une solution aqueuse d'hydrogène sulfuré, il blanchit peu à peu, prend un aspect floconneux

et tombe au fond du tube. Au bout de quelque temps, il est transformé et devenu soluble dans le sulfure de carbone, dont il se sépare par évaporation sous forme cristallisée.

« Le soufre ainsi modifié n'arrive cependant pas du premier coup à l'état octaédrique. Examiné au microscope, il conserve l'aspect amorphe et utriculaire du soufre insoluble ; traité par le sulfure de carbone, il absorbe en se dissolvant plus de chaleur que le soufre octaédrique ; c'est un état nouveau, l'état de *soufre amorphe soluble*. Cet état est, d'ailleurs, transitoire. Au bout de quelques heures, les utricules vues sous le microscope commencent à se hérisser de pointes cristallisées. Après quelques semaines, tout est changé en soufre cristallisé, lequel a repris sa chaleur de dissolution normale. Je reviendrai bientôt sur ces faits.

« Mais, auparavant, étudions une nouvelle condition physique propre à changer le soufre cristallisable en soufre insoluble. Il s'agit de l'action de la lumière.

« En effet, le soufre dissous dans le sulfure de carbone, sous l'influence de la lumière solaire, donne naissance à du soufre insoluble : cette découverte intéressante a été faite récemment par M. Lallemand. Je l'ai vérifiée ; j'ai reconnu que la lumière électrique, concentrée par un miroir, produit le même effet. Il en est de même de la lumière du magnésium, comme je vous le montre en ce moment. Au contraire, la lumière Drummond ne produit pas les mêmes effets d'une manière appréciable. On peut encore fondre du soufre à une température inférieure à 130 degrés, puis le laisser se solidifier lentement en l'exposant au soleil ; après cristallisation, la surface du soufre est recouverte d'une pellicule de soufre insoluble. En opérant d'une manière comparative à l'ombre, la transformation n'a pas lieu.

« Cependant on peut empêcher la formation du soufre insoluble dans la dissolution sulfocarbonique, en saturant à l'avance le liquide avec un corps qui a la propriété de déterminer le changement inverse, tel que l'hydrogène sulfuré. Le sulfure de carbone, chargé de soufre et d'hydrogène sulfuré, et introduit dans un tube scellé à la lampe, peut être exposé au soleil indéfiniment, sans déposer de soufre insoluble. L'expérience ne réussit complètement que si l'air a été soigneusement exclu ; sinon il se produit d'abord un léger dépôt, dû à quelque réaction oxydante ; puis la liqueur éclaircie se conserve indéfiniment.

« Dans tous les cas, la formation photogénique du soufre insoluble exige la dissolution ou la fusion préalable du soufre ; car le soufre octaédrique exposé au soleil n'éprouve pas le plus léger changement.

« Cette formation a lieu seulement sous l'influence de la portion extrême du spectre, dite des rayons chimiques. C'est pour cela que la lumière du magnésium la produit, et non la lumière Drummond : elle est donc assimilable aux effets photographiques ordinaires.

« J'ai entrepris quelques recherches sur le mécanisme thermochimique de ces transformations. Il s'agit de savoir si la formation du soufre insoluble sous l'influence de la lumière répond à une absorption de chaleur, c'est-à-dire à un certain travail effectué par la lumière ; ou bien si cette même formation répond à un dégagement de chaleur, auquel cas la lumière jouerait seulement le rôle d'un

agent propre à déterminer la réaction. La réaction, en un mot, est-elle endothermique ou exothermique?

« Pour répondre à cette question, il faut déterminer les quantités de chaleur mises en jeu :

1° Dans la dissolution du soufre octaédrique ;

2° Dans sa fusion ;

3° Dans la transformation du soufre octaédrique en soufre insoluble.

« *Chaleur de dissolution du soufre octaédrique.*—J'ai trouvé que la dissolution de 1 gramme de soufre, dans le sulfure de carbone, absorbe $12^{cal},8$ (moyenne de dix déterminations, qui ne se sont pas écartées de la moyenne de plus de 1 calorie). Cette quantité est un peu plus faible lorsque le soufre est employé en grande quantité, par exemple lorsqu'il forme le quart du poids du dissolvant ; mais la différence est trop petite pour y insister, car elle n'excède pas 1 calorie.

« *Chaleur de fusion du soufre octaédrique.*—M. Person a trouvé pour 1 gramme de soufre, $9^{cal},4$.

« *Transformation du soufre octaédrique en soufre insoluble.*—J'ai cherché à déterminer une quantité de chaleur égale, celle qui est mise en jeu dans la transformation inverse. Vers 112 degrés, les divers soufres insolubles se changent en soufre ordinaire, avec un dégagement de chaleur capable de ramollir la masse et de la fondre partiellement : ce fait est établi par mes anciennes expériences (*Annales de chimie et de physique*, 3e série, t. LV, p. 213). Il en résulte que, vers la température de la fusion du soufre, la chaleur de transformation du soufre insoluble doit être voisine de la chaleur de fusion, mais un peu inférieure. Cependant ce résultat n'est pas applicable aux transformations opérées à la température ordinaire.

« Pour transformer à froid le soufre insoluble, il suffit, comme je vous l'ai dit, de le mettre en contact avec une dissolution d'hydrogène sulfuré : le soufre se mouille peu à peu, blanchit et tombe au fond de la liqueur, en prenant un aspect floconneux ; 1 partie d'hydrogène sulfuré transforme ainsi 20 à 30 parties de soufre, et même bien davantage. Le soufre est alors devenu complètement soluble dans le sulfure de carbone, dont l'évaporation reproduit du soufre octaédrique. Il est facile de vérifier que l'action de l'hydrogène sulfuré sur le soufre insoluble donne lieu à un léger dégagement de chaleur : mais l'action est trop lente pour se prêter à des mesures précises.

« On peut la rendre assez prompte pour qu'elle soit terminée au bout de trente à quarante minutes, en ajoutant à l'avance un dixième d'alcool à la solution d'hydrogène sulfuré. Par suite de cette addition, le soufre insoluble est mouillé tout d'abord, ce qui accélère le changement. Aucun autre changement chimique ne se produit d'ailleurs, comme je l'ai vérifié en comparant le poids du soufre dissous par le sulfure de carbone à la fin de l'expérience, avec celui du soufre insoluble employé au début.

« J'ai opéré la transformation du soufre insoluble (extrait de la fleur de soufre) dans un calorimètre de verre mince, contenant 500 grammes de liqueur hydrosulfurée et 21 grammes de soufre insoluble. Le calorimètre était placé dans

une double enceinte et entouré d'eau. Les substances employées avaient été amenées d'avance à des températures qui ne différaient entre elles et de celle de l'enceinte d'eau que de 3 à 4 centièmes de degré : précautions indispensables toutes les fois qu'il s'agit de mesurer des quantités de chaleur très petites et qui ne se dégagent que peu à peu. Le maximum a été atteint au bout de trente-cinq minutes : il répondait à une élévation de 0°,096. La correction du refroidissement s'élevait à $\frac{1}{11}$ environ de cette valeur ; elle a été déterminée empiriquement par une épreuve ultérieure faite sur le mélange lui-même quelques heures après, dans des conditions identiques. Ce refroidissement était si lent, que la température a baissé seulement de 1 quarantième de degré en trois heures et demie. Je crois utile de donner ces détails, à cause de l'extrême délicatesse de semblables déterminations. Tous calculs faits, le changement du soufre insoluble a dégagé, vers 18°,5, pour 1 gramme + 2^{cal},7.

« Mais le soufre obtenu était-il idendique avec le soufre octaédrique ? Pour m'en assurer, j'ai introduit du sulfure de carbone dans le calorimètre, aussitôt après la transformation et sans séparer le soufre de la liqueur, j'ai déterminé la chaleur de dissolution. J'ai ainsi trouvé pour 1 gramme de soufre transformé, — 13^{cal},4.

« Ce nombre l'emporte d'un quart environ sur la chaleur de dissolution du soufre octaédrique. Cet excès s'est retrouvé constamment, et même avec une valeur plus grande, dans cinq déterminations : je donne ici celle qui m'inspire le plus de confiancce. La différence entre les chaleurs de dissolution n'est pas due à une action préalable, telle que l'imbibition du soufre, ou à quelque réaction propre de la solution hydrosulfurée précédente. En effet, j'ai déterminé, à deux reprises, la chaleur de dissolution du soufre octaédrique par le sulfure de carbone, en présence d'une dissolution hydrosulfurée identique, et j'ai trouvé pour 1 gramme de soufre — 12^{cal},7, chiffre identique avec 12^{cal},8, trouvé avec le soufre octaédrique et le sulfure de carbone seul.

« Il résulte de ces faits que le soufre soluble obtenu par la transformation du soufre insoluble au contact de l'hydrogène sulfuré n'est pas identique avec le soufre octaédrique, circonstance qui n'a rien de surprenant pour quiconque aura vu l'aspect blanchâtre et floconneux du soufre transformé. Examiné au microscope, ce soufre conserve l'aspect utriculaire du soufre insoluble qui lui a donné naissance. Au bout de quelques heures, les utricules commencent à se hérisser de pointes cristallines, qui augmentent sans cesse. Toute la masse est changée en cristaux après quelques semaines. J'ai trouvé alors pour la chaleur de dissolution — 13^{cal},1, c'est-à-dire le même nombre sensiblement que pour le soufre octaédrique. Ainsi, le soufre transformé au contact de l'hydrogène sulfuré présente un état particulier, distinct du soufre octaédrique. Je désignerai cet état sous le nom de *soufre amorphe soluble*.

« Ce soufre, une fois dissous par le sulfure de carbone, ne peut plus en être séparé que sous la forme octaédrique. En admettant l'identité des dissolutions, on trouve que le *changement du soufre amorphe soluble en soufre octaédrique* répondrait à une absorption de. . . . . — 2^{cal},6, sensiblement égale

mais de signe contraire, à la chaleur dégagée lors du *changement du soufre insoluble en soufre amorphe soluble* (+ 2^{cal},7).

» Il en résulte que le *changement du soufre insoluble en soufre octaèdrique* à la température de 18°,5, *répond à un phénomène thermique nul*, ou sensiblement.

» La chaleur mise en jeu dans ce changement va donc en diminuant, depuis 112 degrés jusqu'à la température ordinaire ; ce qui implique une chaleur spécifique du soufre insoluble un peu supérieure à celle du soufre octaédrique.

» Rappelons encore que le *changement du soufre prismatique en soufre octaédrique* dégage, d'après Mitscherlich, une quantité de chaleur très voisine des précédentes (+ 2 ^{cal}, 3). En passant du soufre prismatique au soufre amorphe soluble, il y aurait donc un dégagement de 5 calories environ.

» Il est maintenant facile de répondre aux questions signalées au début de cette exposition.

« 1° La transformation du soufre octaédrique dissous en soufre insoluble, sous l'influence directe de la lumière solaire, est accompagnée par un dégagement de chaleur, soit. . . . . + 12^{cal},8 par gramme ;

« 2° La transformation du soufre ordinaire, simplement fondu en soufre insoluble est également accompagnée par un dégagement de chaleur. Ce changement n'a pas lieu dans les conditions ordinaires ; mais il a lieu, comme je l'ai montré plus plus haut, sous l'influence de la lumière solaire. Il a lieu également, d'après mes anciennes expériences (*Annales de chimie et de physique*, 4° série, t. I, p. 392), lorsque le soufre fondu se solidifie au contact de l'acide sulfureux ou de l'acide nitrique.

« Dans la transformation du soufre, comme dans la plupart des réactions où elle intervient, la lumière joue donc simplement le rôle d'agent excitateur ; mais ce n'est pas elle qui effectue le travail proprement dit de la transformation.

« Vous voyez maintenant comment ces études sur le soufre nous conduisent à tout un ensemble de notions d'une haute importance sur le mécanisme des actions chimiques. Poussons maintenant plus loin et étudions les relations qui existent entre les états du soufre et ses combinaisons.

« Nous pouvons étudier ces relations sous divers points de vue, tels que le mode de formation chimique des divers soufres par la décomposition des combinaisons sulfuriques ;

« Leur aptitude à entrer en combinaison avec d'autres corps ;

« Enfin leurs transformations réciproques.

Formation chimique des divers soufres.

« 1° Le soufre octaédrique apparaît seul dans la décomposition des polysulfures par un acide (*Annales de chimie*, 3° série, t. XLIX, p. 449), pourvu que les polysulfures ne soient mélangés avec aucun composé oxygéné du soufre.

« 2° Un soufre insoluble, analogue à celui de la fleur de soufre, sinon même plus stable, se manifeste presque seul dans la décomposition ménagée du chlorure de soufre par l'eau. (Même mémoire, p. 452, *Bulletin de la Société philomathique*, pour 1858. séance du 3 avril, p. 35.

« 3° Un soufre analogue apparaît dans la décomposition rapide des composés thioniques par les acides concentrés.

« 4° Les hyposulfites (Même mémoire, p. 455 et *Annales de chimie*, 3e série, t. L, p. 376), décomposés par l'acide chlorhydrique concentré, fournissent un soufre particulier, d'abord huileux et soluble dans le sulfure de carbone ; puis il devient insoluble, sans se solidifier encore. Il passe bientôt à l'état mou, état que l'on observe le plus aisément, tant les deux premiers sont transitoires. Enfin, le soufre mou durcit en quelques heures et se change en un mélange de soufre octaédrique, prédominant, et de soufre insoluble : ce dernier est bien moins stable que les autres variétés signalées ci-dessus. La chaleur et le temps le ramènent bien plus vite à l'état cristallisé. Aussi, lorsqu'on opère la décomposition d'un hyposulfite d'une manière lente et par un acide étendu, on n'obtient que des traces de soufre insoluble.

« Il résulte de ces faits que les diverses combinaisons sulfurées fournissent des soufres doués de propriétés distinctes, pourvu qu'on opère la séparation du soufre dans des conditions ménagées.

« *Aptitude des divers soufres à entrer en combinaison.* — Réciproquement le soufre octaédrique et les soufres insolubles manifestent des différences très marquées, au point de vue de leur aptitude à entrer en combinaison. Dans certains cas, chacun de ces états se transforme en un autre, avant de contracter combinaison.

« Citons d'abord des exemples du premier phénomène, c'est-à-dire de l'aptitude inégale à entrer en réaction.

« Le soufre octaédrique se combine plus rapidement au mercure que le soufre insoluble (1), les deux soufres étant amenés à un état de cohésion comparable (2).

« Au contraire, le soufre insoluble est attaqué bien plus vite par les sulfites alcalins et par les agents oxydants (3).

« En général, chacun des soufres manifeste une aptitude plus grande à rentrer dans l'ordre des composés, qui est particulièrement propre à lui donner naissance.

« *La combinaison précédée par un changement d'état isomérique.* — Dans les cas où les différences que je signale ici ne peuvent pas être observés avec netteté, il arrive souvent, par compensation, que la combinaison est précédée par un changement correspondant dans l'état du soufre libre. Ces changements sont des plus décisifs dans la question que nous examinons.

« Soit, par exemple, le soufre cristallisable et le soufre insoluble : ils se dissolvent à peu près de la même manière dans les alcalis et dans les sulfures alcalins. Mais cette similitude de réaction est facile à expliquer, car elle résulte d'un changement préalable survenu dans l'état du soufre insoluble. En effet, prenons le soufre insoluble et mettons-le en contact avec la solution aqueuse ou

(1) Voyez Péan de Saint-Gilles, *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, t. XLVIII, 398 ; 1859.

(2) La méthode par laquelle on peut obtenir les deux soufres dans un état de cohésion comparables est exposée, *Annales de chimie et de physique*, 3e série, t. LIV, p. 50, 1858.

(3) Voyez même recueil, mon mémoire, 3e série, t. XLIX, p. 442 ; Péan de Saint-Gilles, même recueil, 3e série, t. LIV, p. 49, 1858.

alcoolique d'un alcali ou d'un sulfure alcalin. Presque aussitôt, l'aspect du soufre change : avant de se combiner, et même à froid, le soufre insoluble se transforme en soufre octaédrique (ou plutôt en *soufre amorphe soluble*, voyez plus haut).

« De telle manière que l'on peut dire en réalité que ce n'est pas le soufre insoluble qui se combine avec le potassium, puisqu'il commence par perdre l'état de soufre insoluble et par prendre la forme du soufre octaédrique, avant de former un sulfure alcalin.

« Signalons maintenant des faits analogues, mais relatifs à la transformation inverse. Ils ne sont pas moins réels, quoique plus difficiles à mettre en évidence.

« Pour y réussir, il suffit de faire bouillir les deux soufres avec l'acide nitrique : tant que les deux corps conserveront l'état solide, nous verrons le soufre insoluble se dissoudre plus vite que le soufre octaédrique. Mais la différence cesse, si l'on opère à une température telle que le soufre entre en fusion : dans cette circonstance les deux soufres se comportent de la même manière, parce qu'ils sont ramenés à un état identique.

« Cependant, en examinant de plus près ce qui se passe alors, on peut y trouver la preuve de la transformation préalable du soufre octaédrique en soufre insoluble, au moment même de l'oxydation. En effet, lorsque le soufre a été ainsi fondu en présence de l'acide nitrique, laissons-le solidifier ; nous observerons que le globule devenu solide se trouve enveloppé par une pellicule de soufre insoluble. Toute la portion superficielle du globule, c'est-à-dire la partie qui se trouve en contact avec l'acide nitrique, demeure à l'état de soufre insoluble.

« Cette observation est indépendante de l'état primitif du soufre, mais elle est subordonnée à la présence de l'acide nitrique. Car si l'on réalise la fusion du soufre en présence de l'eau ou de la plupart des solutions salines, et en opérant dans un tube scellé, afin de conserver à l'eau son état liquide jusqu'à 115°, on observe alors que le globule fondu, puis solidifié à la suite du refroidissement du tube, ne renferme pas de soufre insoluble.

« Il résulte de ces faits que lorsque le soufre fondu est oxydé par l'acide nitrique, quel que soit son état primitif, on doit admettre que c'est toujours du soufre insoluble qui se combine avec l'oxygène.

« Il en résulte encore que le soufre isolé sous une influence oxydante peut être modifié par cette influence et amené à l'état de soufre insoluble.

« Ce sont là des faits très caractéristiques et analogues à ceux que présente l'histoire de l'ozone.

« *Corrélation entre les états de soufre et la nature de ses composés.* — C'est en me fondant sur un grand nombre d'observations de ce genre que j'ai été conduit à regarder comme probable la proposition suivante :

« Plusieurs des états moléculaires du soufre répondent à divers ordres de combinaisons, c'est-à-dire à des fonctions différentes.

« J'avais d'abord formulé cette généralisation, en regardant le soufre octaédrique comme répondant exactement à l'état électronégatif, c'est-à-dire aux com-

binaisons dans lesquelles le soufre joue le rôle de l'oxygène ; tandis que le soufre insoluble répondrait précisément à l'état électropositif, c'est-à-dire aux combinaisons dans lesquelles le soufre joue le rôle de l'hydrogène.

« Une signification aussi limitée, attribuée aux phénomènes multiples que présente l'histoire du soufre, me paraît actuellement douteuse. Mais, je regarde toujours comme très vraisemblable, que plusieurs des états divers du soufre libre correspondent à la nature de ses combinaisons.

« Tels sont notamment :

1° Le soufre extrait des polysulfures,

2° Le soufre extrait des hyposulfites,

3° Le soufre extrait du chlorure de soufre.

pourvu que la séparation du soufre sous ses divers états ait lieu dans les conditions les plus favorables, et sans en altérer l'état préexistant, au moment même où il se sépare de sa combinaison. »

ACIDE SULFUREUX.

L'acide sulfureux, résultant de la combustion du soufre à l'air, a dû se faire remarquer par son odeur particulière dès la plus haute antiquité ; mais les notions un peu précises sur sa nature sont relativement modernes.

Au XVIe siècle, Libavius donna le nom d'*esprit acide de soufre (spiritus sulfuris acidus)* à une solution aqueuse d'acide sulfureux gazeux, obtenue en brulant du soufre et faisant arriver le gaz résultant dans un récipient plein d'eau. Cette solution, comme on le sait, se convertit peu à peu en acide sulfurique. Libavius constata l'identité de l'acide ainsi formé avec celui qu'on retire par distillation du vitriol ou qu'on obtient en traitant le soufre par l'eau-forte.

Stahl considérait l'acide sulfureux comme de l'acide sulfurique phlogistiqué. Suivant sa théorie, le soufre est formé d'acide sulfurique et de phlogistique ; lorsqu'il perd complètement son phlogistique, il reste comme résidu de l'acide sulfurique ; mais si, par une cause quelconque, la totalité du phlogistique ne peut se dégager, la petite quantité de phlogistique non mise en liberté et combinée à l'acide sulfurique, fournit l'acide sulfureux.

Stahl indique deux procédés pour préparer l'acide sulfureux. Le premier consiste à faire brûler du soufre lentement ; comme la combustion est peu active, le phlogistique ne se consume pas entièrement et il en reste une portion unie à l'acide du soufre. Le second moyen consiste à distiller du vitriol de Mars (sulfate de fer) dans une cornue fêlée à laquelle on ajoute un récipient bien luté ; il se forme alors de l'acide sulfurique, mais les charbons dégagent du phlogistique qui s'insinue par la fêlure de la cornue et va se combiner avec l'acide sulfurique, à mesure qu'il se dégage ; il le convertit ainsi en acide sulfureux.

L'acide sulfureux gazeux a été découvert, en 1774, par Priestley.

« Dès le moment où j'eus obtenu l'*acide marin* (acide chlorydrique) sous la forme d'air, il me vint en idée qu'il serait possible de présenter aussi les autres acides sous cette forme curieuse ; c'est-à-dire dépouillés de l'eau avec laquelle

ils avaient toujours été combinés et qui était nécessairement un grand obstacle à la découverte de leur nature et de leurs affinités réelles. Mais, outre que je n'étais pas chimiste par état, je demeurais à la campagne où je n'avais commerce avec aucune personne de cette profession, et je n'étais pas même assez en état d'expliquer ce qui me manquait. Ces raisons interrompirent plusieurs fois mes recherches sur ce sujet ....

« Quelque temps après, je me trouvai en France, avec lord Shelburne, chez M. Trudaine, à Montigny, où la magnificence éclairée qui distingue cet illustre académicien, a rassemblé toutes les machines de physique, toutes les commodités et tous les secours nécessaires pour les expériences et les recherches auxquelles les hôtes nombreux que sa bienveillance y attire, peuvent avoir envie de se livrer. Je rencontrai dans cette agréable retraite, le physicien et chimiste distingué, M. de Montigny, membre de l'Académie Royale des sciences. Je conversai avec lui sur le sujet en question, et il me proposa d'essayer de réduire l'huile de vitriol en vapeurs, en la faisant bouillir sur des charbons dans une fiole fêlée.

« L'évènement n'ayant pas répondu à notre attente, il proposa de la chauffer avec de l'huile de térébentine. Nous opérâmes en conséquence, et nous produisîmes bientôt une certaine quantité d'une espèce d'air renfermée par le mercure. Mais notre récipient ayant été renversé par la promptitude avec laquelle l'air s'éleva, nous n'en pûmes recueillir que le premier produit. Ce n'était presque autre chose que de l'air commun qui s'était trouvé sur la surface de la liqueur, et qui était un peu phlogistiqué, car il ne fut pas beaucoup affecté par un mélange d'air nitreux.

« Je n'eus pas occasion alors de répéter cette expérience, et je la perdis de vue jusqu'à mon retour en Angleterre, où je repris cette opération le 26 novembre 1774. Je commençai avec de l'huile d'olive; et à l'aide d'une sorte de vaisseaux de verre plus commodes que je m'étais procurés pour cette expérience et pour d'autres analogues, je trouvai très peu de difficulté à poursuivre mes recherches...

« Je commençai par employer environ un cinquième d'huile d'olive, ayant laissé dans la fiole un espace que je crus suffisant pour l'effervescence qui pourrait être occasionnée par la production de l'air; mais aussitôt que le vaisseau fut échauffé à un certain degré, la production de l'air fut excessivement rapide, et j'eus beau retirer la chandelle que j'y avais appliquée pour l'échauffer, l'effervescence continua d'augmenter au point que la capacité du tube n'étant pas suffisante pour donner passage à tout l'air produit, le bouchon de la fiole sauta, et tout ce qu'elle contenait fut enlevé par l'explosion.

« Après cela, je ne mis dans la fiole qu'une légère couche d'huile d'olive sur l'esprit de vitriol, et les phénomènes furent les mêmes que dans l'expérience précédente : avec cette différence, que le procédé fut plus maniable; car en appliquant ou retirant la chandelle, selon qu'il en était besoin, j'obtins la quantité d'air que je voulus; et changeant pendant l'effervescence la fiole d'un vaisseau à un autre, j'en remplis plusieurs de cette nouvelle espèce d'air aussi facilement que j'avais coutume de faire avec l'air acide marin; et tout le procédé était

aussi agréable et aussi curieux. En effet, cette manière de tirer de l'air de substances contenues dans de petites fioles, et de recevoir le produit dans le mercure, lorsqu'il est de nature à ne pouvoir pas être renfermé par l'eau, n'a jamais manqué de frapper toutes les personnes à qui je l'ai montrée...

« Avant qu'il s'élève de l'air du mélange d'une matière inflammable avec l'huile de vitriol, tout le mélange devient d'une couleur très noire, et une quantité de cet acide ainsi imprégné de phlogistique fournit plusieurs fois plus d'air qu'une égale quantité de l'esprit de sel le plus fort »,

Priestley essaya ensuite à préparer l'acide sulfureux en décomposant l'acide sulfurique par la chaleur seule. « Quoique je n'aie pas obtenu d'air de l'huile de vitriol par ce procédé, il y en eut de produit dans le même temps, d'une manière à laquelle je m'attendais peu, et qui me fit payer un peu cher la découverte qu'elle occasionna. Désespérant d'obtenir de l'air par une plus longue application des flambeaux, je les retirai ; mais avant que j'eusse dégagé la fiole du vaisseau qui contenait le mercure, il passa un peu de ce métal par le tube dans l'acide échauffé. A l'instant tout le vaisseau fut rempli d'une vapeur blanche épaisse ; il y eut une prodigieuse quantité d'air produit qui brisa le tube en mille pièces, et une partie de l'acide échauffé s'étant répandu sur ma main me brula si terriblement que j'en porte encore les marques. L'intérieur de la fiole fut incrusté d'une substance saline blanchâtre, et il en sortit une odeur extrêmement suffocante.

« Cet accident m'apprit ce qu'il est surprenant que je n'eusse pas soupçonné auparavant : savoir, que quelques métaux communiquent leur phlogistique à l'huile de vitriol échauffée, la convertissent par ce moyen en un air élastique permanent, et produisent ainsi le même effet que l'huile, le charbon ou toute autre substance inflammable.

« Bien loin d'être découragé par l'aventure désagréable dont je viens de parler, je mis le jour suivant un peu de mercure avec de l'huile de vitriol dans la fiole à bouchon de cristal tubulé ; et longtemps avant qu'elle fut échauffée au point de bouillir, il en sortit de l'air en abondance, lequel étant reçu dans un vaisseau rempli de mercure, parut être le véritable air acide vitriolique exactement semblable à celui que j'avais obtenu auparavant, capable d'être promptement absorbé par l'eau et d'éteindre une chandelle, de la même manière que l'autre l'avait fait. Il se forma un sel blanc. Mais ce qui me parut assez remarquable, c'est que l'huile de vitriol, qui dans toutes les expériences précédentes devenait noire avant de commencer à fournir de l'air, demeura sans couleur et transparente pendant tout ce procédé.

« Je répétai ensuite cette expérience avec plusieurs autres métaux, mais il y eut une variété considérable dans les résultats. »

Priestley, comme on vient de le voir, considérait l'acide sulfureux comme étant de l'acide sulfurique privé d'eau, c'est-à-dire comme de l'acide sulfurique anhydre.

Schéele indiqua un nouveau procédé pour préparer l'acide sulfureux : il consiste d'abord à préparer du sulfite de potasse en exposant au-dessus du soufre enflammé des morceaux de toile trempés préalablement dans une dissolution de

potasse, puis à mettre dans une cornue ces morceaux de toile avec de l'acide tartrique.

Ce fut Lavoisier qui, le premier, démontra la véritable constitution de l'acide sulfureux. « Il se forme, dit-il, dans la combustion du soufre deux acides très différents, suivant les circonstances de l'opération. Si la combustion est lente, le soufre ne prend qu'un premier degré d'oxygénation, et il se forme un acide dissoluble dans l'eau, et susceptible de demeurer dans l'état de fluide aériforme permanent, au degré habituel de température et de pression dans lequel nous vivons. Cet acide, qui est très suffocant, porte le nom de *gaz acide sulfureux*, lorsqu'il est dans l'état aériforme, et simplement celui d'*acide sulfureux*, lorsqu'il est combiné avec l'eau.

« Le soufre, par une combustion plus rapide, se sature complètement d'oxygène, et il en résulte un acide qui ne peut être maintenu dans l'état de gaz qu'à un degré de chaleur de beaucoup supérieur à celui de l'eau bouillante, et qui est susceptible de reprendre l'état liquide, par le simple refroidissement, au degré de pression dans lequel nous vivons. Cet acide, connu dans l'ancienne nomenclature sous le nom d'*acide vitriolique*, se nomme *acide sulfurique* dans la nouvelle. » *(De la décomposition de l'air par le soufre).*

Monge et Clouet liquéfièrent le gaz acide sulfureux en le faisant arriver, après l'avoir desséché, dans un vase maintenu à $-10°$.

En 1808, Gay-Lussac, dans son *Mémoire sur la combinaison des substances gazeuses les unes avec les autres*, détermina la composition de l'acide sulfureux, en s'appuyant sur la loi qu'il énonçait dans son travail et sur la composition de l'acide sulfurique, qui, d'après Klaproth, Bucholtz et Richter, était, en poids, de 100 de soufre et de 138 d'oxygène. Si on admet, dit-il, que 100 de gaz sulfureux renferment 100 de gaz oxygène, et qu'il faut leur en ajouter encore 50 pour les convertir en acide sulfurique, on obtiendra pour les proportions de l'acide sulfureux :

100.00 soufre
92.00 oxygène

« En effet, si nous prenons le tiers de 138, nous obtenons 46, qu'il faut retrancher de 138 pour avoir la quantité d'oxygène combiné à 100 de soufre dans l'acide sulfureux :

$$138 - 46 = 92.$$

Les nombres trouvés par Gay-Lussac ne sont pas exacts, parce que la composition de l'acide sulfurique, sur laquelle il s'appuyait, était erronée. En poids, 100 de soufre se combinent à 150 d'oxygène pour former l'acide sulfurique ; si avec ces nouvelles données nous recommençons le calcul de Gay-Lussac, nous arrivons à la véritable composition de l'acide sulfureux :

$$\frac{350}{3} = 50 \qquad 150 - 50\ 100.$$

L'acide sulfureux est donc composé de :

Soufre.....	100	ou	50
Oxygène.....	100		50
	200		100

En 1811, Berzélius s'occupa à déterminer quantitativement la composition de l'acide sulfureux. « Vouloir déterminer, dit-il, la composition de l'acide sulfureux par des expériences directes, en brûlant le soufre, c'est encourir des difficultés presque insurmontables. Je choisis donc un sel sulfureux qui, à l'aide de l'acide nitrique, fut changé en sulfate.

« Le muriate de baryte neutralisée (chlorure de baryum) a été précipité par une solution de sulfite d'ammoniaque cristallisé. Le précipité a été ramassé sur un filtre et lavé avec de l'eau bouillante, aussi longtemps que ce qui passait par le filtre réagissait sur la solution d'argent. La masse a été pressée entre du papier buvard épais, et promptement desséchée sur une soucoupe dans un poële chauffé. Quand une petite portion de ce sel a été dissoute dans l'acide muriatique, la solution ne s'en est point troublée. Elle ne contenait donc presque point de sulfate de baryte.

« *a.* — 3 gr. de ce sel ont été mis en digestion dans une cucurbite pesée avec l'acide nitrique, tant qu'il se développa quelque gaz nitreux, et la masse a été évaporée à siccité et rougie dans la cucurbite. Elle pesait 3 gr. 17. Dans le résidu il n'y eut point de trace d'excès de baryte.

« *b.* — 3 gr. du même sel ont été mêlés de 30 gr. d'oxyde de plomb jaune calciné, et chauffés dans une petite cornue à long col et bien bouchée. Le col de la cornue qui contenait l'eau de cristallisation du sel a été coupé et pesé. Le verre avait perdu après la calcination 0,0425 gr. de son poids. L'eau rassemblée n'avait point de goût.

« Le sulfite de baryte était donc composé de :

Baryte.....	209.22	69.74
Acide sulfureux..	86.53	28.84
Eau.....	4.25	1.42
	300.00	100 00

« *c.* — 3 autres grammes de même sel ont été dissous dans l'acide nitrique, et l'effervescence étant finie, la solution filtrée a été éprouvée par le nitrate de baryte, pour savoir si elle contenait de l'acide sulfurique ; mais elle n'a rien précipité, comme aussi une autre partie n'en a point été troublée par l'acide sulfurique. La baryte se trouve donc combinée avec la même quantité de soufre dans le sulfite que dans le sulfate, c'est-à-dire 100 parties de baryte prennent 20,9 parties de soufre.....

« Si dans 3 gr. de sulfite de baryte il se trouvait 0,8653 gr. d'acide sulfurique, et si 3,17 gr. de sulfate de baryte présupposent une proportion de 0,4374 de soufre, les 0,4284 qui manquent doivent être de l'oxygène, et l'acide sulfureux est composé de :

Soufre.....	50.57	100.00
Oxygène.....	49.43	97.96
	100.00	197.96

Berzélius, en 1817, détermina de nouveau la composition de l'acide sulfureux, et trouva qu'il était formé de 100,07 de soufre et de 100 d'oxygène.

ACIDE SULFURIQUE

L'acide sulfurique était certainement connu des anciens chimistes. Vers le milieu du Xe siècle, Abou Bekr al Rhasés parle en termes obscurs et ambigus d'une huile obtenue par la distillation du sulfate de fer. Au XVe siècle, Basile Valentin décrit la préparation de l'acide sulfurique par la distillation du vitriol de Mars (sulfate de fer), et au moyen du soufre et de l'eau forte. « La quintessence, dit-il, sort du soufre minéral, si on le dissout dans l'eau-forte et que, par la distillation, on en sépare le dissolvant. On la digère dans un pélican avec de l'esprit de vin jusqu'à ce que l'essence s'en sépare, en restant au fond sous la forme d'huile, parce qu'elle est pesante. »

Au commencement du XVIIe siècle, Angelus Sala ayant reconnu qu'il se forme de l'acide sulfurique par la combustion du soufre sous des vases humides, on ne tarda pas à employer ce moyen dans les pharmacies, et, à cause de la forme des vases qui servaient dans cette opération, on donna à l'acide ainsi produit le le nom d'*huile* ou d'*esprit de soufre par la cloche*. On mettait dans une capsule en terre du soufre pulvérisé, on le faisait fondre et on portait le vaisseau dans une terrine en grès contenant une petite quantité d'eau chaude ; on posait la capsule sur une hausse en terre pour l'empêcher de toucher à l'eau et on allumait le soufre. On suspendait au-dessus du soufre enflammé une grande cloche de verre. L'acide sulfurique, qui prenait naissance dans cette opération, se dissolvait dans l'eau qui recouvrait les parois internes de la cloche et coulait ensuite dans la terrine. Lorsqu'on ne mettait pas d'eau chaude dans la terrine, laquelle est destinée à entretenir humides les parois de la cloche, on était obligé de n'opérer que par un temps humide. Lefèvre se contentait d'humecter les parois de la cloche. Lemery se servait d'un entonnoir en verre à cou allongé et d'un pouce de diamètre ; il regardait cet appareil comme plus avantageux, parce qu'il pouvait descendre l'entonnoir jusqu'à renfermer entièrement la capsule contenant le soufre enflammé sans l'éteindre, l'air se renouvelant par le col de l'entonnoir. Lemery prétend qu'il recueillait ainsi *une quantité assez raisonnable d'esprit* ; cependant son appareil était fort défectueux et devait donner lieu à des pertes considérables.

Lemery apporta un perfectionnement considérable à la préparation de l'acide sulfurique, en conseillant d'ajouter au soufre une certaine quantité de salpêtre. « Ayez, dit-il, un grand pot de grès long et large qui puisse contenir environ deux seaux d'eau avec son couvercle de la même terre, percé en différents endroits de quelques petits trous ; versez-y deux ou trois litres d'eau de fontaine, et mettez au milieu de l'eau un pot de grès long renversé, dont la moitié ou le tiers de la hauteur soit élevé sur l'eau.

« Faites un mélange de quatre livres de soufre en poudre et de quatre onces de salpêtre, remplissez de ce mélange une petite écuelle de grès, posez-la sur le pot renversé et mettez sur le soufre un fer à cheval que vous avez fait rougir au feu, la matière s'enflammera ; couvrez votre pot promptement, afin que la

vapeur ne trouvant pas d'issue pour sortir, tombe et se condense dans l'eau ; quand vous sentirez avec la main que le couvercle se refroidira, c'est une marque que le fer ne touche plus au soufre ; découvrez le pot, remplissez l'écuelle du même mélange et posez dessus un autre fer à cheval que vous aurez fait rougir tout prêt, couvrez votre pot, et continuez ainsi jusqu'à ce que vous ayez employé toute votre matière.

« Quand les vaisseaux seront refroidis, il faut retirer l'écuelle et le pot renversé, puis filtrer la liqueur, et en faire consumer l'humidité jusqu'à ce que vous ayez une liqueur très acide ; gardez-la dans une bouteille ; c'est l'esprit de soufre. »

Ce moyen de préparation fut introduit en Angleterre par Cornélius Drebbel. Ward établit sur ce principe une fabrique d'acide sulfurique à Richmond, près de Londres. Les ballons dans lesquels on opérait avaient une grande capacité, quelquefois celle de 300 litres. On les plaçait sur deux rangs dans un grand bain de sable, de manière que leurs cols fussent couchés horizontalement. Dans chaque col, où était placée une brique, un ouvrier disposait sur celle-ci une cuiller de fer rouge qu'il remplissait ensuite d'un mélange de soufre et de nitre ; puis il bouchait aussitôt le col avec un tampon de bois et passait au ballon suivant, qu'il chargeait de même, faisant de la sorte le tour du bain de sable. Revenu au point de départ, il rechargeait successivement les ballons d'un nouveau mélange. Les vapeurs résultant de la combustion agissaient dans l'intérieur du ballon, et l'acide sulfurique produit se dissolvait dans l'eau, qu'on avait soin de mettre en certaine quantité avant l'opération dans chacun des ballons.

Ce procédé bien combiné dans son ensemble, exécuté par Ward sur une grande échelle, réduisit de beaucoup le prix de l'acide sulfurique, puisque de 32 fr. 70 le kilogramme, qu'on le vendait d'abord, il tomba bientôt à 6 fr. 20 (Girardin).

En 1746, Roebuck et Garbett remplacèrent les ballons de verre par des chambres de plomb, au centre desquelles on faisait rouler sur un chemin de fer un chariot supportant une large capsule plate en tôle, dans laquelle brûlait le mélange de soufre et de nitre. Le prix de l'acide sulfurique tomba alors à 40 ou 50 cent. C'est à partir de cette époque cet acide fut employé dans l'industrie.

« C'est en 1766, à Rouen, rue Pavée, au faubourg St-Sever, que fut établie la première fabrique où l'on fit usage des chambres de plomb (en France).

« Cette importation est due à Holker. En 1774, un des membres de l'Académie des sciences de Rouen, l'ingénieur de La Folie, conseilla un perfectionnement remarquable : l'injection de la vapeur d'eau pendant le cours de la combustion du soufre. Enfin, vers 1810, c'est encore à Rouen que fut imaginé le système de combustion continue qui, de prime abord, éleva cette industrie au niveau de la science. » (Girardin)

Un autre perfectionnement considérable fut apporté, en 1806, par Clément et Désormes, qui montrèrent que l'oxydation de l'acide sulfureux avait lieu, pour les 9/10es, aux dépens de l'oxygène de l'air, lorsque l'air est en excès, et que le salpêtre ne jouait qu'un rôle secondaire ; en partant de ce principe on réalisa

une économie considérable de nitre, en faisant passer un courant d'air continu dans la chambre. C'est là le premier pas dans la voie d'un système de combustion continue. Ce perfectionnement capital fut longtemps retardé par une foule de difficultés pratiques. On attribue à Jean Holker, petit- fils de l'importateur des chambres de plomb, l'honneur de l'avoir introduit dans l'industrie en 1811.

L'industrie de l'acide sulfurique ne s'est développée en Allemagne que tardivement; la première chambre de plomb a été établie à Ringkuhl, on ne sait pas exactement à quelle date. En 1820, le Dr Richard en établissait une à Postchappel, près de Dresde ; faute d'ouvriers plombiers, il fut obligé de faire toutes ses soudures lui-même au fer à souder.

En 1817, Lonchamp proposa de remplacer le salpêtre par le nitrate de soude du Chili.

En 1834, on installa à Rouen la fabrication continue de l'acide au moyen de plusieurs grandes chambres communiquant les unes avec les autres. Le rendement fut de beaucoup supérieur, et la consommation du salpêtre considérablement diminuée.

Gay-Lussac, en 1835, installa à l'usine de Chauny le premier appareil qui porte son nom, et parvint ainsi à réduire dans une très forte proportion les pertes des produits nitreux.

C'est de 1837 environ que date la soudure autogène de plomb, au moyen du chalumeau oxyhydrique, de Desbassins de Richemont.

En 1861, dans une usine de Newcastle, Glover établi la tour de concentration, qui se répandit ensuite dans les fabriques d'Angleterre et du continent.

Jusqu'en 1838, l'acide sulfurique fut fabriqué au moyen du soufre provenant de Sicile. Mais à cette époque, le monopole du commerce d'exportation du soufre, qui antérieurement était libre, fut concédé par le gouvernement napolitain à la maison Tait et Cie de Marseille ; le prix du soufre s'éleva immédiatement de 12 fr. 50 à 35 fr. les 100 kilogr. Cette hausse subite détermina les fabricants d'acide sulfurique à substituer les pyrites au soufre. Perret, en 1835, avait réussi à brûler les pyrites ; d'autres suivirent son exemple, et l'emploi des pyrites, loin de disparaître avec le monopole du soufre, prit de jour en jour une plus grande extension. Aujourd'hui la majeure partie des usines fabriquent l'acide sulfurique au moyen des pyrites de fer.

On ignorait complètement qu'elles étaient les réactions qui se produisent dans la formation de l'acide sulfurique dans les chambres de plomb, quand Clément et Désormes publièrent, en 1806, un mémoire sur ce sujet.

« On a, disent-ils, diverses opinions sur l'utilité du nitrate de potasse dans la fabrication ordinaire de l'acide sulfurique ; les uns croient que c'est la haute température que sa déflagration produit, qui détermine la formation de l'acide sulfurique : d'autres pensent que c'est au nitrate qu'est due la quantité d'oxygène nécessaire au complément de la combustion que l'air atmosphérique a commencé ; quelques personnes ont encore supposé qu'il pouvait y avoir de l'eau décomposée, etc. ».

Après avoir combattu ces diverses opinions, Clément et Désormes continuent ainsi :

« Lorsqu'on observe attentivement brûler le mélange ordinaire du soufre, de nitrate de potasse et d'argile humectée, on remarque que l'acide nitrique n'est pas décomposée complètement, et que beaucoup de gaz acide nitreux rutilant passe dans la chambre de plomb avec l'acide sulfureux ; sa couleur le rend très visible, et c'est là un fait hors de doute.

« Voilà l'observation qui donne la clef de la vraie théorie, et c'est en suivant les conséquences qu'on trouve l'explication nette de la production de l'acide sulfurique.

« Nous sommes certains que de l'incendie s'exhale un mélange de gaz acide nitreux et acide sulfureux avec de l'eau en vapeur et de l'azote provenant de l'air atmosphérique ; nous pouvons encore y supposer une portion d'oxygène échappé à l'action du soufre : cette supposition, qui n'a rien que de très vraisemblable, est la seule chose sur laquelle on puisse avoir quelques doutes ; or, d'après une expérience faite dans cette vue, les deux gaz acides sulfureux et nitreux ne peuvent exister en contact, sans décomposition du second et conversion du premier en acide sulfurique ; c'est donc ce qui arrivera lors du passage du mélange gazeux dans la chambre de plomb. Déjà loin du foyer, ce mélange trouve une température plus basse, qui détermine la condensation d'une partie de la vapeur ; la pluie qui se forme, entraîne avec elle l'acide sulfurique produit, et offre un vide aux différentes substances qui restent ; celles-ci s'y précipitent en tourbillonnant, et s'offrent mille points de contact qui favorisent le jeu de leurs affinités.

« Après la première production d'acide sulfurique, il restait du gaz oxyde nitreux (bioxyde d'azote), de l'acide sulfureux et de l'air atmosphérique moins oxygéné ; l'oxyde nitreux se convertira nécessairement en acide, qui sera de nouveau décomposé, au profit d'une seconde portion d'acide sulfureux ; et ainsi de suite, jusqu'à ce que tout cet acide, ou l'oxygène atmosphérique, ou tous deux, soient épuisés.

« Les premières productions d'acide sulfurique doivent être les plus abondantes et les plus rapides, parce que la condensation de la vapeur d'eau opère un grand mouvement dans le mélange des différents gaz, et que, d'ailleurs, l'abondance de l'oxygène et de l'acide sulfureux rend le contact plus probable ; tandis que, quand ils deviennent rares, l'azote, dont la quantité est la même, en rend le rapprochement plus difficile.

« Après la conversion de tout l'acide sulfureux en acide sulfurique, les substances restantes sont beaucoup d'azote, le gaz oxyde ou acide nitreux, s'il y avait d'abord, plus d'oxygène que celui exigé par l'acide sulfureux, et peut-être de l'oxygène excédant la saturation de ces deux acides.

« La chose importante à remarquer, c'est la base de l'acide nitrique, dont la quantité n'a pas dû varier, et qui doit être, après la production de tout l'acide sulfurique, aussi grande qu'à son dégagement du nitrate de potasse. Cette quantité d'oxyde ou acide nitreux est probablement un peu moindre que celle que ce nitrate peut produire, parce que, dans l'incendie, la température peut

s'élever trop haut, et qu'alors la décomposition d'une petite portion d'acide nitrique a lieu complètement. Nous disons une petite portion, parce que l'expérience a appris l'avantage d'entretenir la température fort basse par une humidité convenable.

« *Ainsi l'acide nitrique n'est que l'instrument de l'oxygénation complète du soufre; c'est sa base, le gaz nitreux, qui prend l'oxygène à l'air atmosphérique, pour l'offrir à l'acide sulfureux, dans un état qui lui convienne.*

« On voit que l'eau n'est pas immédiatement nécessaire à la production de l'acide sulfurique; seulement son mélange avec celui qui est fait, opère le dégagement du gaz nitreux qui a dû se combiner avec lui; ce gaz, ainsi rendu libre, va de nouveau chercher l'oxygène de l'air atmosphérique qui se trouve dans la capacité du récipient, pour en combiner encore avec de l'acide sulfureux.....

« En mélangeant dans un vase transparent les différentes substances que nous avons regardées comme essentielles à l'opération, nous pouvons voir si la succession des combinaisons est telle que nous l'avons conçue; c'est ce qui se vérifie, en mettant dans un ballon de verre du gaz acide sulfureux, de l'air et du gaz oxyde nitreux en petite quantité, par exemple $^1/_{20}$ du poids de l'acide sulfureux; on voit l'oxyde rougir, s'étendre dans tout l'espace; puis des fumées blanches comme des nuages roulent au travers du ballon, et se déposent sur les parois en cristaux brillants et étoilés. La clarté succède à ces tourbillons épais d'acide sulfurique; et si à ce moment on ajoute un peu d'eau, les cristaux d'acide se fondent avec grande chaleur, et le gaz oxyde nitreux redevient libre, se change de nouveau en acide rutilant, et les mêmes phénomènes recommencent jusqu'à ce que tout l'oxygène atmosphérique soit employé, ou tout l'acide sulfureux brûlé. »

Clément et Désormes considéraient donc les *cristaux des chambres de plomb* comme formés d'acide sulfurique et de bioxyde d'azote, et leur faisaient jouer, dans la préparation de l'acide sulfurique, un rôle capital. Les équations suivantes représentent la théorie de la formation de l'acide sulfurique, d'après Clément et Désormes :

$$2SO^2 + 2AzO^4 + HO = \underset{(cristaux)}{2SO^3.Az^2O^3.HO} + Az^2O^3$$

$$2SO^3.Az^2O^3.HO + HO = 2\,(SO^3.HO) + Az^2O^3$$

$$2Az^2O^3 + 2O = 2AzO^4.$$

En 1812, H. Davy démontra que la vapeur d'eau était indispensable à la production de l'acide sulfurique. A sec, les gaz nitreux et sulfureux ne réagissent pas l'un sur l'autre, mais la moindre quantité d'eau détermine la formation des cristaux signalés par Clément et Désormes. Il en concluait que cette combinaison était un produit intermédiaire nécessaire à la formation de l'acide sulfurique.

Gay-Lussac, en 1816, décomposa ces cristaux par une petite quantité d'eau dans une atmosphère d'acide carbonique, et constata la formation de vapeurs rouges, fait inconciliable avec l'hypothèse précédente; il en conclut que ces cristaux renferment de l'acide sulfurique uni à de l'acide azoteux. La consé-

quence était nécessaire, puisqu'on ne connaissait alors que cet acide entre le bioxyde d'azote et l'acide azotique. On le croyait d'ailleurs identique avec les vapeurs rouges provenant de la distillation de l'azotate de plomb sec ; et ces vapeurs, mises en contact avec de l'acide sulfurique, donnèrent des cristaux, preuve convaincante en apparence de la justesse des vues de Gay-Lussac. Mais peu de temps après, Dulong établit une distinction parfaitement nette entre l'acide azoteux et l'acide hypoazotique ; il fallut donc opter entre eux, et considérer les cristaux comme contenant l'un ou l'autre. L'expérience de Gay-Lussac fit généralement admettre qu'ils contenaient de l'acide hypoazotique. Plus tard, Henry analysa ces cristaux, et trouva pour leur composition :

Acide sulfurique sec.	68,800
Acide azoteux.	13,073
Eau	18,927

Il fut ainsi conduit à les représenter par la formule :

$$Az^4O^3.3SO^3 + 5H^2O.$$

Un peu plus tard Berzélius, dans son *Traité de chimie*, et Bussy, dans une note inséré dans le *Journal de Pharmacie* (1830), appuyèrent les résultats de l'analyse de Henry quant à la nature des corps composants ; d'une part, en montrant que l'acide sulfurique absorbait sans résidu un mélange de bioxyde d'azote et d'oxygène fait dans les proportions convenables pour constituer de l'acide azoteux, et laissait un résidu lorsque les proportions étaient différentes ; et, d'autre part, en faisant remarquer que l'acide hypoazotique liquide, introduit dans une éprouvette pleine d'acide sulfurique concentré, est décomposé en acide azoteux qui est absorbé, et en acide azotique qui répand des fumées blanches et piquantes.

Gautier de Claubry (1830) analysa de nouveau les cristaux, et trouva qu'ils étaient composés de :

Acide sulfurique anhydre . .	5	proportions
Acide azoteux	2	»
Eau.	4	»

En 1840, de la Provostaye montra que ces cristaux peuvent prendre naissance au moyen des acides hypoazotique et sulfureux secs, sous l'influence d'une pression considérable ; il trouva pour leur composition :

Soufre . . .	27,18
Azote. . . .	11,79
Oxygène . .	61,03
	100,00

Ce qui correspond à la formule : $S^3Az^2O^9$.

M. Péligot, en 1844, proposa une nouvelle théorie de la fabrication de l'acide sulfurique dans une note lue à l'Académie des sciences (26 août).

« La production de l'acide sulfurique, dit-il, paraît être tout à fait indépendante de l'existence et, conséquemment, de la nature des *cristaux des chambres* de *plomb*.

« Il résulte, en effet, de l'observation journalière et du témoignage unanime des fabricants d'acide sulfurique, que ces cristaux, auxquels les chimistes attribuent la production de cet acide, ne se forment jamais dans leurs appareils quand ils fonctionnent avec régularité ; ils ne sont qu'un accident de leur fabrication, accident très rare aujourd'hui, par suite des perfectionnements qu'elle a reçus.

« Ces résultats constants de l'opération manufacturière ont sans doute conduit M. Berzélius à interpréter d'une autre manière les phénomènes qui se passent dans les chambres de plomb. « Lorsque le gaz oxyde nitrique entrent en con-« tact avec l'air, dit le célèbre chimiste suédois, il se convertit aux dépens de « celui-ci en acide nitreux, qui, combiné avec l'humidité de l'air, produit des « vapeurs d'acide nitreux aqueux. Le gaz acide sulfureux enlève à l'acide ni-« treux, et l'oxygène dont il a besoin pour passer à l'état d'acide sulfurique, et « l'eau nécessaire pour convertir celui-ci en acide sulfurique aqueux et se con-« denser ; quant à l'acide nitreux il repasse à l'état de gaz oxyde nitrique, qui « exerce ensuite la même action sur de nouvelles quantités de gaz acide sulfu-« reux et d'air humide ».

« M. Mistcherlich adopte à peu près la même théorie, il admet que le deu-« toxyde d'azote, en se combinant avec l'oxygène de l'air, produit de l'acide « nitreux, qui cède l'oxygène acquis à l'acide sulfureux pour former de l'acide « sulfurique. »

« Les opinions de MM. Berzélius et Mistcherlich, tirées d'ouvrages dont la publication est déjà ancienne, ont été probablement modifiées par les travaux récents qui ont été faits sur ce sujet : il n'est plus possible d'admettre aujourd'hui l'existence de l'acide nitreux aqueux ; j'ai démontré, en outre, dans un travail précédent, que le bioxyde d'azote se transforme en acide hypoazotique (AzO^3) par son contact avec l'oxygène atmosphérique, et non pas en acide nitreux (AzO^3), ainsi que le supposent ces théories. On sait enfin que l'acide sulfureux n'a d'action sur l'acide hypoazotique que sous l'influence d'une forte pression.

« La théorie que je vais exposer me semble expliquer d'une manière simple et satisfaisante tous les phénomènes qui se passent réellement dans la fabrication de l'acide sulfurique ; elle repose sur les faits suivants :

1° L'acide sulfureux décompose l'acide azotique ; le premier se transforme en acide sulfurique, et le second en acide hypoazotique ;

2° L'eau change ce dernier acide en acide azotique et en acide azoteux ;

3° L'acide azoteux, sous l'influence d'une quantité d'eau plus grande, devient à son tour de l'acide azotique et du bioxyde d'azote ;

4° Ce gaz, en contact avec l'air atmosphérique, reproduit de l'acide hypoazotique que l'eau transforme en acide azoteux et en acide azotique. L'acide sulfureux agit *d'une manière incessante et exclusive* sur l'acide azotique constamment régénéré dans ces différentes phases de l'opération.

« Ces réactions excluent l'intervention d'aucun composé cristallisé ; elles sont représentées par les formules suivantes :

$$AzO^3,Aq+SO^2=SO^3,Aq+AzO^1$$
$$2AzO^1+Aq=AzO^3+AzO^3,Aq$$
$$3\,AzO^3+Aq=2\,AzO^3+AzO^5,\,Aq$$
$$AzO^2+2O=AzO^4.., \text{ etc.}$$

« Les faits principaux qui servent de base à cette théorie sont établis par des expériences suffisamment précises pour qu'il soit superflu de les soumettre à de nouvelles épreuves ; j'ai cru néanmoins qu'il était utile d'étudier avec soin l'action de l'acide sulfureux sur l'acide azotique à différents degrés de concentration et à différentes températures, et de fixer les limites auxquelles elle cesse de se manifester.

« L'appareil dont je me suis servi consiste en un matras contenant du cuivre et de l'acide sulfurique, pour la production du gaz sulfureux, et en deux appareils à boules de Liebig : le premier servant au lavage du gaz, l'autre renfermant l'acide azotique soumis à l'expérience.

« L'acide azotique contenant le moins d'eau possible, celui dont la densité est représenté par 1,51, est converti, par l'acide sulfureux sec, en une masse de cristaux qui sont probablement identiques avec ceux qui ont été produits et étudiés par M. de la Provostaye. Ce fait ne touche en rien la théorie de la fabrication, puisque l'acide dont on fait usage est toujours à un degré de concentration beaucoup moindre.

« L'acide azotique du commerce et celui qui marque de 24 à 28 degrés au pèse acide, et qui contient de 27 à 34 d'acide anhydre pour 100 parties, est décomposé très énergiquement par l'acide sulfureux; des vapeurs rutilantes d'acide hypoazotique se forment immédiatement dans la première boule de l'appareil de Liebig et colorent le liquide en vert ; la température s'élève beaucoup pendant toute la durée de l'action qui se manifeste de proche en proche, l'acide sulfureux étant absorbé en totalité tant que tout l'acide azotique n'a pas été employé à sa transformation en acide sulfurique ; aussi remarque-t-on une coloration différente dans chaque boule. A mesure que l'action qui se produit dans la première diminue, la couleur verte du liquide qu'elle contient s'affaiblit, en même temps que celui de la seconde augmente en intensité : chaque boule prend alternativement une teinte verte foncée ; le liquide devient ensuite d'un vert plus pâle, puis, d'un jaune orangé. Quand l'acide azotique est entièrement détruit, il redevient incolore.

« Quand l'acide azotique est étendu d'une quantité d'eau plus considérable, on obtient la coloration en bleu indigo pur qui résulte de la dissolution de l'acide azoteux dans l'acide azotique faible et qui se forme, comme on sait, par l'action même du bioxyde d'azote sur l'acide azotique étendu d'eau.

« Lorsque l'expérience est terminée, et que l'acide sulfureux cesse d'être absorbé, on reconnaît, en employant les méthodes très délicates qui constatent la présence des moindres traces d'acide azotique, que le liquide qui est resté dans les boules est de l'acide sulfurique hydraté, tenant en dissolution un excès d'acide sulfureux; il est absolument privé d'acide azotique ou de tout autre composé de l'azote. En mettant, en effet, le liquide en contact avec une dissolution

incolore de sulfate de protoxyde de fer dans l'acide sulfurique concentré, et en opérant avec les précautions usitées pour que la température ne s'élève pas, aucune coloration en brun, en rouge ou en rose ne se manifeste ; la moindre trace d'acide azotique ajouté à ce liquide produit, au contraire, la coloration en rose.

« On remarque, d'ailleurs, que le contact de l'acide sulfureux sur l'acide azotique détermine constamment la formation de vapeurs rutilantes d'acide hypoazotique dès le commencement de l'opération, et sans l'intervention de l'oxygène atmosphérique ; cela résulte de l'action même de l'acide sulfureux sur l'acide azotique ; plus tard, quand le gaz sulfureux agit sur le liquide vert ou jaune, qui résulte de cette première phase, les vapeurs rouges disparaissent en grande partie, car le produit qui se forme est du bioxyde d'azote.

« Il était essentiel de contrôler l'exactitude des phénomènes successifs que je viens de décrire, et leur application à la théorie de la fabrication de l'acide sulfurique, en constatant que tout l'acide azotique, soumis à l'action de l'acide sulfureux en excès, se dégage finalement sous cette forme de bioxyde d'azote, quand l'oxygène atmosphérique n'intervient pas dans l'opération. Il suffit, pour constater ce résultat, de recueillir sous l'eau le gaz qui se dégage après que l'opération a déjà marché pendant un certain temps. L'examen de ce gaz m'a prouvé qu'il consiste en bioxyde d'azote *entièrement pur*, absorbable, sans aucun résidu, par les sels de protoxyde de fer. »

M. Péligot constate lui-même, à la fin de son mémoire, que si l'acide azotique concentré est facilement décomposé par l'acide sulfureux, il n'en est pas de même de l'acide azotique étendu à moins qu'on ne fasse intervenir une température de 60 à 80°, c'est-à-dire qu'on ne se mette en dehors des conditions de bonne marche des chambres. Or, dans les chambres, l'acide azotique se trouve forcément très-étendu.

La théorie de M. Péligot a été attaquée par Weber ; les expériences de celui-ci faites en grand, dans les années 1866 et 1867, contredisent la théorie du savant français.

Weber a montré que si l'on fait absorber de l'acide hypoazotique par de l'eau, il ne se forme pas uniquement du bioxyde d'azote et de l'acide nitrique, mais qu'il y a aussi production d'acide azoteux, puisque le liquide décompose l'iodure de potassium en mettant l'iode en liberté. Or ni le bioxyde d'azote, ni l'acide hypoazotique, ni l'acide azotique ne jouissent de cette propriété. Cette solution d'acide azoteux peut supporter des températures supérieures à 60° sans se décomposer complètement, car elle met encore l'iode de l'iodure de potassium en liberté, quand on la chauffe presque à l'ébullition.

L'eau chargée d'acide azoteux transforme presque instantanément l'acide sulfureux en acide sulfurique ; tandis que si l'on traite de l'acide azotique étendu (solution à 3 p. 100), il n'y a pas de réaction à froid, et à 40° il ne se forme que des traces insignifiantes d'acide sulfurique.

L'acide azotique plus concentré, lorsqu'il est pur, n'exerce encore qu'une action peu sensible, à la température ordinaire, sur l'acide sulfureux, tandis que si l'on étend, même de beaucoup d'eau, l'acide azotique fumant qui contient de l'acide azoteux, l'oxydation est énergique.

D'après Weber, l'acide azoteux doit donc être considéré comme le principal agent d'oxydation de l'acide sulfureux dans les chambres de plomb.

Il faut encore considérer ce qui se passe lorsque l'acide sulfurique est en présence des acides azoteux ou hypoazotique. Suivant son degré de dilution, il se produit soit une dissolution de ces corps, soit de l'acide azoto-sulfurique. A la densité habituelle de l'acide des chambres, ces dissolutions sont facilement réduites par l'acide sulfureux, avec formation d'acide sulfurique et de bioxyde d'azote; il est peu probable, que, dans ce cas, l'eau intervienne pour former de l'acide azotique, car celui-ci serait plus difficilement réduit que la solution dans laquelle il aurait pris naissance.

Quand le degré de l'acide des chambres s'élève, celui-ci peut retenir en dissolution des cristaux azoto-sulfuriques, et ces solutions d'une haute densité sont très difficilement réduites par l'acide sulfureux.

Lorsque les chambres contiennent un acide trop dilué, on peut y trouver de l'acide azotique, mais celui-ci disparaît dès que le liquide se concentre.

En résumé, d'après Weber, les réactions suivantes se passent dans les chambres : l'acide sulfureux est oxydé essentiellement par l'oxygène de l'acide azoteux qui se transforme en bioxyde d'azote, mais cette oxydation n'a lieu que lorsque l'acide azoteux se trouve dissous dans de l'eau ou de l'acide sulfurique étendu ; cette dissolution se forme directement, ou prend naissance lors de la décomposition de l'acide hypoazotique. Dans ce dernier cas, il se produit de l'acide azotique qui se dissout dans l'acide sulfurique et n'est réduit que plus lentement par l'acide sulfureux. On entend ici par dissolution d'acide azoteux, le mélange de ce gaz avec l'eau et l'acide sulfurique à l'état de vapeur ou de brouillard, et non pas uniquement la dissolution dans l'acide de la cuvette.

Les équations suivantes représentent l'hypothèse de Berzélius ainsi développée par Weber :

Réactions principales :

$$SO^2 + AzO^3 + HO = SO^3.HO + AzO^2$$
$$AzO^2 + O = AzO^3$$

Réactions accessoires :

$$AzO^2 + O^2 = AzO^4$$
$$2AzO^4 + 2HO = AzO^3.HO + AzO^5.HO$$
$$2(AzO^5.HO) + 5SO^2 + 3HO = 5(SO^3.HO) + AzO^3 + AzO$$

Composition. — C'est Lavoisier qui a fait connaître la nature de l'acide sulfurique. Berthollet, Klaproth, Gay-Lussac, Berzélius, ensuite, s'occupèrent à déterminer sa composition quantitative.

Acide sulfurique de Nordhausen et acide sulfurique anhydre.

« M. Meyer, dans ses *Essais de chimie sur la chaux vive*, dit Macquer, parle d'une huile de vitriol fumante de Nordhaus, que nous ne connaissons pas ici. Suivant ce chimiste, qui a fait plusieurs expériences de cette huile de vitriol fumante, et qui l'a comparé avec l'huile de vitriol d'Angleterre qui ne fume

point, la première, quoique très forte ,contient cependant un peu moins d'acide que la seconde, ce que M. Meyer a déterminé par la quantité d'alcali qu'il a été obligé d'employer pour la saturation de l'une et de l'autre.

« Le même chimiste a distillé à une chaleur très douce cette huile de vitriol fumante : il a passé beaucoup de vapeur dans le récipient, et il s'y est cristallisé, surtout par un temps froid, un acide vitriolique qui fumait beaucoup dès qu'il prenait l'air, et se réduisait en liqueur ; mais ce qui restait dans la cornue, et ne pouvait distiller qu'à une chaleur plus forte, était de l'huile de vitriol ordinaire non fumante.

« M. Meyer a constaté aussi, qu'en affaiblissant avec de l'eau l'huile de vitriol fumante, et la soumettant à la concentration, elle ne fumait plus, et se comportait comme l'acide vitriolique ordinaire. »

D'autres chimistes allemands, Weigel, Goettling, Weber, Crell, etc. étudièrent également l'acide de Nordhausen, et obtinrent par sa distillation des cristaux blancs qui se déposaient sur les parois du récipient.

Mais Lemery avait déjà obtenu ces cristaux dont parle Meyer.

« Il m'est une fois arrivé, dit-il dans son *Traité de chimie,* qu'ayant mis dans mon fourneau une cornue, dont les deux tiers étaient pleins de vitriol d'Allemagne desséché, pour en tirer les esprits ; je fis distiller en premier lieu le flegme et l'esprit sulfureux, lesquels je retirai de mon ballon ; je le radaptai ensuite, et par un grand feu continué pendant trois jours et trois nuits, je fis distiller l'esprit acide en la manière accoutumée : quand les vaisseux furent refroidis, je fus bien étonné de ne trouver dans mon ballon qu'une masse de sel ou d'huile de vitriol congelée. Ce sel était si caustique et si brûlant, que quand le moindre petit morceau touchait à la main, on sentait d'abord une cuisson insupportable, et l'on était contraint de mettre promptement la main à l'eau ; il fumait toujours, et quand on en jettait dans de l'eau, il se faisait le même bruit que si l'on y eût jeté un charbon allumé ; il échauffait même l'eau considérablement, et plus que l'huile de vitriol ordinaire...

« Il m'est arrivé une autre fois qu'ayant fait rectifier l'esprit de vitriol pour le séparer d'avec l'huile par l'alambic, une partie de l'esprit distillé s'était converti dans le matras ou récipient en beaux cristaux fort blancs et transparents qui avaient la même âcreté et la même force que la masse dont je viens de parler. »

En 1738, Hellot prépara également par la distillation du sulfate de fer, préalablement calciné au rouge, l'acide sulfurique anhydre. Ayant mis dans une cornue de terre 6 livres de ce vitriol, et chauffé pendant quatre jours sans interruption, il trouva dans les vaisseaux qui servaient de récipients de l'acide anhydre sous forme de cristaux noirs, c'est-à-dire impur.

Il avertit de la difficulté de retirer cet acide des récipients, parce qu'aussitôt qu'il est en contact avec l'air, il donne des vapeurs épaisses et suffocantes ; il doit être renfermé promptement dans des flacons bouchant bien, car sans cette précaution il se résout en liqueur.

L'acide sulfurique anhydre fut nommé *huile de vitriol glaciale.*

De Morveau, qui répéta un peu plus tard l'expérience précédente, obtint « des

cristaux blancs, transparents, tous figurés régulièrement en tables carrées, dont quelques-uns avaient plus de deux lignes de largeur, et environ une demi-ligne d'épaisseur. »

« Mais quelle est la nature de l'acide vitriolique fumant ? Je réponds, dit Morveau, que c'est tout simplement de l'acide ordinaire cristallisé par la privation de l'eau surabondante à son état salin. Si on ne l'obtient que par la distillation du vitriol de Mars, c'est que l'on ne connaît, jusqu'à ce jour, aucun autre moyen qui soit également approprié à l'objet de lui enlever cette eau superflue. En effet, lorsqu'on traite à la cornue l'acide seul, pour le déflegmer en faisant monter l'eau, il y a un degré de concentration que l'on ne peut pas dépasser, c'est celui où la chaleur devient assez considérable pour faire monter l'acide lui-même avec l'eau. Mais ici tout se passe différemment ; l'acide enchaîné par son affinité avec la terre métallique laisse aller d'abord toute son eau surabondante : quand il en est une fois privé, il ne s'agit plus que de donner un degré de chaleur capable de décider sa volatilité, malgré la force qui le fait adhérer à la chaux martiale ; alors il s'élève en vapeurs. A mesure que cette chaleur, qui le tenait en état de gaz, se dissipe, il se condense sous forme de liqueur, parce qu'il a encore la quantité de chaleur nécessaire à sa fluidité saline : un degré de refroidissement de plus, il est converti en cristaux solides.

« La propriété fumante qui caractérise cet acide s'explique bien naturellement dans ce système, par l'avidité avec laquelle il reprend un principe dont on n'est parvenu à le séparer qu'avec tant de peine. »

Bussy, en 1824, fit de nouvelles recherches sur l'acide sulfurique de Saxe.

« L'acide connu sous le nom d'huile de vitriol de Saxe, dit-il, est l'acide tel qu'on l'obtenait dans l'origine par la distillation du sulfate de fer. Ce procédé fut même le seul employé pendant longtemps pour se procurer l'acide sulfurique ; mais dès qu'on eût appris à préparer cet acide par la combustion du soufre dans des chambres de plomb, la supériorité du nouveau procédé sur l'ancien fût telle qu'on perdit peu à peu le souvenir de ce dernier, et qu'il n'est plus pratiqué maintenant que dans quelques pays où la nature des localités permet de l'employer avantageusement. Cependant cet acide jouissant de quelques propriétés particulières, précieuses pour certains arts, il devenait utile de rechercher les moyens de pouvoir le préparer et d'étudier de nouveau ses propriétés.....

« Cet acide, tel qu'il existe dans le commerce, est coloré en brun, d'une densité variable, mais peu différente de celle de l'acide sulfurique ordinaire, ayant une odeur d'acide sulfureux très prononcée, et répandant à l'air des vapeurs blanches très suffocantes.

« Si on l'expose à l'action de la chaleur, il entre en ébullition à la température de 40 à 50°. Peu à peu une partie s'évapore sous forme de vapeurs très épaisses, et, au bout de quelques instants d'un feu soutenu, le liquide cesse de bouillir, à moins qu'on n'élève considérablement la température : il a alors perdu sa couleur brune, et, dans cet état, il est en tout semblable à l'acide sulfurique ordinaire.

« Or, puisque, par la simple application de la chaleur, on convertit cet acide

en acide sulfurique ordinaire, il est naturel de supposer qu'il doit ses propriétés particulières à la substance qu'on en sépare par une chaleur modérée.

« Pour isoler cette substance, j'ai introduit dans une cornue de verre tubulée et bouchée à l'émeri une certaine quantité d'acide sulfurique de Nordhausen. Le bec de la cornue avait été premièrement tiré très longuement à la lampe et effilé par le bout ; je l'avais ensuite engagé dans un tube long et étroit, bouché à l'une de ses extrémités et servant de récipient. Cette disposition d'appareil est nécessaire, parce que, d'une part, l'on ne peut employer de bouchons ni aucune espèce de lut pour fermer les vases, et qu'ensuite il est nécessaire de garantir autant que possible le produit du contact de l'air atmosphérique.

« Le tout étant ainsi disposé, j'entourai le tube de glace à zéro, et je commençai à chauffer, d'abord légèrement, en élevant graduellement la température. Le liquide entra bientôt en ébullition ; le récipient se remplit d'abord d'une vapeur blanche, qui ne tarda pas à se condenser en une masse solide. Lorsque j'en eus recueilli une suffisante quantité, j'enlevai le récipient, et je reconnus à la matière qu'il renfermait les propriétés suivantes :

« Elle est opaque, blanche, solide, difficile à couper, se répandant en vapeur à la température ordinaire ; abandonnée au contact de l'air, elle en attire l'humidité, et se résout peu à peu en un liquide dense, semblable à l'acide sulfurique ; mise en contact avec les substances végétales, telles que le papier, le bois, elle les charbonne sur le champ ; enfin lorsqu'on la projette par parties dans l'eau, elle fait entendre un sifflement très fort, l'eau devient acide et présente tous les caractères de l'acide sulfurique ordinaire étendu d'eau. »

Bussy s'assura que cette substance n'était autre chose que de l'acide sulfurique anhydre.

« L'on doit donc considérer l'acide sulfurique de Nordhausen comme de l'acide sulfurique ordinaire tenant en dissolution une certaine quantité d'acide anhydre, à laquelle il doit ses propriétés particulières. L'odeur sulfureuse et la couleur brune qu'il affecte ordinairement ne lui sont point essentielles : la première lui vient d'une petite quantité d'acide sulfureux qu'il tient en dissolution et qui provient du procédé même que l'on suit pour le préparer, mais qui n'influe pas sur ses propriétés ; la deuxième est tout à fait accidentelle, et résulte des substances végétales ou animales que l'acide décompose et dissout en partie. »

ACIDE PERSULFURIQUE.

L'acide persulfurique a été découvert, en 1878, par M. Berthelot, en soumettant à l'électrolyse, dans son appareil à tubes concentriques, un mélange d'acide sulfureux et d'oxygène soigneusement desséchés :

$$2SO^2 + O^2 = S^2O^7.$$

« Au bout de huit à dix heures, dit M. Berthelot, les surfaces de l'espace annulaire sont recouvertes par des gouttelettes d'un liquide épais et adhérent,

Parfois même ce liquide s'étale sur la surface du verre, en une couche mince et irisée. Le tout, exposé à une température voisine de zéro, ne tarde pas à cristalliser, tantôt en cristaux grenus et indistincts, tantôt en aiguilles transparentes, minces et flexibles, longues de plusieurs centimètres, et d'une largeur sensible, dont les unes traversent tout le tube, tandis que les autres demeurent fixées aux parois et assemblées en houppes brillantes.

« L'aspect général de la substance rappelle l'acide sulfurique anhydre. Cependant ce dernier se distingue parce qu'il est d'ordinaire opaque et formé d'aiguilles bien plus fines, moins longues et moins lamelleuses.

« Les belles aiguilles que je viens de décrire et que j'ai obtenues à plusieurs reprises ne se montrent pas toujours, l'acide persulfurique conservant souvent l'état liquide ou confusément cristallin. »

Les propriétés de l'acide persulfurique ont été étudiées par M. Berthelot.

SÉRIE THIONIQUE.

Acide dithionique ou hyposulfurique. — Cet acide a été découvert, en 1819, par Welter et Gay-Lussac. Lorsque Welter dirigeait une manufacture de blanchiment, il essayait avec l'acide sulfureux l'oxyde de manganèse qu'il employait à la préparation du chlore et il avait remarqué, contre l'opinion reçue, qu'il se formait un bisulfite neutre, qu'il crut être à base de peroxyde. Il communiqua ce fait à Gay-Lussac, et se réunit à lui, dans son laboratoire à la direction des poudres, pour étudier ce fait.

« L'acide qui sera l'objet de ce mémoire, disent Welter et Gay-Lussac, se place, par la proportion de ses éléments, entre l'acide sulfureux et l'acide sulfurique ; mais il s'en éloigne beaucoup par ses propriétés et par le mode de sa composition, qui ne ressemble à celui d'aucun autre acide. Nous le désignerons provisoirement par le nom d'*acide hyposulfurique*, par analogie avec l'acide hyposulfureux, pour rappeler qu'il contient moins d'oxygène que l'acide sulfurique, et plus que l'acide sulfureux.

« L'acide hyposulfurique se forme lorsqu'on fait passer du gaz acide sulfureux dans de l'eau tenant en suspension du peroxyde de manganèse ; la combinaison s'opère sur le champ, et on obtient une dissolution parfaitement neutre, composée de sulfate et d'hyposulfate de manganèse. L'hyposulfate de baryte étant soluble, on décompose ces sels par la baryte, que l'on ajoute en excès : on fait ensuite passer un courant d'acide carbonique dans la dissolution pour saturer l'excès de baryte, et en chauffant pour dégager l'acide carbonique, qui rend soluble une petite quantité de carbonate, on obtient l'hyposulfate de baryte. Pour avoir ce sel parfaitement pur, il convient de le faire cristalliser, parce qu'il pourrait retenir un peu de chaux, dont l'oxyde de manganèse n'est pas ordinairement exempt. En le décomposant par l'acide sulfurique jusqu'à parfaite saturation, on a l'acide hyposulfurique libre.

« Cet acide est inodore, même dans son plus grand état de concentration ; sa saveur est franchement acide ; il ne paraît point exister à l'état de fluide élas-

tique permanent; exposé dans le vide de la machine pneumatique avec de l'acide sulfurique, à la température de 10°, il se concentre sans se volatiliser sensiblement : parvenu à la densité de 1,347, il commence à se décomposer; il s'en exhale de l'acide sulfureux, et il contient alors de l'acide sulfurique. »

En 1862, Gélis indiqua un autre mode de préparation de l'acide hyposulfurique.

Lorsqu'on fait passer un courant d'acide sulfureux dans de l'eau tenant en suspension de l'hydrate de peroxyde de fer, celui-ci se dissout, et l'on obtient une liqueur acide d'un rouge foncé et possédant une forte odeur d'acide sulfureux. Si l'on ferme alors le flacon qui la contient, la couleur rouge ne tarde pas à disparaître, et elle est remplacée, du jour au lendemain, par la teinte vert pâle des sels de fer au *minimum*. La composition de la liqueur est alors complètement changée ; le sel primitif est remplacé par deux sels nouveaux : le dithionate et le sulfite de protoxyde de fer, d'après l'équation :

$$3\,(SO^2)\,Fe^2O^3 = SO^2.FeO + S^2O^5.FeO.$$

On traite alors cette liqueur par de l'eau de baryte ou un lait de chaux; ces alcalis séparent l'acide dithionique des autres acides qui l'accompagnent; ils précipitent le fer à l'état de protoxyde, et les acides sulfureux et sulfurique à l'état de sulfite et de sulfate de chaux ou de baryte. L'acide dithionique, au contraire, dont tous les sels sont solubles, reste en dissolution, combiné à la baryte ou à la chaux. Ces deux sels cristallisent facilement; il suffit donc ensuite de filtrer la dissolution et de l'évaporer pour avoir l'un ou l'autre de ces deux sels à l'état de pureté. On décompose alors le sel obtenu par l'acide sulfurique, en n'en versant que la quantité strictement nécessaire, et l'on filtre.

Acide trithionique. — Le trithionate de potasse a été découvert par Langlois, en 1842. Voici le procédé qu'il indique pour la préparation de ce sel : « Je prépare d'abord du bisulfite de potasse, en faisant passer un courant de gaz acide sulfureux dans une dissolution de carbonate de potasse pur. La saturation est achevée lorsque le dégagement d'acide carbonique cesse, et que le gaz sulfureux s'échappe en grande quantité. La liqueur renferme alors beaucoup de cristaux de bisulfite de potasse, et ne contient pas de sulfate si l'acide sulfureux a été bien lavé avant d'atteindre la solution de carbonate de potasse. Les cristaux de bisulfite et le liquide au milieu duquel ils se trouvent sont introduits avec de la fleur de soufre dans un ballon placé sur un bain de sable dont la température doit être peu élevée, afin d'éviter que la liqueur n'entre en ébullition. A ce degré de chaleur, l'hyposulfite, loin de se former, se décomposerait. Au bout de trois ou quatre jours le sulfite est ordinairement transformé en hyposulfite. Pendant cette réaction, il se dégage du gaz acide sulfureux, il se forme un peu de sulfate ; la liqueur prend une teinte jaunâtre qui disparaît au moment où le nouveau sel est complètement formé, ce qui fournit un signe certain pour mettre fin à l'opération. Le liquide, filtré chaud, se trouble par le refroidissement, devient légèrement laiteux, et produit des cristaux d'hyposulfite recouverts d'un peu de soufre. Pour débarrasser les cristaux du soufre qui les recouvre, et d'une petite proportion de sulfate de potasse, on les fait dis-

soudre à l'aide d'une douce chaleur dans la plus faible quantité possible d'eau distillée ; la dissolution filtrée ne se trouble plus, et donne bientôt naissance à de très beaux cristaux prismatiques. »

Langlois donna au sel ainsi obtenu le nom de sulfhyposulfate de potasse.

Plessis, puis Chancel et Diacon, ont indiqué ensuite deux nouveaux procédés pour préparer le trithionate de potasse.

Pour isoler l'acide trithionique, on décompose une solution de trithionate de potasse par l'acide hydrofluosilicique en excès ; on filtre, et, dans la liqueur filtrée, on ajoute de la baryte qui précipite l'excès d'acide hydrofluosilicique. On décompose strictement par l'acide sulfurique le trithionate de baryte resté en dissolution ; on filtre, puis on concentre le liquide filtré dans le vide.

Acide tétrathionique. Cet acide a été découvert en 1842, par Fordos et Gélis. « Les hyposulfites étaient en quelque sorte oubliés des chimistes, disent-ils dans leur mémoire, lorsque M. Daguerre, en employant l'hyposulfite de soude dans ses curieuses recherches, vint leur donner un nouveau degré d'intérêt. De toutes parts on s'occupa alors de leurs préparations, et l'on y trouva des difficultés inattendues. La découverte de l'acide sulfhyposulfurique, qui prend naissance dans les mêmes conditions que l'acide hyposulfureux, augmenta l'incertitude des fabricants, et les consommateurs parurent craindre qu'on ne vendit sous le même nom, tantôt de l'hyposulfite, tantôt du sulfhyposulfate de soude, ce qui peut avoir de l'importance si les deux sels n'ont pas les mêmes propriétés au point de vue de leur application.

« Désirant dissiper tous les doutes à cet égard, nous réunîmes un grand nombre d'échantillons du sel du commerce, afin de les comparer, et nous ne tardâmes pas à reconnaître leur identité.

« Tous les échantillons examinés avaient la même forme cristalline ; tous précipitaient en blanc les sels de plomb et de baryte, et, soumis à l'analyse, ils fournissaient des résultats semblables.

« Nous avions d'abord eu l'idée de les analyser, en transformant tout leur soufre en acide sulfurique au moyen du chlore ; mais nous fûmes obligés de renoncer à cet espoir ; car lorsqu'on fait réagir le chlore sur un hyposulfite, même étendu de cent fois son poids d'eau, il y a aussitôt un dépôt de soufre que le chlore en excès ne peut dissoudre et dont l'état de division est tellement grand qu'on ne peut le réunir sur les filtres.

« Nous voulûmes employer l'iode ; mais nous fûmes arrêtés une seconde fois. On sait que lorsqu'on fait réagir ce corps sur un sulfite dissous dans l'eau, il y a décomposition de ce liquide : l'oxygène se porte sur l'acide du soufre qu'il transforme en acide sulfurique, et l'hydrogène se combine avec l'iode et fournit de l'acide iodhydrique. Nous espérions obtenir des résultats semblables en opérant sur les hyposulfites ; l'expérience n'avait pas été faite, mais l'analogie rendait cela probable. Nous reconnûmes bientôt notre erreur.

« Lorsqu'on ajoute de l'iode à de l'hyposulfite de baryte délayé dans l'eau, une grande quantité de ce réactif est absorbé ; mais au lieu d'un dépôt de sulfate de baryte, on obtient une liqueur transparente.

« Il y avait là une réaction curieuse à approfondir ; et, après nous être assu-

rés qu'elle était propre à tous les hyposulfites, nous résolûmes de l'étudier en nous servant d'hyposulfite de soude. La facilité que nous avions de nous procurer ce sel dans le commerce, qui le fournit abondamment à l'état cristallin, fut le motif de cette préférence...

« Ce sel a été dissous dans l'eau et traité par l'iode ; ce corps disparaît rapidement dans la dissolution sans y faire aucun dépôt et sans la colorer. Le point de saturation est facile à saisir, le moindre excès d'iode faisant prendre une teinte jaune. La liqueur, après cette réaction, ne contient ni sulfate, ni acide sulfurique, ni aucun sel capable de précipiter la baryte. L'eau n'est pas décomposée, et aucun acide ne prend naissance : car la dissolution est neutre avant l'expérience et l'est encore quand elle est terminée. Elle est également sans odeur, ce qui n'aurait pas lieu si elle contenait de l'acide sulfureux à l'état de liberté. Le sel cristallisé du commerce absorbe environ la moitié de son poids d'iode.

« Comme le sel cristallisé contient 5 équivalents d'eau, et que 1 gr. de sel ne représente réellement que 0 gr. 638 d'hyposulfite anhydre, il s'ensuit que un équivalent de sel ne peut absorber que un demi-équivalent ou 1 atome d'iode. Cet iode se trouve dans la liqueur à l'état d'iodure, car il donne avec les dissolutions métalliques tous les précipités caractéristiques de cette classe de corps.

« Comme pendant cette réaction il ne se forme ni acide sulfurique, ni acide sulfureux, et qu'il ne se précipite pas de soufre, il est naturel de penser que l'iode enlève à l'hyposulfite la moitié du sodium qu'il contient, tandis que l'oxygène, qui est combiné à cette portion de métal, s'ajoute au reste des éléments pour former un nouvel acide S^4O^5, analogue à celui de M. Langlois, mais plus riche en soufre que ce dernier ; réaction qui serait exprimée par cette équation :

$$2\,(Na0.\ S^2O^2) + I = NaI + Na0.\ S^4\,O^5,$$

Fordos et Gélis isolèrent alors l'acide tétrathionique, en préparant du tétrathionate de baryte, puis en décomposant ensuite ce sel par l'acide sulfurique.

Acide pentathionique. Cet acide a été découvert par Vackenroder, en 1847, dans la réaction de l'acide sulfhydrique sur l'acide sulfureux en dissolution dans l'eau. Dans la réaction de ces deux corps, on obtient un liquide laiteux, jaunâtre et opaque, passant à travers les filtres doubles ou triples sans rien perdre de son aspect laiteux. En le faisant geler et dégeler, on peut en séparer une grande quantité de soufre ; il en reste encore cependant en suspension ; mais on le précipite sous forme de grands flocons, sur le champ et complètement, en ajoutant à la liqueur acide une solution d'un sel alcalin neutre ou de chlorure de sodium ; c'est pour cela que la liqueur devient claire et incolore aussitôt qu'on la neutralise par un alcali, par une terre alcaline, ou par les carbonates de ces bases.

« Pour obtenir l'acide pentathionique à l'état libre et pur, dit Valkenroder, il faut mettre dans l'acide sulfureux saturé d'hydrogène sulfuré, des lames de cuivre poli, et renouveler ces lames jusqu'à ce qu'elles ne noircissent plus et

qu'elles gardent leur surface polie, même après plusieurs heures d'immersion dans le liquide. Alors l'acide étendu paraît tout à fait incolore, clair, exempt d'odeur. »

L'acide pentathionique se forme, suivant Vackenroder, d'après la réaction :

$$5\,SO^2 + 5\,HS = S^5O^5.\,HO + 4\,HO + 5\,S.$$

Vackenroder, au commencement de son mémoire, explique comment il fut conduit à étudier la réaction de l'hydrogène sulfuré sur l'acide sulfureux en dissolution. « Dans le but de trouver une méthode satisfaisante, méthode qui est, ce me semble, encore à découvrir, pour purifier l'acide chlorhydrique du commerce, aujourd'hui à si bas prix, plusieurs membres de notre Institut pharmaceutique (d'Iéna) ont fait depuis quelques temps de nombreux essais; je dois citer parmi eux surtout M. Hermann Ludwig qui travaille dans notre laboratoire. En poursuivant ces travaux, on rencontrait toujours une circonstance qui ne pouvait être clairement expliquée : lorsqu'on a traité l'acide chlorhydrique du commerce par le gaz hydrogène sulfuré pour en chasser l'arsenic et l'acide sulfureux qui le souillent, et qu'après cette opération on a exposé longtemps à l'air cet acide, si l'on vient à le rectifier, *on retrouve toujours de l'acide sulfureux* dans le produit de la distillation ; souvent celui-ci est troublé par des flocons de soufre. Ce dépôt de soufre augmente tant que l'acide chlorhydrique contient de l'hydrogène sulfuré, et le premier tiers de la distillation est troublé et sali par de l'acide sulfurique. Il est évident qu'un tel produit ne doit pas être regardé comme pur, quand il a été débarrassé du soufre par une simple décantation ; il paraît cependant que l'acide chlorhydrique pur des fabriques est préparé de cette manière, car il contient plus que jamais de l'acide sulfurique. Il faut donc que, d'un côté, l'acide sulfureux, qui probablement existe toujours en grande quantité dans l'acide chlorhydrique du commerce, ne soit pas complètement décomposé par l'hydrogène sulfuré. On croit généralement le contraire, parce que les moindres traces d'acide sulfureux sont décélés dans les liquides aqueux et acides par l'hydrogène sulfuré ; d'un autre côté, il doit se former une combinaison de soufre, qui dégage de l'hydrogène sulfuré à la température de l'ébullition de l'acide chlorhydrique concentré.

« Aussi dans plusieurs cas où l'acide sulfureux et l'hydrogène sulfuré se rencontrent au milieu de liquides aqueux et acides, il ne suffit plus d'admettre une décomposition réciproque et complète des deux acides du soufre. »

ACIDE HYDROSULFUREUX.

Une dissolution d'acide sulfureux mise en contact avec du zinc acquiert la propriété de décolorer l'indigo. Schœnbein attribuait ce phénomène à l'action oxydante de l'ozone. M. Schützenberger a fait voir qu'il était dû à l'action réductrice d'un nouvel acide de soufre, dont la formation est exprimés par l'équation suivante :

$$2SO^2 + Zn + HO = SO^2Zn\,O + SO.\,HO.$$

Lorsqu'on ajoute de la tournure de zinc à une solution concentrée d'acide sulfureux, la liqueur prend rapidement une coloration jaune, sans dégager d'hydrogène. Elle possède alors la propriété de donner instantanément à froid, avec le sulfate de cuivre, un précipité d'hydrure de cuivre Cu^2H; si le sulfate est en excès, elle donne à la fois du cuivre et de l'hydrure de cuivre; elle réduit aussi les sels d'argent et de mercure; elle fait disparaître la couleur du tournesol et de l'indigo, sans la détruire complètement, car elle reparaît à l'air. Cette liqueur réductrice s'altère rapidement; elle laisse déposer du soufre et renferme de l'hyposulfite de zinc. L'acide qu'elle contient, auquel M. Schützenberger a donné le nom d'acide hydrosulfureux, n'a jamais pu être isolé, mais il est possible d'obtenir à l'état cristallisé son sel acide de sodium.

« On prépare de l'hydrosulfite de soude, dit M. Schützenberger, en introduisant 250 à 500 gr. de copeaux de zinc dans un flacon à gros goulot, et en ayant soin de ne pas les tasser, de façon qu'ils occupent la capacité entière du vase, tout en laissant disponible une grande partie de son volume. On remplit ensuite celui-ci avec une solution concentrée de bisulfite de soude marquant 35° Baumé, récemment préparée et bien saturée d'acide sulfureux; le flacon est bien bouché et immergé dans de l'eau froide. La dissolution du zinc s'effectue avec dégagement de chaleur, mais sans production de gaz; il se forme du sulfite neutre de soude, du sulfite de zinc et de l'hydrosulfite de soude, l'hydrogène naissant réduisant une partie du bisulfite. Lorsque la réaction est terminée, au bout de 15 à 20 minutes, le liquide incolore a perdu toute odeur sulfureuse et a acquis un pouvoir décolorant intense vis-à-vis de l'indigo et du tournesol. Un papier de tournesol blanchit immédiatement lorsqu'on l'y plonge. Il ne tarde pas à se déposer une cristallisation assez abondante de sulfite double de zinc et de soude. On verse la liqueur dans un ballon de 2 litres de capacité, aux trois quarts plein d'alcool concentré, et l'on agite vivement pour bien mélanger, après avoir fermé le ballon. Il se forme *tout de suite* un premier dépôt cristallin, adhérant aux parois du vase, en grande partie composé de sulfite double de zinc et de soude. Il faut se hâter de décanter la solution claire, qui s'est un peu échauffée par le mélange de l'alcool, dans des flacons que l'on remplit entièrement, que l'on bouche et qu'on laisse refroidir. En peu de temps le liquide se prend presque en masse par suite d'un dépôt de fines et longues aiguilles feutrées. On jette le tout sur une toile et l'on exprime rapidement, après avoir lavé à l'alcool absolu; enfin on porte le produit sous la cloche de la machine pneumatique, au-dessus d'un vase à acide sulfurique, et l'on maintient le vide jusqu'à dessiccation. Ces diverses manipulation doivent se faire en peu d'instants, pour éviter l'altération du corps, qui, malgré tout, commence toujours par s'échauffer en s'oxydant. Le sel sec et effleuri dans le vide est un peu moins altérable à l'air que lorsqu'il est humide. »

ACIDE SULFHYDRIQUE.

Ce gaz fut étudié pour la première fois par Rouelle le jeune, qui lui donna le

nom *d'air puant.* (1773) ; il le préparait en décomposant le foie de soufre par un acide. « Les émanations du foie de soufre sont inflammables, dit Macquer : M. Rouelle les allume tous les ans à notre cours du Jardin du Roi. Elles se portent facilement sur tous les corps disposés à recevoir le principe inflammable, et se combinent plus ou moins intimement avec ces corps, suivant leur nature et leur état actuel. Si l'on expose, par exemple, de l'argent à la vapeur du foie de soufre, ou, encore mieux, qu'on le plonge dans une dissolution de foie de soufre un peu échauffée, la surface de ce métal se ternit et se noircit aussitôt par l'effet des émanations phlogistiques, dont il est très avide, et dont il se charge par surabondance. De même, si l'on précipite les dissolutions d'argent, de mercure, de plomb, de bismuth, par le foie de soufre, tous les précipité, au lieu d'être blancs, comme ils le seraient si on se servait d'un alcali pur, sont bruns, noirs ou plombés, par l'effet du phlogistique qui se porte dessus ; et c'est en conséquence de ces effets, que les dissolutions de ces métaux deviennent des encres de sympathie, qu'on rend visibles par le foie de soufre ou par sa vapeur, et qu'on se sert utilement du foie de soufre pour découvrir le plomb dans le vin falsifié; et réciproquement, que ces métaux, leurs dissolutions ou leurs chaux, sont propres à faire reconnaître la présence du soufre dans les eaux minérales ou autres liqueurs. »

Rouelle constata les propriétés délétères de ce gaz. « C'est à mes dépens, dit-il, que j'appris à reconnaître qu'il est aussi pernicieux que les vapeurs du charbon, et j'ai failli un jour en être suffoqué. Voici les symptômes que cette vapeur occasionna en moi. Ayant voulu la respirer fortement, pour démêler le caractère de cette odeur, je portai le nez et la bouche ouverte sur le vase, dans l'instant que j'y faisais une précipitation d'hépar très en grand : je fus pris sur le champ et me trouvai subitement dans l'impossibilité d'inspirer, et surtout d'expirer. Je sentais ma poitrine dans un état de dilatation jointe à un serrement insupportable. Dans cet état, quelque effort que je fisse, je ne pouvais ni introduire ni chasser l'air des poumons. Je me précipitais hors du laboratoire du Jardin du Roi, où je faisais cette expérience, je gagnai le large et la muraille de la cour pour me soutenir, car tout défaillait en moi ; et ce ne fût qu'après avoir fait les plus grands efforts d'inspiration et d'expiration au grand air, que je commençai à redevenir maître de cette fonction et ensemble de mes mouvements. Mais je fus encore tout l'après-midi dans un état de malaise et d'oppression, accompagné de pesanteur de tête, que j'aurais de la peine à exprimer. »

Rouelle ne considérait pas l'acide sulfhydrique comme un gaz particulier, mais bien comme de l'air contenant en dissolution certaines matières étrangères.

Schéele, en 1777, examina quelques unes des propriétés de ce gaz.

« 1° Je mêlai, dit-il, de la chaux vive en poudre fine, avec égale portion de poudre de soufre : je fis rougir le mélange dans une petit cornue de verre, garnie d'une vessie vidée d'air. Il s'éleva un peu de soufre dans le col de la cornue, mais il ne parut point d'air. Je versai de l'acide marin sur ce foie de soufre : il y eut une vive effervescence, accompagnée d'une forte odeur hépatique. Ce mélange ne s'échauffa que peu.

« 2° Je pris une partie de manganèse bien broyée et une partie de poudre de soufre ; je fis rougir le mélange dans une cornue munie d'une vessie. Le soufre surabondant se sublima, et j'obtins dans la vessie un esprit de soufre volatil. Le résidu avait une couleur verte : il faisait effervescence avec les acides, et sentait le foie de soufre.

« 3° Je préparai de l'alcali caustique avec de la chaux et du tartre. Il s'échauffait vivement avec les acides, mais sans effervescence. Je le fondis avec du soufre dans un creuset couvert, pour en faire de l'hépar. Le foie de soufre fit une forte effervescence avec les acides qui l'échauffèrent peu.

« 4° Je recueillis, dans des vessies séparées, cet air obtenu par les opérations que je viens de rapporter ; il avait les propriétés suivantes.

« 1° Il ne précipitait point l'eau de chaux ; 2° l'eau en absorbait une assez grande quantité, prenait une forte odeur hépatique, et sa saveur était douceâtre ; 3° une lumière s'éteignait subitement dans cet air ; mais elle enflamma un mélange d'une partie de cet air et de deux parties d'air commun. La fiole dans laquelle se fit l'inflammation se remplit d'un nuage blanc épais qui sentait l'esprit de soufre volatil (acide sulfureux) et il déposa une poudre blanche qui était du soufre ». (*Traité chimique de l'air et du feu*).

Cet *air puant de soufre*, examiné par Schéele, lui parut être un composé de chaleur, de phlogistique et de soufre.

Bergman, dans ses *Opuscules physiques et chimiques*, s'est surtout occupé d'étudier les propriétés de l'acide sulfhydrique en dissolution aqueuse, dans le but d'imiter artificiellement certaines eaux sulfureuses naturelles. Il préparait l'hydrogène sulfuré, qu'il dissolvait ensuite dans l'eau, au moyen « de foie de soufre fait avec les cendres gravelées, et partie égale de soufre, pulvérisés, mêlés et fondus ensemble dans un creuset. On réduit en poudre le foie de soufre avant que de le mettre dans la bouteille, parce qu'autrement l'acide vitriolique saturant l'alcali, couvrirait toute la surface du tartre vitriolé, qui exige beaucoup d'eau pour sa dissolution, et empêcherait l'acide de pénétrer et d'attaquer les parties intérieures. On peut se servir également et même plus avantageusement d'une masse composée de trois parties de limaille de fer fondues avec deux parties de soufre ».

L'eau saturée d'air hépatique présente les propriétés suivantes :

« A. Elle a une odeur hépatique très forte, qui ne se dissipe guère qu'au bout de 24 heures, dans une soucoupe évasée, qui se conserve plusieurs semaines dans une bouteille que l'on laisse débouchée sans la remuer, qui noircit l'argent, et qui est détruite sur le champ par l'acide nitreux.

« Elle a une saveur marquée, douceâtre, peu différente de celle des œufs gâtés, mais plus forte.

« Elle conserve sa limpidité, lorsqu'on a employé de l'eau distillée récente, et qui n'a pu encore absorber l'air pur de l'atmosphère.

« B. Elle rougit faiblement la teinture de tournesol et le papier bleu, à moins qu'on n'ait eu la précaution de laver l'air hépatique avant que de l'en imprégner.

Elle n'altère pas le papier coloré par le fernambouc.

« C. Les acides n'y occasionnent aucun changement, à moins qu'ils n'aient la

propriété particulière de s'emparer du phlogistique, même dans l'eau ; tel est surtout l'acide nitreux très concentré; il en détruit promptement l'odeur, il trouble sa transparence, et il se précipite, très lentement une poudre très subtile, qui, étant recueillie et desséchée, se trouve être du vrai soufre...

« *D.* Les alcalis n'y occasionnent aucun changement.

« *E.* La dissolution nitreuse d'argent y produit un précipité qui brunit très promptement. Il paraît qu'ici l'acide et la base métallique se chargent conjointement du phlogistique, qui les rend l'un et l'autre insolubles ; il est certain que le soufre s'unit aussi à l'argent. Cette eau noircit l'argent qu'on lui présente en état de métal.

« *F.* La dissolution nitreuse de mercure faite à froid la précipite en brun ; celle faite avec chaleur y donne un précipité blanc. Cette différence paraît venir de ce que, dans le dernier cas, la base est tellement déphlogistiquée, que le phlogistique qu'elle rencontre ne suffit pas pour colorer le précipité : le mercure lui-même noircit comme l'argent lorsqu'on l'expose à l'air hépatique.

« *G.* Le sublime corrosif y est précipité en blanc, par la raison que nous venons de donner.

« *H.* Le sucre de saturne y forme un précipité tirant au noir..... Cependant une lame de plomb brillante, exposée à l'air hépatique, ne noircit pas entièrement ; elle devient seulement plus terne. Il faut en dire autant du fer ; le cuivre devient noir ; mais l'étain, le bismuth, l'antimoine et le zinc n'y éprouvent aucun changement.

« *I.* La dissolution vitriolique de zinc la trouble faiblement, et y donne un précipité blanc ; celle de cuivre devient d'un jaune obscur, et il s'en sépare lentement un précipité de même couleur ; celle de fer y noircit. L'odeur hépatique disparaît bientôt, si l'on fait le mélange de ces liqueurs dans de justes proportions.

« *K.* Un grain d'arsenic blanc jeté dans cette eau y jaunit insensiblement, et y acquiert enfin le caractère d'orpiment. La même chose arrive si on y verse une dissolution aqueuse d'arsenic.

« *L.* L'eau chargée d'air hépatique, dans laquelle on met de la limaille de fer, avec l'attention de tenir le vase bien fermé, prend, au bout de quelques jours, une nuance pourpre lorsqu'on y verse de la teinture de noix de galle. Si le fer s'y trouve dissous par un acide, la couleur est d'un violet foncé..... » (*Des eaux chaudes artificielles*).

Kirwan, en 1785, les chimistes hollandais (Deiman, Van-Trooswyk, Nieuwland et Boudt), en 1792, Berthollet, en 1798, étudièrent ensuite les propriétés de l'hydrogène sulfuré.

Ce fut Gengembre qui montra que l'hydrogène sulfuré est une combinaison de l'hydrogène avec le soufre.

Thénard analysa ce gaz (1800), et trouva qu'il est composé en poids de :

Soufre	70,857
Hydrogène.	29,143
	100,000

Gay-Lussac et Thénard (1811) trouvèrent pour la composition de l'acide sulfhydrique :

Soufre	93,855
Hydrogène.	6,145
	100,000

La composition exacte de l'hydrogène sulfuré est la suivante :

Soufre	5,88
Hydrogène.	94,12
	100,00

On voit que les nombres donnés par Gay-Lussac et Thénard se rapprochent beaucoup de la vérité.

PERSULFURE D'HYDROGÈNE

Le persulfure d'hydrogène a été observé pour la première fois par Schéele en versant un acide dans un sulfure alcalin. « En versant, dit-il, beaucoup d'acide à la fois dans une solution de soufre par l'alcali, il se forme moins d'air puant, et l'on observe dans le mélange une huile subtile : mais cette huile ne reste pas fluide ; elle s'épaissit et durcit à l'air libre. Il paraît que cette grande quantité d'acide, en enlevant trop promptement l'alcali, s'oppose à la décomposition du soufre, ou la réduit à très peu de chose ; qu'en conséquence, la chaleur ne trouve pas assez de phlogistique pour convertir le soufre puant en vapeurs. L'opération n'est donc que commencée, et il en résulte une huile. » (*Traité chimique de l'air et du feu*).

Berthollet étudia ensuite ce corps (1798). « Lorsqu'on mêle, dit-il, à la fois beaucoup d'acide muriatique à la dissolution d'un sulfure hydrogéné d'alcali, et surtout lorsqu'on verse par petites parties la dissolution du sulfure hydrogéné dans l'acide, il se dégage peu d'hydrogène sulfuré ; mais, pendant que la plus grande partie du soufre se sépare, il y en a une portion qui se combine avec l'hydrogène sulfuré, prend toutes les apparences d'une huile, et se dépose peu à peu au fond du vase ; c'est cette substance que j'ai cru devoir désigner par le nom de soufre hydrogéné, et qui prouve, d'une manière directe, la tendance à la combinaison du soufre et de l'hydrogène sulfuré.

« Schéele a déjà observé la formation du soufre hydrogéné par le premier des moyens qu'on vient d'indiquer ; depuis lui, aucun chimiste ne paraît en avoir fait mention.

« Les circonstances qui déterminent la formation de cette substance sont expliquées par l'expérience suivante.

« Si l'on mêle du soufre hydrogéné avec l'eau du sulfure hydrogéné de potasse, il se précipite du soufre, parce que le sulfure tend à se combiner avec une proportion plus grande d'hydrogène sulfuré ; il l'enlève donc au soufre hydrogéné, et au moyen de cette acquisition il abandonne une partie du soufre qu'il contenait. Il suit de là que le sulfure hydrogéné doit être entièrement décomposé pour que l'hydrogène sulfuré ne soit pas retenu par le soufre qui reste

uni à l'alcali, et qu'il puisse se combiner avec celui qui est précipité; ce qu'on obtient, comme on l'a dit, ou en mêlant à la fois une grande quantité d'acide, ou encore mieux en versant la dissolution de sulfure hydrogéné, par petites parties, dans l'acide.

« Le soufre hydrogéné laisse dégager du gaz hydrogène sulfuré, dès qu'il éprouve un peu de chaleur; l'air aussi le lui ravit promptement : dans l'une et l'autre circonstance, le soufre hydrogéné perd peu à peu sa fluidité, et finit par n'être que du soufre. »

Thénard ensuite étudia le persulfure d'hydrogène, et le représenta, en raison de ses analogies avec l'eau oxygénée, par la formule HS^2.

SÉLÉNIUM

Le sélénium a été découvert, en 1817, par Berzélius.

« On se sert à Fahlun, dit le célèbre chimiste suédois, pour la fabrication du soufre, des pyrites qui abondent, en plusieurs endroits, dans la mine de cuivre. Les pyrites sont souvent mélangées de galène, de blende et de plusieurs substances étrangères. On pose les pyrites sur une couche de bois sec, dans des fours hozizontaux, longs, dont la partie supérieure est recouverte de terre et de pyrites décomposées; la fumée passe de ces fours dans des tuyaux horizontaux, dont la première partie est en briques, et le reste en bois. On allume le bois par en bas, et la chaleur fait distiller l'excès de soufre de la couche inférieure de la pyrite; le soufre gazéiforme est emporté par le courant d'air chaud, et se dépose ensuite en forme de fleurs dans les tuyaux...

« Quand on se sert de ce soufre distillé pour en faire de l'acide sulfurique, moyennant sa combustion, il se dépose au fond de la chambre de plomb une masse pulvérulente rougeâtre. Cette circonstance a été observée, il y a longtemps, par M. Bjuggren, qui était alors possesseur de la fabrique d'acide sulfurique à Gripsholm. Il trouva qu'elle n'a point lieu lorsqu'on se sert d'une autre espèce de soufre; et comme il avait appris par un chimiste que la matière rouge devait contenir de l'arsenic, il n'employa plus le soufre de Fahlun.

« Depuis que cette fabrique a été achetée par MM. Gahn, Eggertz et moi, on y a constamment brûlé le soufre de Fahlun. Le sédiment rouge qui se forme dans l'acide liquide est toujours resté au fond de la chambre, et avait par conséquent augmenté en quantité, de manière à faire une couche de l'épaisseur d'une ligne. L'opération par laquelle le soufre est acidifié dans cette usine diffère de celle qui est ordinairement employée, en ce que le soufre n'est point mêlé de nitrate de potasse. On met sur le fond de la citerne des vaisseaux plats de verre qui contiennent de l'acide nitrique, et le gaz acide sulfureux, en décomposant l'acide nitrique, produit le gaz nitreux nécessaire à l'acidification complète du soufre.

« Dans les vaisseaux de verre qui contiennent l'acide nitrique, on trouve, après la décomposition complète de l'acide nitrique, un acide sulfurique con-

centré au fond duquel est déposée une poudre rouge ou même quelquefois brunâtre. Cette poudre excita notre attention et nous engagea à en faire un examen particulier. Sa quantité, résultant de la combustion de 250 kil. de soufre, n'excéda point 3 grammes. La masse principale était du soufre ; elle se laissa allumer et brûla comme ce corps ; mais elle laissa une cendre copieuse qui, traitée par le chalumeau, donna une forte odeur de radis ou de chou pourri, analogue à celle que Klaproth dit se produire lorsqu'on traite de la même manière le tellure. Après la cessation de l'odeur, il resta un globule métallique qui n'était que du plomb. Pour en séparer le tellure qu'on y supposait, on fit dissoudre la masse rougeâtre par de l'acide nitro-muriatique ; elle laissa du soufre jaune non dissous. Le liquide mêlé d'ammoniaque caustique, en petit excès (dont l'oxyde de tellure n'est point dissous), déposa un précipité blanc qui, traité au chalumeau, donna une forte odeur de tellure, et laissa ensuite un globule métallique de plomb. La quantité du précipité était trop petite pour chercher à en extraire le tellure ; nous le considérâmes, par rapport à son odeur de chou pourri, comme du tellurate de plomb. Le liquide saturé d'ammoniaque et évaporé à siccité détona, et se volatilisa sans autre résidu que quelques taches noires sur le creuset de platine qui avait servi à l'opération.

« L'apparition d'une substance aussi rare que le tellure dans le soufre de Falhun m'engagea de tâcher à l'isoler, afin d'en avoir des notions plus sûres et plus exactes. Je laissai donc ôter toute la masse qui se trouvait au fond de la chambre de plomb. Encore humide, elle avait une couleur rougeâtre qui, par la dessiccation, devint presque jaune. Elle pesait environ quatre livres. Elle fut traitée par de l'acide nitro-muriatique ajouté en quantité suffisante pour rendre la masse pulpeuse, et on la fit ensuite digérer à une chaleur modérée. Elle changea peu à peu de couleur, le rouge disparut, et la masse devint jaune verdâtre. Après quarante-huit heures de digestion, on y ajouta de l'eau et de l'acide sulfurique, et on filtra. Le liquide qui passa avait une couleur jaune foncée. La masse restée sur le filtre n'avait point visiblement diminué de volume ; elle consistait principalement en soufre mêlé de sulfate de plomb et d'autres impuretés. On prit une petite quantité du liquide qui avait passé, pour étudier la méthode d'en séparer la substance présumée ; on la précipita par de l'ammoniaque. Le précipité, bien lavé et séché, mêlé de potassium et chauffé au bout d'un tube de baromètre, se décomposa avec ignition. Mis dans l'eau, une partie en fut dissoute, et le liquide prit une couleur orangée de bière forte, bien différente de celle du vin rouge que donne l'hydrotellure de potasse. Le liquide ne se couvrit point de la pellicule argentine qui naît toujours à la surface de l'hydrotellure de potasse ; mais après quelques heures, il se troubla en déposant des flocons rouges, dont la quantité augmenta par l'addition de l'acide nitrique. On fit recueillir le précipité, et lorsqu'une partie du filtre, sur laquelle se trouvait le précipité rouge fut allumé à la flamme d'une chandelle, elle colora les contours de la flamme en bleu d'azur, en exhalant une très forte odeur de chou pourri. Une portion de tellure très pur, précipitée de la même manière d'une solution de l'hydrotellure de potasse, avait une couleur grise, donna une couleur verdâtre au contour de la flamme, et ne produisit aucune odeur de radis

perceptible. En examinant de plus près ce tellure purifié qui avait servi à mes anciennes expériences sur l'oxyde de tellure et sur le gaz hydrogène telluré, je trouvai qu'il ne produisait aucune odeur, ni lorsqu'on l'exposa au chalumeau, ni lorsqu'on réduisit son oxyde, et que la seule manière de lui faire produire une telle odeur était de le chauffer dans un tube de verre fermé par le doigt, jusqu'à ce que le métal gazéifié fit un trou dans le verre ramolli. Il brûla alors dans ce trou avec une flamme bleue, et en répandant une odeur entièrement analogue à celle de la substance rouge.

« Ces expériences me paraissaient prouver que la substance rouge ne pouvait point être du tellure, mais que le tellure peut-être en contient des quantités différentes, selon qu'il a été plus ou moins bien purifié.

« Comme le précipité dont nous venons de faire mention était très peu considérable, je crus que le liquide alcalin pouvait encore retenir quelque chose ; je le distillai par conséquent dans une cornue de verre. Ce qui distilla d'abord n'était que de l'eau ; mais lorsque la masse commença à se solidifier, il se dégagea une grande quantité d'un gaz qui sentait fortement les choux pourri, mais qui ne fut point absorbé ni par l'eau ni par une lessive caustique, quoiqu'il communiquât son odeur au liquide par lequel il avait passé. Le gaz avait, au reste, les propriétés du gaz azote. Dans le récipient il se condensa une liqueur jaunâtre qui contenait de l'acide sulfureux, et qui était troublée par une poudre brune. Dans le col de la cornue s'était sublimée une masse saline presque noire, et au fond restait une petite quantité d'un sel jaunâtre, qui redevint blanc par le refroidissement.

« Le liquide sulfureux du récipient, filtré et chauffé à l'ébullition pour en chasser l'acide sufureux, se troubla de nouveau, déposa des flocons bruns, et perdit son odeur. Le sel noir, traité par l'eau, laissa non dissoute une masse brune noirâtre analogue à celle qui se déposa du liquide précipité ; la dissolution était incolore, et contenait un mélange de muriate et de sulfite d'ammoniaque.

« Ce qui était resté au fond de la cornue fut dissous en grande partie dans l'eau. Il resta une poudre blanche qui était un mélange de sulfate de plomb et de sous-sulfate d'étain. La partie dissoute contenait du sulfate acide de potasse (on avait ajouté de la potasse à la liqueur acide pour épargner l'ammoniaque caustique) et des sulfates de fer, de zinc et de cuivre.

« La matière brune, insoluble dans l'eau, examinée de plus près, fut reconnue pour être la cause de l'odeur particulière dont nous avons fait mention plus haut ; et par des expériences dont nous rendrons compte bientôt, on trouva que c'était un corps élémentaire combustible jusqu'ici inconnu, auquel j'ai donné le nom de *sélénium*, dérivé de *sélénè* (la lune) pour rappeler son analogie avec le tellure. D'après ses propriétés chimiques, ce corps se place entre le soufre et le tellure, quoiqu'il ait plus de propriétés communes avec le soufre qu'avec le tellure ».

Berzélius étudia ensuite le sélénium et ses composés et, publia, dans les *Annales de Chimie* de 1818, le résultat de ses travaux.

TELLURE.

Les chimistes et les minéralogistes furent longtemps en désaccord sur la nature d'une substance de couleur blanche bleuâtre, avec éclat métallique, que l'on trouve dans la mine de Mariahilf, dans les montagnes de Faczebay, près Zalathna, Transylvanie. On s'accordait à y trouver un peu d'or; mais elle consiste principalement en une substance métallique que quelques-uns supposaient être du bismuth, et d'autres, de l'antimoine. Pour terminer ces indécisions, Muller de Reichenstein, analysa, en 1782, ce minerai qu'on désignait alors par les noms *d'aurum problematicum*, *aurum paradoxum* et *aurum album*, et crut y reconnaître un métal nouveau. Cependant, n'étant pas parfaitement satisfait de ses propres conclusions, il en envoya un échantillon à Bergman. Mais l'échantillon remis à ce célèbre chimiste était trop petit pour lui permettre d'affirmer s'il renfermait véritablement un corps nouveau. Il s'assura seulement que celui qui s'y trouvait n'était pas de l'antimoine.

Les expériences de Muller parurent si satisfaisantes à Kirwan que, dans la seconde édition de sa *Minéralogie*, publiée en 1796, il assigna à ce corps une place distincte, sous la dénomination de *sylvanite*.

Klaproth, ayant reçu de Muller une quantité suffisante de ce minerai, l'analysa et confirma complètement les conclusions de Muller ; il lut le résultat de ses recherches devant l'Académie des sciences de Berlin, le 25 janvier 1798. Il donna au nouveau corps le nom de *tellurium*. Les résultats des expériences que fit Gmelin sur ce minerai en 1799, se trouvèrent presque exactement d'accord avec ceux de Muller et de Klaproth.

Pour isoler le tellure de *l'aurum problematicum*, Klaproth opéra de la façon suivante :

Il échauffa légèrement le minerai avec six parties d'acide chlorhydrique, puis, après avoir ajouté trois parties d'acide nitrique, il fit bouillir le mélange. Pendant cette attaque, il remarqua une effervescence considérable; et, à la fin, il obtint une dissolution complète.

Il étendit ensuite la dissolution filtrée avec autant d'eau qu'elle pût supporter sans se troubler, ce qui n'en exigea que très peu; il ajouta alors une dissolution de potasse caustique, jusqu'à ce que le précipité blanc, qui se forma d'abord, redisparut et qu'il ne restât plus qu'un dépôt brun et floconneux.

Ce dernier précipité contenait de l'or et de l'oxyde de fer.

Afin de séparer l'or de l'oxyde de fer, il attaqua le précipité par l'eau régale, ajouta dans la liqueur une dissolution d'azotate de mercure faite à froid, jusqu'à ce que le précipité formé fut parfaitement blanc. Il calcina ensuite ce précipité et le fit fondre avec du borax pour obtenir un bouton d'or.

Après avoir séparé l'or, il précipita le fer par un alcali.

Pour avoir ensuite le tellure, il satura très exactement la liqueur alcaline (dont il avait précipité l'or et l'oxyde de fer par la potasse) avec de l'acide chlorhydrique ; il se forma un précipité blanc très abondant, qu'il lava, par décan-

tation, avec un mélange à parties égales d'eau et d'alcool, puis qu'il sécha à une douce chaleur.

Il forma avec ce précipité, mélangé à une quantité suffisante d'huile grasse, une pâte, qu'il introduisit dans une petite cornue en verre à laquelle était adapté un récipient, et chauffa graduellement jusqu'au rouge.

A mesure que l'huile se décomposait, il vit, comme dans la distillation du mercure, des gouttelettes brûlantes et métalliques venir tapisser la partie supérieure de la cornue et retomber par intervalles au fond du vase. Après le refroidissement, il trouva des gouttes métalliques figées et fixées sur les parois de la cornue et au fond du vase, et le reste du métal fondu au fond de la cornue.

Klaproth reconnut ensuite la présence du tellure dans *l'or graphitique* d'Offenbanya, dans la *mine jaune* de Nagyag, et dans la *mine d'or feuilletée grise* de la même localité.

En 1809, Davy découvrit l'hydrogène telluré.

Presque toute l'histoire du tellure et de ses composés a été faite par Berzélius à partir de 1812.

CHAPITRE III

MÉTALLOIDES DE LA DEUXIÈME FAMILLE ET LEURS PRINCIPAUX COMPOSÉS.

CHLORE. — BROME. — IODE. — FLUOR.

CHLORE.

Le docteur Hœfer fait remonter jusqu'à Glauber les premières notions que les chimistes aient possédées sur la chlore. Il s'exprime ainsi : « Glauber paraît avoir le premier entrevu l'existence du chlore ; car il dit qu'en distillant l'esprit de sel (acide chlorydrique) sur les chaux métalliques, il obtenait un esprit couleur de feu qui passe dans le récipient et qui dissout tous les métaux et presque tous les minéraux ; il l'appelle huile ou esprit de sel rectifié : avec le produit, on peut, ajoute Glauber, faire de belles choses, en médecine, en alchimie et dans beaucoup d'arts. Lorsqu'on le fait longtemps digérer avec de l'esprit de vin déflegmé (concentré), on remarque qu'il se forme à la surface de la liqueur une espèce de couche huileuse qui est l'huile de vin (*oleum vini*), très agréable et un excellent cordial. »

Quoiqu'il en soit, le chlore n'est connu d'une façon certaine que depuis 1774.

C'est en essayant l'action des divers réactifs sur le bioxyde de manganèse, que Schéele découvrit ce gaz ; il lui donna le nom d'*acide muriatique déphlogistiqué*, parce qu'il le considérait comme de l'acide muriatique privé de phlogistique.

« Si l'on met, dit-il, en digestion un mélange de manganèse et d'acide muriatique, il y a effervescence et une couleur d'eau régale.

« Pour expliquer ce nouveau phénomène, je mis le mélange dans une cornue au col de laquelle j'attachai une vessie vide d'air, et je la mis dans un bain de sable. L'effervescence occasionna le renflement de la vessie, que j'ôtai lorsqu'il eût cessé, et je remarquai que c'était le signe de la saturation. Cet air avait coloré la vessie en jaune, comme aurait fait l'eau-forte ; il n'y avait aucune trace d'acide méphytique, mais une odeur piquante, désagréable à respirer, comme celle de l'eau régale chaude, et très facile à distinguer. La dissolution dans la cornue était très claire, mais tirait au jaune à raison du fer.

« La manganèse est d'abord attirée par l'acide muriatique (il en résulte une dissolution brune) ; ensuite elle acquiert, par le moyen de l'acide, une affinité

plus forte avec le phlogistique, puis l'enlève aux particules de l'acide avec lesquelles elle n'est pas combinée. Cette portion ainsi privée de l'une de ses parties constituantes, et faiblement unie à la manganèse phlogistiquée, est sublimée par le reste de l'acide qui n'est pas encore décomposé, et se manifeste avec effervescence comme un air très élastique, ou comme un fluide qui lui ressemble. La couleur brune a aussi disparu, et la dissolution est devenue claire comme de l'eau.

« L'acide muriatique dépouillé de phlogistique, qui est une de ses parties constituantes, ne s'unit avec l'eau qu'en très petite quantité, et ne la rend pas fort acide ; mais aussitôt qu'il rencontre une substance phlogistique, il redevient un véritable acide muriatique. C'est dans son état élastique que se découvrent le mieux les qualités de cet air ; on met au bain de sable une cornue de verre, dans laquelle on a versé de l'acide muriatique sur la manganèse ; on y adapte de petits ballons de la contenance d'environ 12 onces d'eau, dans lesquels on met à peu près 2 gros d'eau, sans autre lut qu'une bande de papier gris au col de la cornue : au bout d'un quart d'heure on aperçoit l'air jaune dans ce ballon, qu'on enlève. Si le papier a été bien posé, l'air sort avec force ; on ferme aussitôt le ballon, et on en met un autre. On peut ainsi remplir plusieurs ballons avec l'acide muriatique déphlogistiqué ; mais il faut arranger la cornue de manière que les gouttes qui s'élèveraient jusqu'à son col puissent y retomber. L'eau sert à retenir les vapeurs de l'acide. Je prends plusieurs ballons pour n'être pas obligé de répéter à chaque expérience une pareille distillation. Il ne faut pas en employer de gros, parce qu'à chaque fois qu'on les ouvre, il se dissipe à l'air une bonne partie de l'acide.

« Ce que j'ai soumis à l'examen dans cet acide muriatique déphogistiqué était dans le col du ballon que j'avais bouché.

« *a*. Le bouchon a jauni comme par l'eau-forte.

« *b*. Le papier bleu de tournesol est devenu presque blanc ; toutes les fleurs rouges, bleues et jaunes, même les plantes vertes, ont jauni en peu de temps, et l'eau du ballon a été changée en un pur acide muriatique faible.

« *c*. Les alcalis ni les acides n'ont pu rétablir les couleurs des fleurs et des plantes.

« *d*. Les huiles exprimées et les graisses animales qu'on a exposées dans le col du ballon, ou dont on l'a enduit, ont pris en peu de temps la consistance de la térébenthine.

« *e*. Le cinabre a blanchi à sa surface, et lavé dans l'eau, y a laissé une dissolution de muriate mercuriel corrosif, mais le soufre n'a pas été altéré.

« *f*. Le vitriol de Mars est devenu rouge et déliquescent ; ceux de cuivre et de zinc n'ont pas changé.

« *g*. La limaille de fer qu'on avait mise dans le ballon y a été dissoute ; lorsqu'on a évaporé la dissolution jusqu'à siccité, et distillé avec l'acide vitriolique, il a passé de l'acide muriatique pur qui ne dissolvait pas l'or.

« *h*. Tous les métaux ont été attaqués ; c'est une chose à remarquer relativement à l'or, que sa dissolution dans cet acide déphlogistiqué, donne avec l'alcali volatil de l'or fulminant.

i. Si l'on met au col du ballon quelques gouttes d'esprit de sel ammoniac préparé par la chaux, on aperçoit un nuage blanc, des bulles d'air qui s'échappent de ces gouttes et produisent une vapeur en cravant.

k. L'alcali fixe a formé du sel commun, qui a décrépité sur les charbons, mais n'a point détonné.

l. Dans cet acide, l'arsenic blanc est devenu déliquescent.

m. Les insectes y sont mort sur le champ.

n. Le feu s'est éteint sur le champ.

(*Mémoires de chimie de Schéele*, traduits par de Morveau),

Berthollet entreprit, en 1785, sur ce nouveau gaz une série d'expériences qui semblèrent démontrer qu'il était composé d'acide muriatique et d'oxygène ; en effet, ce gaz dissous dans l'eau laisse dégager de l'oxygène sous l'influence de la lumière. Berthollet en conclut que c'était une combinaison d'oxygène avec l'acide muriatique, et lui donna le nom d'*acide muriatique oxygéné*, que Kirwan changea en celui d'acide *oxymuriatique*.

« Quoiqu'on ne soit encore parvenu, dit Lavoisier, ni à composer, ni à décomposer l'acide qu'on retire du sel marin, on ne peut douter cependant qu'il ne soit formé, comme tous les autres, de la réunion d'une base acidifiable avec l'oxygène. Nous avons nommé cette base inconnue *base muriatique*, *radical muriatique*, en empruntant ce nom, à l'exemple de M. Bergman et de M. Morveau, du mot latin *muria*, donné anciennement au sel marin.

« L'acide muriatique présente au surplus une circonstance très remarquable ; il est, comme l'acide du soufre et comme plusieurs autres, susceptible de différents degrés d'oxygénation ; mais l'excès d'oxygène produit en lui un effet tout contraire à celui qu'il produit dans l'acide du soufre.

« Un premier degré d'oxygénation transforme le soufre en un acide gazeux volatil, qui ne se mêle qu'en petite quantité avec l'eau ; c'est celui que nous désignerons avec Sthal sous le nom d'acide sulfureux. Une dose plus forte d'oxygène le convertit en acide sulfurique, c'est-à-dire en un acide qui présente des qualités acides plus marquées, qui est beaucoup plus fixe, qui ne peut exister dans l'état de gaz qu'à une haute température, qui n'a point d'odeur et qui s'unit à l'eau en très grande quantité. C'est le contraire dans l'acide muriatique ; l'addition d'oxygène le rend plus volatil, d'une odeur plus pénétrante, moins miscible à l'eau, et diminue ses qualités acides. Nous avions d'abord été tentés d'exprimer ces deux degrés de saturation, comme nous l'avions fait pour l'acide du soufre, en faisant varier les terminaisons. Nous aurions nommé l'acide le moins saturé d'oxygène acide *muriateux*, et le plus saturé *acide muriatique* ; mais nous avons cru que cet acide qui présente des résultats particuliers, et dont on ne connaît aucun autre exemple en chimie, demandait une exception, et nous nous sommes contentés de le nommer *acide muriatique oxygéné*. » (*Traité élémentaire de chimie*. »

En 1808, Davy essaya de décomposer le gaz acide muriatique oxygéné à l'aide du potassium qu'il venait de découvrir. En opérant avec de l'acide muriatique desséché, il vit constamment se produire de l'hydrogène ; il trouva que lorsqu'on employait des proportions convenables de métal et de gaz, ils dispa-

raissaient l'un et l'autre; il se formait un sel blanc, et il se dégageait une quantité d'hydrogène égale à un tiers du volume du gaz acide employé. Davy supposa qu'il n'y avait, dans ces expériences, que l'eau combinée avec le gaz acide muriatique qui fût décomposée. Davy essaya différents moyens de se procurer de l'acide muriatique sans eau, soit en distillant du muriate de chaux avec les acides phosphorique et boracique, soit en traitant le muriate d'étain fumant par le soufre et le phosphore, mais toujours sans succès ; en revanche, s'il introduisait une petite quantité d'eau dans ces opérations, il obtenait une abondante production de gaz acide muriatique.

Gay-Lussac et Thénard, en 1809, voulurent également s'assurer, si, en désoxygénant l'acide muriatique oxygéné, ils n'obtiendraient pas de l'acide muriatique. Mais ils constatèrent l'impossibilité d'obtenir l'acide muriatique, sans employer de l'eau. Ils en conclurent que l'acide muriatique était le seul gaz dans lequel il fut permis d'admettre de l'eau combinée.

Ils cherchèrent ensuite à obtenir le gaz muriatique en décomposant le gaz muriatique oxygéné par des corps combustibles.

« On ne peut pas, disent-ils, se servir des métaux, puisqu'ils forment des muriates neutres avec l'acide muriatique oxygéné. Les sulfures paraissaient devoir remplir notre objet ; mais, au lieu d'acide muriatique, nous avons obtenu, en les mettant en contact avec du gaz muriatique oxygéné, la liqueur du soufre découverte par M. Thomson. Les sulfites de baryte et de chaux ne nous ont pas donné des résultats plus satisfaisants ; quand ils étaient légèrement humectés, l'acide muriatique oxygéné était à la vérité décomposé ; mais il se dégageait beaucoup de gaz sulfureux ; quand, au contraire, ils étaient parfaitement secs, il n'y avait aucune action.

« Le phosphore ne sépare pas non plus l'oxygène du gaz muriatique oxygéné; il se combine directement avec lui, et forme la liqueur que nous avions découverte en distillant du phosphore avec du muriate de mercure.

« Enfin, nous avons tenté, comme dernier moyen, de décomposer le gaz muriatique oxygéné par du charbon calciné au plus violent feu de forge. Pour éviter les plus petites quantités d'eau, nous avons fait passer lentement le gaz dans un gros tube de verre, d'un mètre et demi de longueur, et rempli de muriate de chaux. Ce tube communiquait avec un tube de porcelaine où le charbon était exposé à une température rouge. Les premières portions de gaz muriatique oxygéné ont été complètement converties en gaz muriatique ordinaire, malgré une très grande élévation de température, et bientôt le gaz a passé sans altération, mêlé seulement, vers la fin de l'expérience, d'un trente-troisième d'un gaz inflammable, que nous avons cru être du gaz oxyde de carbone. Ce résultat nous démontrait clairement que le gaz muriatique oxygéné n'est pas décomposé par le carbone, et que le gaz muriatique que nous avions obtenu au commencement de l'opération, était dû à l'hydrogène du charbon qui s'était combiné avec l'oxygène de l'acide. En effet, en prenant du charbon ordinaire, sans le calciner, il s'est dégagé pendant longtemps du gaz muriatique, même à une température peu élevée, et cet acide contenait de l'eau, de même que celui provenant de la décomposition du muriate de soude par l'acide sulfurique. A

mesure cependant que le charbon perdait son hydrogène, la quantité d'acide muriatique allait en diminuant, et enfin on n'a plus obtenu que du gaz muriatique oxygéné. La plombagine elle-même fait aussi passer ce gaz à l'état de gaz muriatique ordinaire, c'est-à-dire contenant de l'eau ; et puisque le charbon le plus fortement calciné produit le même changement, il faut en conclure que c'est le gaz hydrogène contenu dans ces corps qui en est la vraie cause...

« Nous avons dès lors pensé que l'acide muriatique ne pouvait pas exister sans eau à l'état de gaz, et que l'acide muriatique oxygéné ne pouvait être décomposé que par les corps qui contiennent de l'hydrogène, ou par ceux qui, comme les métaux, le soufre ou le phosphore, peuvent former des composés triples avec lui. De nouvelles expériences nous ont confirmé dans cette opinion. Nous avons trouvé que le gaz muriatique oxygéné sec n'était point décomposé par les gaz sulfureux, oxyde d'azote, oxyde de carbone, ni même par le gaz nitreux, pourvu qu'ils fussent aussi parfaitement secs ; et qu'il était décomposé instantanément par les mêmes gaz, au moyen de l'eau. Le gaz nitreux seul mêlé avec l'acide muriatique oxygéné, en a un peu altéré la couleur, et l'a fait passer au vert légèrement orangé ; mais comme nous avions remarqué que plus ces deux gaz étaient secs et purs, moins le changement de couleur était marqué, nous ne doutons pas qu'on ne doive l'attribuer à un peu d'eau ou d'oxygène....

« Nous avons fait deux mélanges d'environ un demi-litre de gaz muriatique oxygéné et autant de gaz hydrogène, que nous savions n'agir que lentement l'un sur l'autre ; nous en avons mis un dans une obscurité parfaite, et nous avons exposé l'autre à la lumière du soleil, qui ce jour-là était très faible. Au bout de plusieurs jours, le premier mélange était coloré en vert, et paraissait n'avoir subi aucune altération ; le second, au contraire, avait été complètement décoloré en moins d'un quart d'heure, et était presque entièrement décomposé. Ne pouvant plus douter, d'après ces expériences, de l'influence de la lumière sur la combinaison des deux gaz, et jugeant par la rapidité avec laquelle elle s'était opérée, que si la lumière eût été beaucoup plus vive, elle se serait opérée bien plus vite encore, nous avons fait de nouveaux mélanges, soit de gaz hydrogène et de gaz muriatique oxygéné, soit de ce dernier et de gaz oléfiant, et nous les avons placés dans une obscurité parfaite, attendant quelques moments d'une lumière vive. Deux jours après avoir fait les mélanges, nous avons pu les exposer au soleil. A peine y ont-ils été exposés qu'ils se sont enflammés subitement avec une détonation des plus vives, et que les vases ont été réduits en éclats et projetés très loin.....

« Nous avions reconnu précédemment qu'on ne pouvait point décomposer les muriates secs par l'acide boracique vitreux ; mais voyant par nos expériences que l'acide muriatique ne pouvait être obtenu à l'état gazeux qu'au moyen de l'eau, nous avons repris ces décompositions en faisant intervenir l'action de ce liquide, et nous les avons opérées très facilement.

« Nous avons d'abord mêlé du charbon ordinaire avec du muriate d'argent fondu, et nous les avons exposés à la chaleur dans un tube de verre fermé par un bout. Avant que le tube fût rouge, il s'est dégagé d'abondantes vapeurs de gaz muriatique, et l'argent s'est trouvé réduit. Nous avons alors calciné du

charbon au plus violent feu de forge que nous ayons pu produire, et nous en avons mis dix grammes dans une cornue de porcelaine, avec le double de muriate d'argent fondu. Lorsque la cornue a été rouge, nous avons obtenu un peu d'acide muriatique et de gaz inflammable brûlant en bleu; mais quoique nous ayons augmenté le feu jusqu'au point de faire affaisser la cornue, il n'y a eu que 3 gr. de muriate d'argent décomposés; car tout l'acide recueilli et précipité n'a produit que cette quantité de muriate, et nous avons trouvé à peu près le reste dans la cornue. La plombagine fortement calcinée nous a donné des résultats semblables. La décomposition du muriate d'argent par le charbon et la plombagine poussés au plus grand feu, ayant été incomplète, tandis que le charbon ordinaire, qui retient beaucoup d'hydrogène, l'opère si complètement, il faut conclure que c'est à l'hydrogène retenu par le charbon et la plombagine, à la plus haute température, qu'il faut attribuer le gaz muriatique que nous avons obtenu, et que le carbone pur ne pourrait pas décomposer le muriate d'argent. Le muriate de mercure se comporte comme ce dernier; mais sa volatilité ne permet pas de l'exposer avec le charbon à des températures aussi élevées.

« Enfin, voyant par ces résultats que l'acide muriatique ne se dégageait que lorsqu'il pouvait se former de l'eau nécessaire à sa constitution gazeuse, nous avons mis du muriate d'argent fondu et du charbon fortement calciné dans un tube de verre luté et communiquant avec une cornue dans laquelle était de l'eau. La chaleur ayant été portée jusqu'au rouge, le sel n'a pas été décomposé pendant qu'on n'a point fait passer de vapeur; mais à l'instant que l'eau est entrée en ébullition, le gaz muriatique s'est dégagé très abondamment, et la décomposition du muriate a été complète en peu de temps.....

« L'acide boracique vitreux ne décompose ni le muriate d'argent fondu, ni celui de baryte, ni celui de soude; tandis que si, à une température rouge, on fait passer de la vapeur d'eau sur un mélange d'un de ces sels et d'acide boracique, le gaz muriatique se dégage très abondamment, et il se forme des borates.....

« Si l'on parvient à décomposer quelques muriates terreux par la chaleur, ce n'est que parce qu'ils renferment de l'eau. Ainsi dans quelques circonstances qu'on cherche à obtenir le gaz muriatique, on ne peut y parvenir qu'au moyen de l'eau. Plusieurs autres acides, tels que l'acide sulfurique et l'acide nitrique, ne peuvent exister sans eau dans le plus grand état de concentration, et elle paraît être le lien qui unit leurs éléments; mais elle joue un rôle beaucoup plus important dans l'acide muriatique. Le gaz muriatique oxygéné n'est pas, en effet, décomposé par le charbon, et on pourrait d'après ce fait et ceux qui sont rapportés dans ce mémoire, supposer que ce gaz est un corps simple. Les phénomènes qu'il présente s'expliquent assez bien dans cette hypothèse; nous ne chercherons point cependant à la défendre, parce qu'il nous semble qu'ils s'expliquent encore mieux en regardant l'acide muriatique oxygéné comme un corps composé » (*Mémoires de la société d'Arcueil*).

Gay-Lussac et Thénard étaient les élèves de Berthollet, Fourcroy et Chaptal, pour lesquels la théorie de Lavoisier était une seconde religion; aussi ne commen-

cèrent-ils à énoncer la simplicité de l'acide muriatique oxygéné que comme une simple hypothèse. Davy, qui n'était pas retenu par le respect dû à la mémoire de Lavoisier, et qui même combattait assez volontiers les théories de l'illustre chimiste français, fut plus hardi et n'hésita pas à regarder l'acide muriatique oxygéné comme un corps simple, et l'acide muriatique comme un composé de ce gaz avec l'hydrogène. C'est dans un mémoire lu devant la société Royale de Londres, le 15 novembre 1810, que Davy fit connaître les expériences qui l'avaient amené à ce résultat important. Voici les conclusions de ce mémoire.

« Le gaz oxymuriatique se combine avec les corps inflammables pour former de simples composés binaires ; et dans ces cas, s'il agit sur des oxydes, il produit le dégagement de leur oxygène, ou le force d'entrer dans de nouvelles combinaisons.

« Si l'on dit que l'oxygène résulte de la décomposition du gaz oxymuriatique, et non pas des oxydes, je demanderai pourquoi l'oxygène dégagé est toujours en même quantité que celui contenu dans l'oxyde, et pourquoi dans quelques cas, tels que ceux des peroxydes de potassium et de sodium, il n'est point en rapport avec la quantité de gaz oxymuriatique employé.

« Si dans ce dernier gaz il existe une matière acide combinée avec l'oxygène, elle devrait se manifester dans le fluide composé d'une proportion de phosphore avec deux de gaz oxymuriatique; car ce fluide, dans une telle supposition, devrait contenir de l'acide muriatique (d'après l'ancienne hypothèse, exempt d'eau), et de l'acide phosphorique ; mais cette substance n'a point d'effet sur le papier de tournesol, et n'agit point dans les circonstances ordinaires sur les bases alcalines fixes, telles que la chaux vive et la magnésie. Le gaz oxymuriatique, de même que l'oxygène, doit être combiné avec une grande quantité d'une matière inflammable particulière, pour former un acide. S'il est uni avec le gaz hydrogène, il rougit instantanément le papier de tournesol le plus sec, quoique le composé soit gazeux. Bien différent des acides, il dégage l'oxygène des protoxydes, et se combine avec les peroxydes.

« Lorsque le potassium est brûlé dans le gaz oxymuriatique, l'on obtient un composé sec. Si l'on emploie le potassium combiné avec l'oxygène, tout l'oxygène est expulsé, et il se forme le même composé que dans le cas précédent. Il est contraire à une saine logique de dire que cette quantité précise d'oxygène est dégagée d'un corps que nous ignorons être composé, tandis que nous sommes certains de l'existence de cet oxygène dans un autre cops ; et tous les autres cas sont semblables...

« Ayant chauffé le gaz acide muriatique en contact avec le peroxyde de manganèse sec, j'ai trouvé qu'il se formait de l'eau avec rapidité, qu'il y avait du gaz oxymuriatique produit, et que le peroxyde devenait brun. Maintenant, comme l'on sait que le gaz acide muriatique est une combinaison de gaz oxymuriatique et d'hydrogène, il n'y a point d'explication simple du résultat précédent, si ce n'est de dire que l'hydrogène de l'acide muriatique s'est combiné avec l'oxygène du peroyde pour former de l'eau.

« Schéele a expliqué le pouvoir de blanchir qu'a le gaz oxymuriatique, en supposant qu'il détruisait les couleurs par sa combinaison avec le phlogistique;

Berthollet a considéré ce gaz comme fournissant de l'oxygène. J'ai fait une expérience qui semble prouver que ce gaz seul est incapable d'altérer les couleurs végétales, et que son action dans le blanchiment dépend entièrement de sa propriété de décomposer l'eau et d'en rendre libre l'oxygène.

« J'ai rempli de gaz oxymuriatique un globe de verre contenant du muriate de chaux sec en poudre. J'ai introduit dans un autre globe contenant aussi du muriate de chaux sec, un peu de papier sec, teint avec le tournesol, et chauffé convenablement ; après quelque temps, le dernier globe fut vidé d'air, et réuni au premier, contenant le gaz oxymuriatique, et par un jeu approprié de robinets, le papier fut exposé à l'action du gaz. Aucun changement de couleur n'eut lieu, et après trois jours à peine pouvait-on apercevoir quelque altération.

« Du papier semblablement séché, et introduit dans le gaz qui n'avait pas été exposé au muriate de chaux, fut blanchi instantanément.

« Le même changement arriva, mais plus lentement au papier non séché préalablement et mis au contact du gaz sec...

« Le potassium, le sodium, le calcium, le strontium, le baryum, le zinc, le mercure, l'étain, le plomb, et probablement l'argent, l'antimoine et l'or, paraissent avoir une plus grande attraction pour le gaz oxymuriatique que pour l'oxygène...

« Appeler *acide oxymuriatique* un corps que nous ne savons pas contenir de l'oxygène, et qui ne peut renfermer de l'acide muriatique dans sa constitution, c'est agir contre les principes de la nomenclature qui a adopté cette expression, et il semble nécessaire de la changer pour aider le progrès de la discussion, et répandre des idées justes sur ce sujet. Si l'illustre chimiste qui a découvert cette substance, l'avait désignée par quelque nom simple, il conviendrait d'y revenir ; mais la dénomination d'*acide marin déphlogistiqué* n'est guère admissible, vu l'état avancé de la science.

« Après avoir consulté quelques-uns des philosophes chimistes les plus distingués d'Angleterre, on a cru que le parti le plus convenable était de fonder le nom sur une des plus évidentes propriétés caractéristiques de la substance, savoir sa couleur, et en conséquence de l'appeler *chlorine, ou gaz chlorique*, mot dérivé du grec χλωρος...

« Il ne me paraît pas qu'il y ait aucune raison de changer le nom d'*acide muriatique*, en l'appliquant au composé d'hydrogène et de gaz oxymuriatique... »

La théorie de Davy ne trouva guère de partisans ; Muray, professeur de chimie à Edimbourg, persista à soutenir que le chlore était un composé d'oxygène et d'acide muriatique sec. Il publia, dans le journal de Nicholson, une série d'articles pour défendre l'ancienne théorie. Davy chargea son frère d'y répondre. « Cette controverse, dit John Davy, quoique conduite avec une chaleur et une âcreté inutile, ne fut cependant pas tout-à-fait sans résultats. Elle fit découvrir deux gaz nouveaux, l'*euchlorine* (acide hypochloreux), composé de chlore et d'oxygène, et le *phosgène*, composé de chlore et d'oxyde de carbone. Ces deux gaz, que Murray avait rencontrés dans ses expériences, et dont il ignorait la composition, était en grande partie la cause de l'erreur qu'il soutenait ».

Gay-Lussac et Thénard, qui, les premiers, avaient annoncé que les réactions du gaz muriatique oxygéné s'expliquent bien si on le considère comme un corps simple, se rencontrèrent cependant parmi les adversaires de Davy.

« Davy pense, disent-ils dans leurs *Recherches physico-chimiques* (1811) qu'il est très difficile d'expliquer certaines réactions en regardant le gaz oxymuriatique oxygéné comme un corps composé, et qu'il est très facile au contraire de s'en rendre compte en le regardant comme un corps simple. Nous ne pouvons partager son opinion ; il nous semble que l'explication qu'on peut en donner dans la première hypothèse est plus simple et plus d'accord avec l'analogie générale que celle qu'on peut en donner dans la seconde ».

Mais un peu plus tard, en 1814 dans son *Mémoire sur l'iode*, Gay-Lussac revendiqua, pour Thénard et pour lui, l'honneur d'avoir, les premiers, considéré l'acide muriatique oxygéné comme un corps simple. « Nous avons établi les premiers, M. Thénard et moi, par une série nombreuses d'expériences qui nous sont propres, que l'on pouvait considérer l'acide muriatique oxygéné comme un corps simple, parce qu'il n'y avait aucun moyen direct d'y démontrer la présence de l'oxygène. Nous avions même développé cette hypothèse dans le mémoire que nous lûmes à la Société d'Arcueil, le 26 février 1809 ; mais elle parut si extraordinaire, que M. Berthollet nous engagea à l'énoncer avec la plus grande réserve. En effet, quoique M. Davy ait avancé dans son mémoire sur l'acide muriatique oxygéné que cette hypothèse était celle de Schéele, elle était entièrement nouvelle, et elle ne parut extraordinaire, que parce qu'elle était en opposition avec une manière de voir fortifiée par une longue habitude et par de très beaux travaux. C'était avoir fait un grand pas vers la connaissance de l'acide muriatique oxygéné que d'avoir heurté les opinions reçues sur la nature de cet acide ; car c'est ici le cas de dire, qu'il est bien plus facile de trouver une vérité nouvelle, que de reconnaître une vieille erreur, et nous réclamons comme notre propriété, d'avoir les premiers découvert que l'acide muriatique oxygéné pouvait être considéré comme un corps simple. M. Davy, en adoptant la conclusion que nous avions tirée de nos expériences, n'a rien ajouté à son degré de certitude ; mais nous devons avouer qu'il lui a donné des développements, et que par l'influence de son grand talent, il a beaucoup contribué à la propager. Je dois observer cependant que M. Dulong et M. Ampère l'avaient adoptée longtemps avant M. Davy, et que moi-même, je l'avais toujours présentée comme la plus probable dans les cours de chimie que j'ai faits à l'Ecole polytechnique ».

ACIDE CHLORHYDRIQUE

Dans l'antiquité, on mettait déjà à profit certaines réactions de l'acide chlorhydrique, quoiqu'on ignorât complètement son existence ; ainsi, dans le procédé de cémentation de l'or argentifère au moyen du sel commun et du vitriol ou de l'alun (Voir *séparation de l'or et de l'argent*), c'est en réalité l'acide chlorhydrique qui jouait le rôle principal.

L'acide chlorhydrique se trouve décrit, pour la première fois, au XVe siècle,

par Basile Valentin dans son « *Char triomphal de l'antimoine.* » Il le préparait au moyen de sel et d'acide sulfurique. Il lui donna le nom de « *spiritus salis.* » Il l'employait pour obtenir le *beurre d'antimoine*.

Au XVIe siècle, Libavius indiqua sa préparation au moyen du sel et de l'argile.

Boyle le préparait en soumettant à une forte chaleur un mélange de limaille de fer, de sel commun et d'eau.

Mais ce fut Glauber qui, au XVIIe siècle, indiqua, pour préparer cet acide, le procédé suivi encore aujourd'hui, c'est-à-dire la distillation du sel marin avec l'acide sulfurique. Il semble avoir connu la nature gazeuse de cet acide, puisqu'il fait observer qu'on ne l'obtient pas à l'état liquide, à moins de lui associer de l'eau. Il le nommait *esprit de sel* ou *acide marin*.

On l'obtint aussi, pendant longtemps, en distillant du sel marin avec de l'argile. « L'esprit de sel, dit Lemery, est une liqueur fort acide qu'on retire du sel commun par la distillation. Faites dessécher du sel sur un petit feu, ou au soleil, puis en réduisez deux livres en poudre subtile : mêlez-les exactement avec six livres d'argile ou de bol en poudre : faites de ce mélange une pâte dure avec ce qu'il faudra d'eau de pluie : formez-en des petites boules de la grosseur d'une noisette, que vous exposerez longtemps au soleil ; lorsqu'elles seront parfaitement sèches, mettez-les dans une grande cornue de grès ou de verre lutée, de laquelle un tiers demeure vide ; placez cette cornue dans un fourneau de réverbère clos, et y adaptez un grand ballon ou récipient, sans luter les jointures : donnez un feu très lent dans le commencement pour échauffer la cornue, et pour faire sortir goutte à goutte une eau insipide ; lorsque vous verrez à ces gouttes succéder quelques vapeurs blanchâtres, jetez ce qui sera dans le récipient, et l'ayant radapté, lutez exactement les jointures ; augmentez peu à peu le feu jusqu'à la dernière violence, et le continuez douze ou quinze heures en cet état, cependant le ballon sera échauffé et rempli de nuages blancs ; mais lorsqu'il se refroidira, et que ces nuages disparaîtront, l'opération sera achevée ; délutez les jointures vous trouverez une livre et demie d'esprit de sel dans le récipient ; versez-le dans une bouteille de grès ou de verre, que vous boucherez exactement avec de la cire. » (*Cours de chymie*).

Cavendish obtint le premier cet acide à l'état gazeux, et annonça ce résultat dans son mémoire sur les *airs factices*, publié en 1776 ; mais il négligea de rechercher la nature du fluide élastique qu'il était parvenu à recueillir.

En 1772, Priestley recueillit l'acide chlorhydrique à l'état gazeux, étudia ses principales propriétés, et constata son identité avec l'acide muriatique ordinaire.

« Ayant été extrêmement frappé, dit-il, du résultat d'une expérience de M. Cavendish, rapportée dans les Transactions philosophiques, par laquelle, quoiqu'il ne put, à ce qu'il dit, obtenir de l'air inflammable du cuivre au moyen de l'esprit de sel, il en avait obtenu une espèce d'air beaucoup plus remarquable, savoir, de l'air qui perdit son élasticité dès qu'il fut mis en contact avec l'eau ; j'eus une grande envie de m'en instruire par moi-même. Dans cette vue je fis ma première expérience dans le mercure, ce que je n'ai jamais manqué d'ob-

server dans tous les cas où je soupçonnais que l'air pourrait être absorbé par l'eau ou en être affecté d'une manière quelconque. Et j'eus bientôt, par ce moyen, une idée beaucoup plus distincte de la nature et des effets de cette dissolution curieuse.

« Je mis de la limaille de cuivre dans une petite fiole, avec une quantité d'esprit de sel, et l'ayant fait chauffer, je fis monter l'air, qui fut produit en abondance, dans un grand vaisseau rempli de mercure et plongé également dans du mercure. Le produit entier resta un temps considérable sans aucun changement de dimensions. J'y introduisis ensuite une petite quantité d'eau; et les trois quarts du produit, qui était d'environ quatre mesures, disparurent bientôt, mais par degré, le mercure montant à mesure dans le vaisseau. J'y introduisis, après cela, une quantité considérable d'eau ; mais il n'y eut plus de diminution de l'air, et je trouvai que le résidu était inflammable.....

« La dissolution du plomb dans l'acide marin est accompagnée des mêmes phénomènes que celle du cuivre dans le même acide; environ les trois quarts de l'air produit disparaissent à l'admission de l'eau, et le résidu est inflammable.

« Les dissolutions du fer, de l'étain et du zinc dans l'acide marin furent suivies des mêmes effets que les dissolutions du cuivre et du plomb, mais dans un moindre degré : car avec le fer il ne disparut, à l'admission de l'eau, qu'un huitième de l'air produit, avec l'étain un sixième, et avec le zinc un dixième. Le résidu de l'air tiré du fer, dans cette occasion, brûla avec une flamme verte ou d'un bleu très léger.

« J'avais toujours regardé comme une chose très extraordinaire qu'une espèce d'air perdit son élasticité par le seul contact d'une substance quelconque, et je soupçonnai d'abord qu'il devait avoir été absorbé par l'eau que j'y avais admise ; mais il disparut une si grande quantité de cet air à l'admission d'une très petite quantité d'eau, que je ne pus m'empêcher de conclure que les apparences favorisaient la première hypothèse. Je trouvai cependant que lorsque j'introduisais une beaucoup moindre quantité d'eau renfermée dans un petit tube de verre, il ne disparaissait qu'une partie de l'air et encore très lentement, et qu'il en disparaissait davantage par une nouvelle admission d'eau. Cette observation ne permet pas de douter que cet air ne fut, à proprement parler, *absorbé* par l'eau, laquelle en étant une fois saturée, n'était pas capable d'en recevoir davantage.

« L'eau ainsi saturée avait un goût très acide, quoiqu'elle eut été assez délayée par l'eau, à travers laquelle j'avais retiré le tube qui la contenait ; elle dissolvait même très rapidement le fer et produisait de l'air inflammable. Cette dernière observation, d'accord avec celle qui suit, me conduisit à découvrir la nature de cet air remarquable.

« Ayant une fois employé une bonne quantité de cuivre et très peu d'acide marin, pour obtenir cette espèce d'air, je fus surpris de voir qu'il se produisait de l'air longtemps après que l'acide devait être censé saturé de métal, et je trouvai aussi que la proportion de l'air inflammable à celui qui était absorbé par l'eau diminuait continuellement, jusqu'à ce que, au lieu d'être un quart du tout,

comme je l'avais observé d'abord, elle n'était pas même un vingtième ; d'où je conclus que cet air subtil ne provenait point du cuivre, mais de l'esprit de sel ; et ayant répété sur le champ l'expérience avec l'acide seul, sans cuivre ni autre métal, j'obtins cet air en aussi grande abondance qu'auparavant. Il suit de là que cette espèce remarquable d'air n'est en effet rien de plus que la vapeur ou fumée de l'esprit de sel, laquelle paraît être de nature à ne pouvoir être condensé par le froid, comme la vapeur de l'eau et des autres fluides, et peut s'appeler très proprement *air acide.* »

Nous ne reviendrons pas ici sur les diverses opinions émises sur la constitution de l'acide chlorhydrique ; nous les avons déjà exposées, en effet, en nous occupant du chlore.

COMPOSÉS OXYGÉNÉS DU CHLORE

Acide hypochloreux. — Berthollet eut l'idée de faire absorber le chlore par des solutions alcalines étendues ; il obtint ainsi des liqueurs donnant les mêmes réactions que le chlore sur les matières colorantes végétales, mais plus faciles à manier que le gaz ou la solution aqueuse.

« Lorsqu'on a saturé, dit Berthollet, une dissolution alcaline avec l'acide muriatique oxygéné, ou bien lorsqu'on a laissé un excès d'alcali, cette liqueur détruit promptement les couleurs végétales et fait effervescence avec l'alcali volatil : et cependant le sel oxygéné n'exerce aucune action ni sur les couleurs ni sur cet alcali ; il faut donc qu'il y ait une portion de l'acide oxygéné dans laquelle la transposition de l'oxygène n'ait pas eu lieu. Cette portion est maintenue dans son état naturel, probablement par l'affinité que l'eau a d'un côté avec elle, et d'un autre avec l'alcali ; de sorte qu'elle ne contracte qu'une union faible avec ce dernier. »

Mais à quel état se trouvait le chlore dans ces solutions alcalines ?

Berthollet admettait que le chlore se combinait directement avec la base et formait des chlorures d'oxydes qui subsistaient dans la liqueur jusqu'au moment où, celle-ci se concentrant, ils se dédoublaient en un chlorure métallique et en chlorate.

Barzélius démontra qu'il se forme un chlorure métallique, dès le commencement de la réaction. En effet, en dirigeant un courant de chlore dans une solution de carbonate de potasse saturée de chlorure de potassium, il constata que, dès le début de la réaction, la dissolution jouissait de la propriété de décolorer les teintures végétales, et qu'il se précipitait immédiatement du chlorure de potassium. Il en concluait, qu'en même temps qu'il s'était formé du chlorure de potassium qui, trouvant la liqueur déjà saturée, s'était précipité, il devait s'être produit un composé oxygéné de chlore différent du chlorate. Il donna à ce composé oxygéné du chlore le nom d'acide chloreux, et lui assigna pour formule ClO^3.

Soubeiran, en évaporant dans le vide une solution de *chlorure de soude*, obtint

des cristaux de sel marin et un résidu qui, étendu au volume primitif, en avait conservé la force décolorante.

Ce résidu devait donc contenir tout l'oxygène qui était uni primitivement au sodium du chlorure précipité, et cet oxygène devait se trouver combiné, dans la solution décolorante, non à la soude, mais au chlore. Cette expérience de Soubeiran était donc venu confirmer l'idée émise par Berzélius.

Enfin, en 1834, Balard parvint à isoler cet acide et à déterminer la composition ; il lui donna la formule ClO.

Pour obtenir ce composé, il décomposait par l'acide carbonique une solution de chlorure de chaux ; il se formait ainsi une dissolution étendue d'acide hypochloreux qui, distillée dans le vide, fournit l'acide hypochloreux.

Acide chloreux.—L'acide chloreux a été découvert, en 1843, par Millon. L'acide hypochlorique donne, avec les bases alcalines, un chlorate ; Millon établit qu'il se forme simultanément un nouveau sel (chlorite), dans lequel le rapport de l'oxygène de l'acide à l'oxygène de la base est de 3 à 1 ; la réaction peut être représentée ainsi :

$$2\,ClO^4 + 2KO = KO.ClO^5 + KO.ClO^3$$

Lorsqu'on verse de la potasse en dissolution dans une solution d'acide hypochlorique, la liqueur devient d'un rouge brun particulier, coloration due à la formation d'un chlorite de potasse ; celle-ci disparaît à mesure que la proportion de potasse augmente, et alors il se forme du chlorate de potasse qui se dépose.

« J'ai voulu, dit Millon, éviter la formation de ce dernier produit, afin d'obtenir la combinaison des alcalis avec l'acide hypochlorite annoncé par M. Martens. Dans cette intention, je plongeai une solution de potasse au milieu d'un mélange réfrigérant, et je n'y fis tomber l'acide hypochlorique liquéfié que goutte à goutte. Je continuai la réaction pendant plusieurs heures, et néanmoins le chlorate de potasse se forma.

« Je remplaçai l'acide hypochlorique par son hydrate et par sa solution ; je versai la solution alcaline dans la solution acide, en évitant l'élévation de température, en agissant toujours avec la même lenteur ; et le résultat fut le même encore : le dépôt de chlorate eut lieu.

« Il me fut donc impossible d'obtenir le composé de M. Martens. La liqueur renfermait néanmoins un sel particulier distinct des chlorates, et des chlorates mélangés aux chlorures ; car un acide faible, sulfurique ou nitrique, dégageait un gaz jaune qui rappelait fortement l'acide hypochlorique. Jusqu'ici les réactions s'accordaient assez avec les opinions qu'on s'était anciennement faites de l'action de ClO^4 sur les alcalis. On supposait, en effet, qu'il se formait dans l'action des alcalis du chlorate et du chlorure provenant de l'acide chloreux décomposé et aussi du chlorite, sel assez mal défini néanmoins pour que certains chimistes en niassent l'existence.

« Mais lorsque je recherchai l'existence d'un chlorure dans la liqueur qui surnageait le chlorate de potasse, il me fut impossible d'en rien découvrir. Le nitrate d'argent formait bien un précipité blanc jaunâtre ; mais ce précipité faisait

effervescence avec l'acide nitrique et se dissolvait dans l'eau bouillante d'où il se déposait par le refroidissement en paillettes jaunes et brillantes.

« J'analysai le sel d'argent et lui trouvai pour formule $ClO^3.AgO$.

« Je saturai avec lenteur une solution concentrée de potasse caustique par l'acide hypochlorique liquéfié; le dépôt de chlorate fut très abondant. la liqueur surnageante renfermait le chlorite de potasse qui est déliquescent ; je séparai aussi exactement que possible le chlorate du chlorite, je convertis de part et d'autre en chlorure, et je trouvai de chaque côté une quantité de chlorure de potassium sensiblement égale.

« J'ai découvert plus tard un sel de plomb ayant la même formule que celui d'argent, $ClO^3.PbO$; ce sel, qui est insoluble, m'a fourni un moyen très exact d'établir la composition de ClO^4 et son dédoublement au contact des bases.

« J'ai procédé de la manière suivante : après avoir liquéfié l'acide hypochlorique, j'ajoute trente à quarante fois son volume d'eau refroidie ; je tiens le tout plongé dans un vase contenant de l'eau à 0° ; puis j'ajoute goutte à goutte dans le flacon renfermant l'eau et l'acide hypochlorique, une solution assez concentrée de potasse très-pure. Il faut plus d'une heure pour saturer exactement 2 grammes environ d'acide hypochlorique. la réaction ne s'opérant entre l'acide et l'alcali qu'avec une lenteur extrême ; on s'arrête lorsque la liqueur présente une légère coloration d'un jaune verdâtre qui indique quelques traces d'acide en excès. Si la liqueur, au bout d'une demi-heure, devenait incolore, il faudrait y rajouter de l'acide hypochlorique tenu en réserve. Il arrive ordinairement que le chlorate de potasse se forme en paillettes cristallines ; on ajoute alors une quantité d'eau suffisante pour le dissoudre, puis on fractionne la liqueur en deux parties égales.

« L'une est précipitée par du nitrate de plomb parfaitement neutre: il se forme un précipité blanchâtre qui devient promptement jaune et cristallin. C'est du chlorite de plomb, $ClO^3.PbO$, que l'on recueille et que l'on dose.

« L'autre partie est convertie en chlorure par un excès d'acide hypochlorique, et mise à évaporer. Lorsque la liqueur est réduite, on l'introduit dans un creuset de platine taré, et l'on chauffe jusqu'à fusion du chlorure de potassium.

« On trouve alors que le chlorure de potassium représente deux fois autant de chlore que le chlorite de plomb. ce qui doit être, puisqu'à l'aide du nitrate de plomb on n'a précipité que le chlore à l'état de chlorite, c'est-à-dire la moitié de celui qui est contenu dans la solution fractionnée. »

Millon indiqua le procédé suivant pour préparer l'acide chloreux : on introduit dans un ballon de 3 à 400 centimètres cubes, qu'on remplit presque jusqu'au col, un mélange formé de :

Acide tartrique.	1
Chlorate de potasse . .	4
Acide nitrique	6
Eau	8

On introduit d'abord l'acide tartrique et le chlorate de potasse grossièrement mêlés, sans pulvérisation, et l'on verse ensuite l'acide nitrique et l'eau préala-

blement mélangés. On adapte le reste de l'appareil, et le gaz desséché sur du chlorure de calcium, tombe dans des flacons secs, ou bien se rend dans un appareil de Woolf pour se dissoudre dans l'eau.

La réaction se fait d'elle-même si l'on attend quelques instants; mais on peut sans craindre la commencer en mettant un seul charbon allumé dans le ballon. On chauffe ensuite de manière à ne pas dépasser la température de + 45 à + 50°. L'opération est terminée quand le mélange se décolore. Dans cette réaction, l'acide chloreux est mélangé d'acide carbonique.

Lorsqu'on veut obtenir l'acide chloreux exempt d'acide carbonique, il faut remplacer l'acide tartrique par l'acide arsénieux; les proportions sont alors les suivantes :

Acide arsénieux. . . .	15
Chlorate de potasse. .	20

pulvérisés finement et mélangés avec :

Acide nitrique	60
Eau.	20

Le tout est introduit dans un ballon de même capacité que le précédent et rempli de même jusqu'au col ; on chauffe avec les mêmes précautions, ou mieux au bain-marie.

Les principales propriétés de l'acide chloreux ont été étudiées par Millon (*Annales de chimie*, 1843. tome VII).

Acide hypochlorique. — Cet acide a été découvert, en 1815, par Davy, qui lui donna le nom de d'*euchlorine*. « La découverte, dit-il, que j'ai appris avoir été faite par M. Gay-Lussac, savoir qu'un acide particulier, qu'il appelle *acide chlorique*, peut être obtenu en décomposant l'hyperoxymuriate de baryte (chlorate de baryte), par l'acide sulfurique, m'a porté à examiner l'action des acides sur les hyperoxymuriates, dans de nouvelles circonstances.

« Si l'on verse 30 à 40 parties d'acide sulfurique dans un verre sur 1 partie d'hyperoximuriate de potasse sec, et si l'on agite le sel dans l'acide, il ne se manifeste qu'une très faible effervescence ; l'acide prend une couleur orangée foncée, et il se produit des fumées blanches mêlées de fumées orangées, qui remplissent la partie supérieure du verre, et dont le goût, tout particulier, n'est pas désagréable.

« J'ai essayé de me procurer la substance qui colore l'acide sulfurique pendant son action sur l'hyperoxymuriate de potasse, et après plusieurs opérations manquées, dans lesquelles il y a eu explosion, je suis enfin parvenu au procédé suivant : De l'hyperoxymuriate de potasse sec en poudre fut mêlé avec une petite quantité d'acide sulfurique, et ces deux substances furent broyées avec une spatule de platine, jusqu'à ce qu'elles formassent une masse solide, d'une couleur orangée brillante. Cette masse fut introduite dans une petite cornue de verre, et exposée à la chaleur graduée d'un bain-marie. Il se dégagea un fluide élastique vert-jaunâtre, qui était absorbé rapidement par l'eau en lui donnant sa couleur, mais qui n'agissait pas sensiblement sur le mercure.

« Pour faire cette expérience sans danger, il ne faut pas employer plus de 2

à 3 gr. d'hyperoxymuriate de potasse. Il faut très soigneusement écarter la présence des matières combustibles, et ne pas porter l'eau à la température de son ébullition; ce qui s'obtient facilement en la mêlant à de l'alcool. Dans le moment où on fait le mélange, il se forme des fumées blanches, épaisses, sans production apparente de chaleur; il se dégage alors une petite quantité du gaz orangé; mais la plus grande partie de ce gaz reste combinée avec l'acide sulfurique dans la masse solide, et il faut employer la chaleur pour le dégager. »

A peu près vers la même époque, le comte Frédéric Stadion découvrit, de son côté, l'acide hyperchlorique.

« M. le comte Stadion, dit Gay-Lussac, m'avait fait l'honneur de m'écrire pour m'annoncer qu'il avait obtenu un gaz nouveau et un acide plus oxygéné que l'acide chlorique, en décomposant le chlorate de potasse par l'acide sulfurique. Comme son analyse du gaz nouveau, qui est un deutoxyde de chlore, n'était pas d'accord avec celle que j'avais faite de la même substance, je m'étais proposé de répéter les expériences de M. le comte Stadion avant de les faire connaître dans ce journal (*Annales de chimie*). Mais je viens de recevoir une lettre de sir Humphry Davy dans laquelle il me marque qu'il a constaté l'existence du nouvel acide, et je m'empresse de mettre un terme à un silence qui désormais serait blâmable, et de rendre à M. le comte Stadion toute la justice due à une belle découverte à laquelle il a été conduit non par le hasard, mais par une rare sagacité. On ne peut lui contester d'avoir le premier découvert l'acide chlorique oxygéné; mais il n'est pas également certain que la découverte du gaz obtenu en décomposant le chlorate de potasse par l'acide sulfurique lui appartienne. Le Mémoire de sir Humphry Davy, sur le même objet, a été lu à la Société Royale le 4 mai 1815, et celui de M. le comte Stadion, qui n'a pas de date certaine, n'a paru que longtemps après. Il est au moins très vraisemblable que cette découverte a été faite, de part et d'autre, à peu près dans le même temps. »

Le comte Stadion s'exprime ainsi pour annoncer sa découverte : « On sait avec quelle rapidité l'acide sulfurique décompose le chlorate de potasse. Lorsqu'on opère sur de petites quantités avec la précaution de fondre et de laisser refroidir le sel dans la cornue, avant d'ajouter l'acide, l'action est peu violente, et il se dégage, à une température convenable, un gaz que l'on peut recueillir sur le mercure, et que nous désignerons par le nom de *deutoxyde de chlore*. Le résidu contient du sulfate de potasse et un sel inconnu peu soluble, formé par un acide nouveau (acide perchlorique). »

Acide chlorique. — Berthollet avait désigné sous le nom de *muriate oxygéné de potasse* un sel que l'on obtient en belles lames cristallines, quand on sature de chlore une dissolution concentrée de potasse. C'est ce sel qu'on désigne aujourd'hui sous le nom de chlorate de potasse.

Gay-Lussac, en 1814, isola l'acide chlorique : « J'ai préparé, dit-il, une certaine quantité de muriate suroxygénée de baryte (chlorate de baryte). Dans une dissolution étendue de ce sel, j'ai versé de l'acide sulfurique faible; et quoique n'ayant mis que quelques gouttes d'acide qui étaient loin d'avoir saturé toute

la baryte qui était dans la dissolution, le liquide est devenu très sensiblement acide, et il ne s'est dégagé aucune bulle d'oxygène. En continuant à ajouter l'acide sulfurique avec précaution, je suis parvenu à avoir un liquide acide entièrement exempt d'acide sulfurique et de baryte, et ne précipitant point le nitrate d'argent : c'était l'acide chlorique en dissolution dans l'eau. »

Acide perchlorique. — L'acide perchlorique a été découvert par le comte Stadion (Voir acide hypochlorique) : « Ayant desséché, dit Stadion, et réduit en poudre fine une certaine quantité de chlorate de potasse, je le verse par petites parties sur un poids double d'acide sulfurique concentré. Je laisse ensuite le mélange agir pendant 24 heures en le remuant fréquemment, et j'achève sa décomposition en le tenant sur un bain-marie jusqu'à ce qu'il ait entièrement perdu sa couleur et son odeur. J'ajoute alors de l'eau pour délayer l'acide sulfurique libre, et je jette toute la masse sur un filtre, où elle est lavée avec de petites portions d'eau froide jusqu'à ce qu'elle ait perdu sa saveur acide. Il reste sur le filtre un sel dont le poids est égal à 0,28 de celui du chlorate employé...

« Le nouveau sel, auquel je donnerai le nom de *chlorate oxygéné de potasse,* mêlé avec son poids d'acide sulfurique étendu d'un tiers d'eau, se décompose au moyen de la chaleur. A la température d'environ 140°, il ne passe d'abord que de l'eau ; mais, ensuite, il se montre des vapeurs blanches qui se condensent dans le récipient en un liquide acide. Lorsqu'il ne s'est plus rien dégagé, j'ai augmenté le feu : les vapeurs blanches ont paru de nouveau et, comme elles étaient accompagnées de chlore, j'ai suspendu l'opération.

« Le liquide acide du récipient, que j'appellerai *acide chlorique oxygéné,* contenant un peu d'acide sulfurique et d'acide hydrochlorique, j'ai séparé le premier avec l'eau de baryte, et le second avec l'oxyde d'argent. On peut aussi obtenir cet acide en exposant à l'action de la pile, entre deux fils de platine, une solution aqueuse de deutoxyde de chlore. »

IODE

Un salpêtrier de Paris, Courtois (1), qui demeurait rue du Regard, découvrit, en 1811, dans les eaux-mères des cendres de varech, une matière solide noirâtre, dont il ébaucha l'étude. Mais, détourné des travaux de laboratoire par les soins qu'exigeait une fabrication très active de salpêtre et de plusieurs autres produits, il engagea Clément à continuer ses recherches ; celui-ci en communiqua les résultats à l'Académie des sciences le 6 décembre 1813.

« Les eaux-mères des lessives de varech, dit Clément, contiennent en assez

(1) « Courtois, dit M. Frémy, qui était un ami de mon père, que j'ai vu, à la fin de sa vie, essayer de produire artificiellement les alcalis organiques, avait obtenu l'iode très pur ; il en donnait des échantillons à tous les chimistes ; il montrait son action corrosive sur les corps organiques et les vapeurs violettes qu'il produisait en se volatilisant sur les charbons.

« On a été injuste pour Courtois, en le traitant de simple salpêtrier ; c'était un chimiste très habile ; on aurait dû le récompenser après sa découverte de l'iode et ne pas le laisser dans la misère. »

grande quantité une substance très singulière et bien curieuse ; on l'en retire avec facilité : il suffit de verser de l'acide sulfurique sur les eaux-mères, et de chauffer le tout dans une cornue dont le bec est adapté à une allonge, et celle-ci à un ballon. La substance qui s'est précipitée sous la forme d'une poudre noire brillante, aussitôt après l'addition de l'acide sulfurique, s'élève en vapeur d'une superbe couleur violette quand elle éprouve la chaleur ; cette vapeur se condense dans l'allonge et dans le récipient, sous la forme de lames cristallines très brillantes et d'un éclat égal à celui du plomb sulfuré cristallisé ; en lavant ces lames avec un peu d'eau distillée, on obtient la substance dans son état de pureté.

« La couleur admirable de la vapeur de cette matière suffit pour la faire distinguer de toutes celles connues jusqu'à présent ; mais elle a beaucoup d'autres propriétés remarquables qui rendent cette découverte intéressante.

« Elle est due à M. Courtois, salpêtrier à Paris, qui en fit part à MM. Désormes et Clément, il y a environ 18 mois, en les engageant à poursuivre les recherches qu'il avait commencées. »

Clément fit connaître quelques propriétés de l'iode, mais ses occupations ne lui permirent pas d'en continuer l'étude. Cependant, il était encore occupé de ses recherches lorsque Davy, qui, par une faveur spéciale de Napoléon Ier, avait obtenu la permission de traverser la France pour se rendre en Italie, arriva à Paris.

« Clément crut ne pouvoir mieux accueillir un savant aussi distingué, dit Gay-Lussac, qu'en lui montrant la nouvelle substance qu'il n'avait encore montrée qu'à MM. Chaptal et Ampère. Je rapporte ces circonstances pour répondre à l'étrange assertion que l'on trouve dans le journal de MM. Nicholson et Tilloch, n° 189, page 69 : « Il paraît que l'iode a été découvert depuis environ deux ans, « mais, tel est l'état déplorable de ceux qui cultivent les sciences en France, qu'on « n'en avait rien publié jusqu'à l'arrivée de notre philosophe dans ce pays. » C'est de M. Davy dont il parle. Peu de temps après avoir montré l'iode à M. Davy et lui avoir communiqué le résultat de ses recherches, M. Clément lut sa note à l'Institut et la termina en annonçant que j'allais les continuer. Le 6 décembre, je lus, en effet, à l'Institut une note qui fut imprimée dans le *Moniteur* du 12 décembre et qui l'a été ensuite dans les *Annales de chimie*, tome LXXXVIII, p. 311. Je ne rappellerai point ici que les résultats qu'elle renferme ont déterminé la nature de l'iode, et que j'y ai établi que cette substance est un corps simple analogue au chlore ; personne n'a contesté jusqu'à présent, que je n'aie fait connaître, le premier, la nature de l'iode, et il est certain que M. Davy n'a publié ses résultats que plus de huit jours après avoir connu les miens. »

A la fin de la note de Gay-Lussac, lue à l'Institut le 6 décembre 1813, on trouve, en effet, le passage suivant :

« D'après cet exposé l'on ne peut s'empêcher de comparer l'iode au chlore, et le nouvel acide (formé par l'iode et l'hydrogène) à l'acide muriatique. Il est aussi bien remarquable que l'hydrogène soit constamment nécessaire pour faire passer l'iode à l'état d'acide. Il semble que cette substance joue dans la nature, pour une certaine classe de corps, le même rôle que l'oxygène pour une autre.

Tous les phénomènes dont on vient de parler peuvent s'expliquer en supposant que l'iode est un élément, et qu'il forme un acide en se combinant avec l'hydrogène ; ou bien que ce dernier acide est un composé d'eau et d'une base inconnue, et que l'iode est cette même base unie à l'oxygène. La première hypothèse nous paraît, d'après les faits précédents, plus probable que l'autre, et elle sert en même temps à donner plus de vraisemblance à celle dans laquelle on considère l'acide muriatique oxygéné comme un corps simple. En l'adoptant, le nom qui conviendrait au nouvel acide serait celui d'*acide hydriodique* ».

Davy, dans une lettre adressée de Florence à John Davy et datée du 18 mars 1814, s'exprime ainsi : « L'iode a été pendant deux ans à l'état embryonnaire. Je vins à Paris, Clément me pria de l'examiner ; il croyait que c'était un corps composé, produisant de l'acide muriatique. J'y travaillai quelque temps ; je déterminai que c'était un corps nouveau, et qu'il produit un acide particulier en se combinant avec l'hydrogène. J'en fis part à Gay-Lussac, à Ampère et à d'autres chimistes. Le premier prit immédiatement « la parole du seigneur de la bouche du serviteur » et il traita ce sujet comme il avait traité le potassium et le bore. Le mémoire *sur l'iode*, que j'ai envoyé à la Société Royale, je l'ai écrit avec l'approbation de Clément, et une note publiée dans le *Journal de physique*, établit mes droits de priorité ».

Voici la lettre de Davy, qui fut publiée le 12 décembre dans le *Journal de physique*, puis lue à l'Institut le 13 décembre 1813 :

Lettre de M. Humphry Davy sur la nouvelle substance découverte par M. Courtois dans le sel de vareck, adressée à M. le chevalier Cuvier :

Paris, 11 décembre 1813.

« Monsieur,

« Je vous ai dit, il y a huit jours, que je n'avais pas pu découvrir l'acide muriatique dans aucun des produits de la nouvelle substance découverte par M. Courtois dans le sel de vareck, et que je regardai l'acide qu'y a fait naître le phosphore dans les expériences de MM. Désormes et Clément, comme un composé de cette nouvelle substance et d'hydrogène, et la substance elle-même comme un corps nouveau, jusqu'à présent indécomposé et appartenant à la classe des substances qui ont été nommées acidifiantes ou entretenant la combustion. Vous m'avez fait l'honneur de me demander communication de mes idées par écrit. Plusieurs chimistes s'occupant aujourd'hui de cet objet, il est probable qu'une partie de mes conclusions auront été également trouvées par eux et principalement par M. Gay-Lussac dont la sagacité et l'habileté doivent nous faire espérer une histoire complète de cette substance ; mais puisque vous pensez qu'une comparaison de différentes vues et d'expériences faites d'après différents plans, pourrait répandre plus de lumières sur un champ de recherches si nouveau et si intéressant, je vous communiquerai mes résultats généraux. »

Suit l'exposé d'une série d'expériences, propres à faire connaître la nature de cette nouvelle substance. Davy ajoute en terminant :

« J'ai essayé de la décomposer en l'exposant à l'état gazeux dans un petit tube, à l'action de la pile de Volta par un filament de charbon qui devient chauffé jusqu'au

rouge pendant l'opération. Il se forme dans le commencement de l'expérience un peu d'acide ; mais cette formation cesse bientôt, et quand le charbon a été chauffé jusqu'au rouge, la substance n'éprouve plus aucune altération.

« Je suis, etc.

« H. Davy. »

Des pièces de ce procès, il ne nous semble pas, comme au Dr Hœfer, qu'on doive conclure que c'est évidemment Davy, et non Gay-Lussac, qui le premier a fait connaître la nature de l'iode.

Dans cette lettre de Davy, publiée cinq jours après la lecture de la note de Gay-Lussac à l'Institut, nous ne voyons pas formulé contre le savant français l'accusation contenue dans la lettre adressée en 1814 à John Davy. H. Davy avoue que Gay-Lussac a entrepris une série de recherches sur l'iode, et rend justice à la sagacité et à l'habileté du chimiste français. Et pourquoi Gay-Lussac n'aurait-il pas, aussi bien que Davy, constaté que l'iode, en se combinant avec l'hydrogène, forme un acide comparable à l'acide muriatique, et reconnu les analogies de l'iode et du chlore ? Gay-Lussac était assez sagace et assez habile pour faire ces découvertes, sans qu'elles lui fussent *soufflées* par Davy.

Davy dit, en commençant sa lettre à Cuvier, qu'il y a *huit jours* qu'il regarde l'iode comme un corps simple, et l'acide obtenu par l'action du phosphore sur l'iode, comme un composé hydrogéné de celui-ci. Sa lettre est datée du 11 décembre 1813 ; c'est donc le 3 décembre qu'il aurait fait ces confidences à Cuvier. Mais Gay-Lussac avait entrepris des recherches sur l'iode déjà depuis quelque temps. Dans la note de Clément lue à l'Institut le 6 décembre, on trouve : « Une expérience soignée, que M. Gay-Lussac a finie, lui a appris que l'acide reconnu était une combinaison directe d'iode et d'hydrogène ; il a continué ce travail et en fera connaître les résultats ». « Des expériences postérieures à celles-ci (expériences rapportées précédemment par Clément) et qui sont dues à M. Gay-Lussac, ajoute Clément en terminant sa note, portent à croire que l'iode est une substance simple, analogue au chlore, et que, comme lui, elle donne naissance à des acides particuliers en se combinant avec l'hydrogène, le phosphore, le soufre, etc. ».

N'est-il pas plus logique de conclure que Gay-Lussac et Davy, simultanément et indépendamment l'un de l'autre, ont constaté la nature élémentaire de l'iode et fait connaître ses principales propriétés.

Nous estimons que Davy a tort lorsqu'il se plaint du *tour* qui lui fut joué par Gay-Lussac. « Pendant mon séjour à Paris, écrit-il à son frère (1814), je voyais souvent Berthollet, Cuvier, Chaptal, Vauquelin, Humbold, Morveau, Clément, Chevreul et Gay-Lussac. Ils étaient tous polis et attentifs pour moi, et sauf le tour que m'a joué Gay-Lussac en publiant, sans l'avouer, ce qu'il avait d'abord appris de moi, je n'eus à me plaindre d'aucun de ces messieurs ».

Gay-Lussac, en 1814, a fait une étude très approfondie de l'iode dans un mémoire devenu classique, qui doit être considérée comme un modèle du genre.

BROME.

Le brome a été découvert, en 1826, par Balard, alors préparateur de chimie à la Faculté des sciences de Montpellier ; il lui donna d'abord le nom de *muride*.

« J'avais plusieurs fois observé, dit Balard, qu'en traitant par la solution aqueuse de chlore la lessive des cendres de fucus qui contiennent de l'iode, après avoir ajouté une solution d'amidon, il se manifestait non seulement une zone bleue dont l'iode faisait partie, mais encore un peu au-dessus d'elle, une zone d'une nuance jaune assez intense.

« Cette couleur jaune orangé s'était montrée également lorsque j'avais traité de la même manière l'eau-mère de nos salins ; et la teinte était d'autant plus foncée que le liquide était lui-même plus concentré. La manifestation de cette nuance s'accompagnait d'une odeur vive particulière.

« Je recherchai quelle pouvait être la nature de ce principe colorant, et mes premières tentatives me conduisirent sur son compte aux observations suivantes :

« 1° L'eau-mère des salins, traitée par le chlore, perd sa couleur et son odeur caractéristiques par une exposition d'un ou deux jours au contact de l'air, sans que le chlore puisse ensuite y reproduire le même phénomène ;

« 2° Si on la traite par les alcalis ou les sous-carbonates alcalins, l'odeur et la couleur s'effacent également ;

« 3° Les mêmes effets se produisent lorsqu'on ajoute au liquide coloré un réactif propre à céder de l'hydrogène, ou par lui-même ou avec l'intervention de l'eau.

« C'est ce que font l'acide sulfureux, l'ammoniaque, l'hydrogène sulfuré, les hydro-sulfates, mais surtout un mélange de zinc et d'acide sulfurique qui présente au liquide de l'hydrogène à l'état de gaz naissant ;

« 4° Dans le cas où la décoloration est l'ouvrage des alcalis ou des corps hydrogénés, l'addition du chlore peut rétablir la nuance primitive.

« Deux interprétations se présentaient naturellement pour rendre raison de ces divers phénomènes.

« En premier lieu, on pouvait supposer que la matière jaune était une combinaison du chlore avec quelqu'un des matériaux contenus dans l'eau-mère des salins.

« On pouvait admettre, en second lieu, que la substance colorante avait été dégagée de quelqu'une de ses combinaisons par le chlore qui avait pris sa place.

« Pour savoir à quoi s'en tenir, il était indispensable d'obtenir la matière colorante dans son état d'isolement. Sa volatilité semblait faire espérer que la distillation suffirait pour la séparer du liquide, et j'eus recours à ce procédé.

« L'eau saline douée de sa teinte jaune, soumise à la distillation, laissa effectivement dégager, dès les premiers instants de l'ébullition, des vapeurs rutilantes très épaisses qui se condensèrent par le refroidissement en un liquide où je retrouvai la majeure partie des propriétés de la liqueur colorée ; mais ces propriétés étaient bien plus prononcées.

« Ce liquide, d'une couleur jaune-rougeâtre, d'une odeur que l'on serait tenté de comparer à celle de l'oxyde de chlore, était dépourvu d'acidité, et perdait sa teinte par l'action des alcalis, des acides sulfureux, hydrosulfurique, etc. et de tous les agents, en un mot, qui décoloraient l'eau des salins elle-même après l'action du chlore.

« On ne pouvait douter dès lors que ce premier produit de la distillation ne contînt la matière qui m'occupait, d'autant que le reste du liquide avait perdu sous ce rapport, toutes ses qualités primitives. Sa couleur avait disparu : à la place de son odeur vive, on ne trouvait plus qu'une odeur éthérée sur laquelle je reviendrai par la suite. Le chlore n'avait plus la faculté de lui redonner la teinte jaune.

« Pour obtenir cette substance dans son état de pureté, il ne s'agissait plus que de la séparer de l'eau qui se volatilisait simultanément avec elle.

« A cet effet, je fis passer les vapeurs rutilantes sur du chlorure de calcium. Elles se condensèrent dans un petit récipient, en gouttelettes d'une couleur rouge très foncée, très volatiles, très rutilantes, remplissant le petit vase, où elles se trouvaient contenues, de vapeurs comparables, pour la couleur, à la vapeur nitreuse.

« Je crus avoir ainsi obtenu, dans sa pureté, la matière colorante, mais le procédé était peu productif. Je jugeai qu'une opération m'avait réussi quand elle me donnait une goutte de liquide.

« Des quantités aussi minimes de matières ne se prêtaient guère à des expériences en quelque sorte microscopiques. Je leur dus cependant d'éclaircir les premières conjectures que je fus porté à essayer sur la nature de cette substance ; et les recherches que j'ai pu exécuter ensuite plus en grand, sont venues les confirmer.

« Je fus tenté d'abord de prendre cette matière pour un chlorure d'iode, différent à la vérité des composés de cette nature signalés par les chimistes.

« Ce fut en vain que je dirigeai dans ce sens tous mes essais. Le refus de colorer en bleu la solution d'amidon, et de précipiter la solution de sublimé ; la précipitation en blanc du proto-nitrate de mercure, ainsi que du nitrate de plomb, etc., tout m'assurait que l'iode n'était pour rien dans sa constitution.

« D'un autre côté, j'avais successivement soumis cette substance à l'influence de la pile voltaïque, aussi bien qu'à celle d'une température élevée, et dans aucun de ces cas, elle ne m'avait offert le moindre vestige de décomposition. Une telle résistance ne put que me suggérer l'idée que j'avais affaire à un corps simple, ou se comportant à la manière des corps simples.

« C'est en effet le sentiment que tous les traitements que je lui ai fait subir sont venus encourager à l'envi.

« J'ai cru y apercevoir une substance simple ; présentant, dans ses aptitudes chimiques, les plus grands traits de ressemblance avec le chlore et l'iode ; se prêtant à faire partie de combinaisons absolument analogues ; mais offrant toutefois, dans l'ensemble de ses propriétés physiques et de ses actions chimiques, les plus fortes raisons pour en être distinguée.

« La conjecture que je regardais comme la plus plausible sur la nature de cette

substance rouge que l'on retire de l'eau-mère des salines, par suite de l'action du chlore, et à laquelle je m'étais arrêté, entraînait avec elle la nécessité de lui attacher un nom qui pût permettre de la suivre plus facilement dans ses composés, et qui, tout en me dispensant de recourir aux dénominations de *matière rouge*, de *substance dégagée par le chlore*, etc., nécessairement embarrassantes, se prêtât à représenter avec plus de fidélité l'opinion que j'en avais conçue.

« J'eus recours aux lumières du savant professeur dont je m'honore d'être l'élève, et dont les sages conseils ont dirigé mon inexpérience dans le cours de ce travail exécuté sous ses yeux.

« Je dois à ses avis, aux inspirations qu'il m'a suggérées d'avoir franchi des obstacles qui eussent embarrassé mes recherches, et je me plais à lui en témoigner ici toute ma reconnaissance.

« M. Anglada me conseilla d'appeler cette substance *Brome*, en déduisant cette dénomination du grec βρωμος (fœtor). Ce nom se prête à merveille à la formation des dénominations composées que nécessite ses combinaisons, et je l'adopte pour la facilité du langage.

« Si les chimistes confirment les résultats que je crois avoir entrevus, s'ils assurent définitivement à cette substance un rang parmi les corps simples, je pense que cette dénomination pourra être maintenue ».

Balard trouva ensuite un procédé plus commode pour obtenir le brome ; il le décrit ainsi :

« Après avoir fait passer à travers l'eau-mère des salines un courant de chlore, je verse à la surface du liquide une certaine quantité d'éther et je remplis ainsi entièrement le flacon où la liqueur se trouve renfermée ; en agitant ensuite fortement de manière à mêler ces deux liquides, et laissant reposer quelques instants pour favoriser leur séparation, l'éther surnage coloré d'un rouge hyacinthe assez beau ; tandis que l'eau-mère des salins décolorée ne présente plus, au lieu de l'odeur vive et irritante de brome, que l'odeur suave de l'éther qu'elle tient en dissolution.

« L'éther coloré (véritable solution éthérée de brome) perd ensuite sa teinte et son odeur désagréable, en l'agitant avec quelque substance alcaline, et notamment avec la potasse caustique.

« Celle-ci absorbe le brome et, en agitant successivement l'eau-mère des salins jaunie avec l'éther, et l'éther coloré avec la potasse, je parvins à combiner avec une petite quantité de cet alcali tout le brome développé dans une assez grande masse d'eau.

« La potasse, qui perd peu à peu toutes ses propriétés alcalines, se transforme en une matière saline, soluble dans l'eau, et cristallise en cubes par l'évaporation du liquide. C'est de ces cristaux cubiques que je me sers avec succès pour l'extraction du brome.

« Je mêle la matière de ces cristaux après les avoir pulvérisés avec du peroxyde de manganèse purifié, et je verse sur ce mélange placé dans un petit appareil distillatoire de l'acide sulfurique étendu de la moitié de son poids d'eau.

« Cet acide, qui n'aurait dégagé que des vapeurs blanches et très peu de brome si on l'eut mis en contact avec les cristaux seuls, ou bien même si on l'eût fait

agir dans un grand état de concentration sur le mélange indiqué, produit, dans cette circonstance, des vapeurs rutilantes qui se condensent en gouttelettes de brome.

« On peut recueillir celui-ci en faisant plonger le col de la cornue au fond d'un petit récipient rempli d'eau froide. Le brome qui arrive en vapeurs se dissout dans ce liquide ; celui qui se condense dans le col de la cornue sous forme de gouttelettes se précipite au fond du vase à cause de sa grande pesanteur spécifique.

« Quelque affinité que possède l'eau pour ce corps, la couche du liquide qui l'entoure est bientôt saturée, et environnant le brome de toutes parts, elle le garantit de l'action dissolvante des couches supérieures.

« Il suffit ensuite, pour l'obtenir dans un grand état de pureté, de le séparer et de le priver de l'eau qu'il pourrait retenir, de le distiller sur du chlorure de calcium. »

Balard, dans son Mémoire publié en 1826 dans les *Annales de chimie*, décrivit les propriétés du brome et de ses principales combinaisons.

Nous terminerons en rapportant une anecdote, contée à M. Schultzenberger par Stas qui la tenait directement de Liebig :

« On raconte, dit M. Schultzenberger, que Liebig avait reçu quelques années auparavant (c'est-à-dire avant 1826) d'une usine d'exploitation de salines allemandes, avec prière de l'examiner, un flacon contenant du brome ou tout au moins un produit très riche en brome. Croyant avoir entre les mains du chlorure d'iode, il négligea de soumettre l'échantillon à une étude très approfondie. Lorsque, à la suite de la découverte de Balard, il eut reconnu son erreur, il plaça ce flacon dans une armoire spéciale, nommée *l'armoire des fautes* ; il le montrait volontiers à ses amis, pour leur prouver combien souvent on pouvait côtoyer sans la saisir une découverte de premier ordre, en se laissant guider par des idées préconçues.

« L'anecdote que nous venons de rapporter, ajoute M. Schultzenberger, est plutôt de nature à relever qu'à amoindrir le mérite de la découverte de Balard, auquel une grande sagacité expérimentale permit de distinguer le nouveau corps simple du chlorure d'iode, si voisin de lui par ses caractères. »

ACIDE FLUORHYDRIQUE.

Margraff, en 1764, chercha à déterminer la composition du minéral appelé spath-fluor, en distillant, dans une cornue, un mélange de spath-fluor réduit en poudre avec son propre poids d'acide sulfurique ; il obtint une substance saline blanche sublimée, et il remarqua avec surprise que la cornue était corrodée et percée en plusieurs endroits, *comme si on y avait tiré avec de la dragée*.

En 1771, Schéele, en reprenant l'étude du spath-fluor, découvrit l'acide fluorhydrique ; il lui donna le nom d'acide fluorique.

« Je mêlai, dit Schéele, deux onces de spath-fluor pulvérisé dans un mortier

de verre et autant d'acide vitriolique concentré ; je mis le tout dans une cornue ; j'y adaptai un récipient, dont je lutai les jointures avec du papier gris : je plaçai la cornue sur un feu doux ; le mélange ne tarda pas à bouillonner et à s'élever en écume ; une vapeur élastique, opaque, passait de tous côtés à travers le lut ; sur la fin de l'opération il s'éleva une vapeur blanche qui couvrit toute la surface intérieure du récipient. Le lut avait été attaqué de manière qu'il se laissait broyer sous les doigts, mais sa couleur n'était pas changée. La masse qui était restée dans le fond de la cornue était pierreuse, et on ne put la retirer qu'en broyant le vaisseau.

« Je recommençai cette opération absolument comme la première fois, excepté que je mis de l'eau distillée dans le récipient. Lorsque le mélange sentit la chaleur et commença à bouillonner, il se dégagea une vapeur qui se déposa à la surface de l'eau du récipient, et y forma d'abord une tache blanche au-dessous du bec de la cornue. Cette tache s'élargit successivement jusqu'à former une croûte assez épaisse qui empêchait les vapeurs d'arriver à la surface de l'eau ; de sorte qu'il fallait agiter le récipient pour briser la croûte et la faire tomber au fond ; après celle-ci il se forma une nouvelle croûte semblable : enfin, le récipient d'abord, et ensuite la cornue devinrent blancs intérieurement. Lorsqu'il parut qu'il ne s'élevait plus rien à un feu doux, on déluta les vaisseaux ; leur surface intérieure était sensiblement attaquée. La liqueur qui se trouva dans le récipient, était un mélange d'eau et de l'acide qui avait été dégagé du spath-fluor par l'acide vitriolique. On sépara par le filtre la matière blanche abondante qui s'y était mêlée pendant l'opération ».

Schéele conclut de ses expériences que le spath-fluor est principalement composé de terre calcaire saturée d'un acide particulier. La croûte blanche, que Schéele obtenait dans les opérations ci-dessus, était de la silice gélatineuse ; ce fait provenait de ce que le gaz qui se dégageait était en grande partie formé de fluorure de silicium résultant de l'attaque du verre de la cornue par l'acide fluorhydrique, lequel se décomposait au contact de l'eau. Schéele étudia ensuite les principales propriétés de cet acide, et montra qu'il différait de tous ceux alors connus.

Wieglef, Bucholz, Meyer firent remarquer que l'acide fluorique de Schéele contenait de la silice comme partie constituante. Wenzel, en 1783, constata que si on emploie des vases métalliques, il ne se produit plus de dépôt de silice lorsqu'on fait arriver le gaz dans l'eau. John Davy détermina la proportion d'acide fluorique et de silice contenus dans l'acide de Schéele, et montra que c'est un composé particulier d'acide fluorique et de silice, dans lequel les parties constituantes existent toujours dans les mêmes proportions.

Boulanger, en 1773, contrairement à Schéele qui considérait l'acide fluorique comme un acide nouveau d'un genre particulier, soutint que cet acide n'était autre chose que de l'acide muriatique intimement uni à quelque substance terreuse ; cette opinion était fondée principalement sur ce que l'acide fluorique précipitait l'argent et le mercure de leurs dissolutions. Schéele lui répondit (1780) que cette précipitation, toujours très peu considérable, n'était due qu'à une petite quantité d'acide muriatique qui s'y trouve accidentellement, parce que

le spath fluor, ainsi que les autres minéraux formés de chaux, contient ordinairement un peu de sel commun.

Priestley obtint ensuite l'acide fluorhydrique à l'état gazeux.

« Les savants, dit-il, ont accueilli avec la plus grande satisfaction la découverte d'un prétendu nouvel acide minéral, contenu dans une substance que les chimistes distinguent par le nom de fluor. On dégage l'acide de ce fluor ou spath par l'intermède de l'huile de vitriol, et il a des propriétés particulières aussi remarquables qu'aucun de trois autres acides minéraux qu'on connaissait auparavant.

« C'est un Suédois, nommé M. Schéele, qui a fait cette curieuse découverte; de là vient qu'on distingue souvent cet acide des autres par le nom d'*acide suédois*; sa méthode d'opérer sur cette substance, comme aussi celle de tous les autres chimistes qui lui ont succédé dans cette recherche, était de la distiller dans des vaisseaux de terre, comme dans le procédé pour tirer l'esprit de nitre du salpêtre ; et voici les faits les plus remarquables qu'on avait observés à ce sujet : 1° Les vaisseaux dans lesquels on fait cette distillation sont exposés à être corrodés, de manière qu'il s'y fait des trous qui les traversent de part en part ; 2° lorsqu'il y a de l'eau dans le récipient, sa surface se couvre d'une croûte pierreuse et friable.....

« Aussitôt que j'eus présenté un des acides sous la forme d'*air*, je n'eus aucun doute que tous les autres ne pussent être réduits aussi sous cette forme, et celui-ci comme les autres. Mais je m'imaginais qu'il me serait difficile de me procurer le fossile qui le contient, parce que je supposais qu'on ne l'avait trouvé qu'en Suède; et je serais probablement resté dans l'impuissance de faire les expériences suivantes, si je n'eusse été désabusé par M. Woulfe, qui, sur les questions que je lui fis à ce sujet, non seulement m'expliqua ce que c'était que cette substance, mais m'en donna tout de suite de plusieurs sortes en suffisante quantité pour mon objet. Je fis mes premières expériences sur ce qu'il appelle *spath phosphorique blanc de Saxe* ; mais je me servis ensuite du spath de Derbyshire; et les morceaux que j'employais étaient en partie blancs ou jaunâtres, et en partie couleur de pourpre.

« Tout l'avantage que j'ai eu dans cette recherche, je l'ai retiré de ma méthode particulière de conduire les expériences. Car en réduisant l'acide sous la forme d'air, exempt de toute humidité, j'avais le moyen d'examiner, avec la plus grande facilité et la plus grande certitude, sa nature et ses affinités....

« Lorsque je commençai ces expériences, je suivis la méthode de ceux qui m'avaient précédé dans cette carrière, et qui s'étaient procuré l'acide par la voie ordinaire de la distillation, en versant l'huile de vitriol sur le spath qu'ils avaient eu soin de pulvériser. (J'ai trouvé ensuite que cette dernière circonstance n'est pas nécessaire.) J'exécutai ce procédé dans une fiole à laquelle était adapté un bouchon de cristal tubulé, et je trouvai tout de suite que, sans qu'il fût besoin de chaleur au commencement, et ensuite avec très peu de chaleur, l'air était produit en grande abondance parfaitement transparent, et renfermé par le mercure, comme les autres airs acides. Lorsque je laissais sortir du tube la vapeur dans l'air libre, elle formait un nuage blanc permanent, en attirant

sans doute l'humidité de l'atmosphère, et elle avait une odeur extrêmement piquante.

« Je n'eus pas plutôt obtenu cette nouvelle espèce d'air, que je fus empressé de voir l'effet qu'il ferait sur l'eau, et d'observer la croûte pierreuse qui devait se former par leur union, ainsi que l'avait décrit M. Schéele. Je ne fus pas trompé dans mon attente. Au moment où l'eau vint en contact avec cet air, sa surface fut blanchie et rendue opaque par une pellicule pierreuse, qui formant une séparation entre l'air et l'eau, retardait considérablement l'ascension de l'eau ; jusqu'à ce que l'eau s'insinuant à travers les pores et les crevasses de cette croûte, l'eau s'élevait nécessairement à mesure que l'air diminuait, et rompant la croûte présentait une nouvelle surface d'eau qui, comme la première, se couvrait à l'instant d'une nouvelle croûte. Ainsi se formaient les incrustations pierreuses l'une après l'autre, jusqu'à ce que toutes les particules d'air fussent unies à l'eau. Ces différentes pellicules ramassées et séchées se réduisaient en une poudre blanche communément un peu acide au goût, mais qui lavée dans beaucoup d'eau pure était parfaitement insipide. »

Pour Priestley, le gaz nouveau qu'il venait d'obtenir n'était « autre chose que l'acide vitriolique, chargé : 1° d'autant de phlogistique qu'il lui en faut pour prendre la forme d'air ; 2° d'une grande quantité de la matière terreuse du spath. »

Il explique les phénomènes rapportés ci-dessus en supposant : « 1° que l'acide vitriolique qu'on verse sur le spath est volatilisé en partie par le moyen du phlogistique qui se trouve dans cette substance, et forme de cette manière un air acide vitriolique ; 2° qu'il y a aussi combinaison de cet air avec une portion de la partie solide terreuse du spath, laquelle demeure dans un état de dissolution, jusqu'à ce qu'on y ajoute de l'eau, qui s'unissant avec l'acide précipite la terre qu'il tenait en dissolution. »

Pour Lavoisier, l'acide fluorique ne pouvait être qu'une combinaison de l'oxygène avec un radical inconnu, et il considérait le spath fluor comme un fluate de chaux. « La nature nous offre, dit-il, l'acide fluorique tout formé dans le spath phosphorique ou fluate de chaux ; il y est combiné avec la terre calcaire, et forme un sel insoluble..... Il ne reste plus aujourd'hui qu'à déterminer quelle est la nature du radical fluorique ; mais comme il ne paraît pas qu'on soit encore parvenu à décomposer l'acide, on ne peut avoir aucun aperçu du radical. »

En 1811, Gay-Lussac et Thénard indiquèrent le moyen de préparer l'acide fluorhydrique pur. « Il ne faut, disent-ils, extraire l'acide fluorique que du fluate de chaux bien pur et surtout exempt de silice. On pile ; on tamise ce sel, et on le mêle avec environ deux fois son poids d'acide sulfurique concentré, dans une cornue de plomb, qui doit être faite de deux pièces entrant à frottement l'une dans l'autre, pour pouvoir en retirer facilement le résidu après l'opération. On place cette cornue sur un fourneau ; on en lute les jointures avec de la terre, et on en fait rendre le col dans un tube de plomb renflé vers la partie moyenne, entouré de glace et terminé par une très petite ouverture. On chauffe peu à peu, et bientôt on entend une véritable ébullition ; c'est l'acide fluorique qui passe

dans le récipient, et qui s'y condense tout entier sous la forme d'un liquide très remarquable par ses propriétés. L'opération est terminée quand, en retirant le col du récipient, et le refroidissant, on n'aperçoit pas de trace de liquide à son extrémité. »

Gay-Lussac et Thénard essayèrent de décomposer l'acide fluorique au moyen du potassium.

« On a mis du fluate de chaux pur et de l'acide sulfurique concentré dans un tube en plomb. On a fait communiquer ce tube avec un autre tube de plomb convenablement recourbé. Ce dernier tube était adapté à un petit tube de cuivre placé horizontalement, légèrement courbé dans sa partie moyenne, et refroidi par de la glace. On a chauffé ; et aussitôt qu'une certaine quantité d'acide a été condensée dans le tube de cuivre, on y a porté gros comme une noisette de métal. A peine le contact entre le potassium et l'acide a-t-il eu lieu, qu'une violente détonation s'est fait entendre, qu'une combustion vive et subite a eu lieu, et que le laboratoire, quoique grand, a été rempli de vapeurs. Rien n'était resté dans le tube, et par conséquent il nous a été impossible de savoir ce qui s'était passé ; si ces effets étaient dus à une décomposition d'acide, ou à un dégagement d'hydrogène.

« Pour le savoir, nous avons répété l'expérience, en apportant quelques modifications dans la manière de la faire. Le tube de cuivre dont il vient d'être parlé dans la première expérience, communiquait dans la seconde avec une cloche pleine d'eau, par le moyen d'un tube intermédiaire. Il ne contenait rien autre chose que du gaz azote, au moment où on y a introduit le métal ; et on ne l'a adapté au tube de plomb, d'où se dégageait l'acide fluorique, que quand cet acide commençait à en sortir. De cette manière, le métal n'a pas eu le contact de l'air ; l'acide n'a agi sur lui que peu à peu ; il n'y a point eu de vive combustion ni de détonation, il n'y a eu qu'une assez vive chaleur : de sorte qu'on a pu recueillir tous les produits de l'opération. Du gaz hydrogène en quantité remarquable était l'un des produits ; l'autre, contenu dans le tube de cuivre, était un liquide parfaitement transparent, qui n'était autre chose que du fluate acide de potasse, et qui, exposé à l'air, répandait de fortes vapeurs, et bientôt se prenait en une masse cristalline. En distillant cette masse cristalline dans une cornue de verre munie d'un récipient, on en a retiré du fluate de potasse, de l'eau et du fluate acide de silice.

« De là on doit conclure que l'acide fluorique qu'on extrait du fluate de chaux par l'acide sulfurique très concentré contient de l'eau ; qu'il forme une combinaison intime avec cette eau ; qu'il agit comme elle-même sur le potassium, et seulement avec plus de force, et qu'ainsi il n'est point décomposé par cette substance métallique ».

C'est à H. Davy que revient l'honneur d'avoir démontré que l'acide fluorhydrique ne renferme pas d'oxygène (1813); mais ainsi que l'avoue Davy, peu de temps auparavant, dans deux lettres que lui avait adressées Ampère, le savant français avait émis cette opinion que l'acide fluorhydrique pouvait être considéré comme formé par la combinaison de l'hydrogène avec un corps simple encore inconnu, en un mot, que c'était un acide non oxygéné.

« Dans le temps où je faisais ces recherches, je reçus de Paris, de M. Ampère, deux lettres contenant des arguments ingénieux et neufs, en faveur de l'analogie que présentent les composés muriatiques et fluoriques. M. Ampère me fit part de ses idées de la manière la plus obligeante. Elles étaient une conséquence des miennes sur le chlorine (chlore), et appuyées de raisonnements tirés des expériences de MM. Gay-Lussac et Thénard ». Un peu plus loin, Davy ajoute : «Dans l'hypothèse que M. Ampère a adoptée, l'acide fluorique silicé est regardé comme formé d'un principe particulier indécomposé, analogue au chlorine et à l'oxygène, uni à la base de la silice ou silicium; l'acide fluo-borique, comme composé de ce principe uni au bore ; et l'acide fluorique liquide pur, comme formé du même principe uni à l'hydrogène ». H. Davy, lorsqu'il reçut les deux lettres d'Ampère, en 1810, se montra fort éloigné de partager les vues de celui-ci sur la nature de l'acide fluorhydrique ; mais en y réfléchissant, il changea par degrés d'opinion, et finit par devenir un des plus fermes partisans de la théorie émise par Ampère.

H. Davy lut, le 8 juillet 1813 à la Société Royale de Londres un *mémoire sur la nature de l'acide fluorique*, dont nous allons donner les passages les plus importants :

« Les acides qui, d'après les expériences directes de décomposition par la chaleur, sont reconnus pour être des composés d'oxygène, de bases et d'eau, tels que les acides sulfuriques et nitrique, qui sont les plus forts, et tels que l'acide hydrophosphoreux, dégagent de l'humidité, quand on les soumet à l'action du gaz ammoniac ; ce que l'on prouve facilement en leur faisant absorber ce gaz dans des cornues de verre, et en chauffant doucement le mélange aussitôt que l'eau paraît. Frappé de cette idée, j'imaginai que si l'acide fluorique liquide était un composé d'eau, d'une base inflammable et d'oxygène, l'eau devait être produite, lorsque cet acide se combine avec l'ammoniaque. Il n'était pas possible de faire cette expérience dans des vaisseaux de verre, attendu que l'acide agit avec une grande violence sur le verre, et qu'il produit du gaz acide fluorique silicé. En conséquence, j'eus recours à un appareil de platine. Je remplis d'acide fluorique liquide pur une petite capsule de platine, que j'introduis dans un tube de même métal parfaitement adapté à un gazomètre rempli d'ammoniaque. L'extrémité du tube de platine était fermée par un bouchon de cuivre, et il y avait une communication ménagée entre l'ammoniaque et l'acide fluorique. L'ammoniaque fut graduellement absorbée en produisant de la chaleur; des fumées blanchâtres s'élevèrent parfois dans le récipient du gaz, en sorte que de temps à autre, il fut nécessaire d'intercepter la communication. J'y fis passer du gaz ammoniac, jusqu'à ce qu'il n'y eut plus d'absorption ; le tube refroidi et le bouchon retiré, j'examinai le résultat. L'intérieur contenait une masse cristalline blanche, mais sans aucune apparence de fluidité. Je plaçai à l'ouverture du tube de platine un tube de cuivre poli, refroidi à l'aide de la glace, et je chauffai doucement l'appareil jusqu'à ce que le sel commençât à se sublimer; mais je ne trouvai aucune humidité condensée dans le tube froid de cuivre.

« Cette expérience ne porte pas à croire que l'acide fluorique liquide contienne de l'eau ; et le résultat suivant n'est pas plus favorable à l'opinion qui lui

attribue une base inflammable jointe à l'oxygène. J'introduisis dans une capsule de platine, du fluate d'ammoniaque solide et parfaitement sec, avec une quantité à peu près égale de potassium, et je chauffai la capsule dans un petit tube de verre joint à l'appareil au mercure. Une violente action eut lieu ; un gaz se dégagea avec beaucoup de force, et resta quelque temps sous la forme de vapeurs. J'appliquai la chaleur jusqu'à ce que le tube fût rouge ; l'ayant laissé refroidir, j'examinai les résultats.

« Beaucoup de matière blanche, qui n'était autre que du fluate de potasse, avait été emportée, par la violence de l'action, hors de la capsule de platine, dans le tube de verre ; un peu de potassium s'était sublimé dans le tube. La capsule contenait une portion considérable de potassium et une matière saline qui avait tous les caractères du fluate de potasse. Le gaz dégagé était composé d'ammoniaque et d'hydrogène dans la proportion de deux à un ; mais cette expérience ne peut pas être regardée comme décisive, parce que je n'avais pas pris toutes les précautions nécessaires pour sécher le mercure.

« En conséquence, si l'oxygène eût existé combiné avec une base inflammable dans le fluate d'ammoniaque, il aurait dû être séparé, ou, du moins, former une nouvelle combinaison pendant l'action du potassium sur le fluate d'ammoniaque, ce qui arrive avec les sels ammoniacaux qui contiennent des acides, dont l'oxygène est un élément. Ainsi, le nitrate d'ammoniaque, sur lequel on a fait agir le potassium, donne, comme je l'ai trouvé, de l'azote et de l'ammoniaque ; et le soufre est en partie dégagé, en partie nouvellement combiné, pendant l'action du potassium mis en excès avec le sulfate d'ammoniaque.

« L'action du potassium sur le fluate d'ammoniaque est précisément semblable à celle qu'il exerce sur le muriate d'ammoniaque et dans laquelle, ainsi que je l'ai trouvé d'après des expériences multipliées, l'ammoniaque et l'hydrogène sont dégagés, l'un par rapport à l'autre, dans la proportion de deux à un, et il se forme du muriate de potasse.

« Tous les hydrates, c'est-à-dire toutes les substances qui renferment des proportions déterminées d'eau unies aux acides, aux alcalis ou aux oxydes, qui sont fluides ou susceptibles de devenir fluides par la chaleur, subissent une décomposition lorsqu'on les soumet à l'action chimique de l'électricité voltaïque, et leurs principes inflammables, soit purs, soit combinés avec une plus petite proportion d'oxygène, sont dégagés à la surface négative, dans le circuit, tandis que leur oxygène passe à la surface positive. Ainsi, l'acide sulfurique donne du soufre et de l'hydrogène à la surface négative ; l'acide hydrophosphoreux, de l'hydrogène phosphoré et du phosphore ; enfin, l'acide nitrique, du gaz nitreux ; et tous ces corps dégagent de l'oxygène à la surface positive.

« J'entrepris d'électriser l'acide fluorique liquide pur avec d'autant plus d'espoir de succès que cette expérience paraissait offrir la méthode la plus probable de constater la véritable nature de cette substance ; mais des difficultés considérables se rencontraient dans l'exécution de ce procédé. L'acide fluorique liquide détruit immédiatement le verre et toutes les substances animales et végétales ; il agit sur tous les corps qui contiennent des oxydes métalliques, et, à l'exception des métaux, du charbon de bois, du phosphore, du soufre et de certaines

combinaisons de chlorine, je ne connais pas de substances qu'il ne dissolve ou qu'il ne décompose promptement.

« J'essayai de faire des tubes de soufre, de muriate de plomb et de cuivre renfermant des fils de métal, à l'aide desquels cette substance put être électrisée ; mais mes tentatives à cet égard furent sans succès. Je parvins néanmoins à percer un morceau d'argent corné, de manière à pouvoir souder dans l'intérieur un fil de platine, au moyen d'une lampe à esprit de vin ; puis, le renversant dans une capsule de platine remplie d'acide fluorique liquide, je trouvai le moyen de soumettre le fluide à l'action de l'électricité, de manière à pouvoir recueillir, dans des expériences successives, le fluide élastique qui se produirait. En opérant de cette manière, avec un très faible appareil voltaïque, et en le tenant froid au moyen d'un mélange frigorifique, je m'assurai que le fil de platine, au pôle positif, était promptement corrodé et qu'il se couvrait d'une poussière couleur de chocolat. La matière gazeuse fut séparée au pôle négatif. Jamais je ne pus l'obtenir en quantité suffisante pour l'analyser avec exactitude, mais elle s'enflammait comme l'hydrogène. Aucune autre matière inflammable ne fut produite lorsque l'acide était pur.

« Dans la circonstance où l'acide avait été condensé dans un tube de plomb, dont la soudure renfermait de l'étain, il se sépara à la surface négative une grande quantité de poussière d'une couleur foncée et qui paraissait être un mélange d'étain et de sous-fluate. Chauffée dans l'air, la poussière brûla, et, traitée par la potasse et l'acide sulfurique, elle donna des vapeurs fluoriques.

« J'essayai d'électriser l'acide fluorique liquide en appliquant la plombagine à la surface négative, mais cette substance fut promptement détruite ; un sous-fluate de fer se déposa sur la surface négative, et le liquide devint trouble et noir. Lorsqu'un morceau de charbon attaché à un fil de platine eut été rendu positif, les effets furent semblables à ceux produits par un fil de platine seul ; en effet, l'acide pénétra promptement à travers les pores du charbon, et le platine devint, en conséquence, un point de contact avec le fluide.

« J'appliquai les grandes batteries de Volta, de l'Institut Royal, à l'acide fluorique liquide, de manière à en tirer des étincelles. Dans cette circonstance, le gaz paraissait être produit aux surfaces positive et négative ; mais il est probable que c'était seulement l'acide indécomposé devenu gazeux qui s'était dégagé à la surface positive ; car, pendant l'opération, le fluide devint très chaud et diminua promptement. L'atmosphère environnante était tellement remplie de vapeurs d'acide fluorique qu'il fut extrêmement difficile d'examiner les résultats de ces expériences. L'action dangereuse de ces fumées a été décrite par MM. Gay-Lussac et Thénard. J'ai beaucoup souffert de leurs effets dans le cours de ces recherches.

« Les phénomènes de l'application de l'électricité voltaïque à l'acide fluorique ne prouvent point d'une manière évidente qu'il contienne une substance combustible particulière unie à l'oxygène, et la manière la plus simple de les expliquer c'est de supposer l'acide fluorique, ainsi que l'acide muriatique, composé d'hydrogène et d'une substance jusqu'ici inconnue, sous une forme distincte, possédant, comme l'oxygène et le chlorine, l'énergie électrique négative, par

conséquent portée à la surface positive et fortement attirée par les substances métalliques. »

M. Moissan est parvenu tout dernièrement à isoler le fluor ; il a exposé dans une conférence très intéressante l'historique de cette découverte. Nous ne saurions mieux faire que de la reproduire en entier.

« Je terminais la conférence que j'ai eu l'honneur de vous faire l'année dernière, en vous disant que je serais heureux si mes recherches sur les fluorures de phosphore et sur le fluorure d'arsenic pouvaient conduire à l'isolement du fluor. En répondant aujourd'hui au désir du bureau de la société chimique, je viens dans cette nouvelle conférence vous entretenir du fluor, de ses propriétés et de sa préparation.

« On connaissait depuis longtemps la fluorine qui se rencontre dans la nature en gros cristaux cubiques, parfois colorés en vert ou en violet comme ceux que je vous présente ; parfois aussi tout à fait incolores, tel que ce bel échantillon qui provient des Pyrénées.

« Cette fluorine est un composé binaire formé d'un métal, le calcium, uni à un autre corps simple qu'il avait été impossible de préparer jusqu'ici et auquel on a donné le nom de fluor.

« La fluorine a été comparée bien souvent au chlorure de calcium, et en effet, entre les fluorures et les chlorures il y a de grandes et profondes analogies : le chlorure et le fluorure de potassium cristallisent tous les deux dans le système cubique : les propriétés principales des chlorures sont semblables à celles des fluorures : ils fournissent le plus souvent des réactions parallèles ; traitées par l'acide sulfurique, nous verrons tout à l'heure qu'ils produisent les uns et les autres des acides hydrogénés très solubles dans l'eau et donnant à l'air d'abondantes fumées.

« Outre la fluorine, on trouve encore dans la nature d'autres composés renfermant du fluor. On connaît une combinaison complexe de phosphate de chaux et de fluorure de calcium ayant pour formule

$$3\,(3\,Ca\,O,\,Ph\,O^5) + Ca\,Fl$$

à laquelle on a donné le nom d'apatite.

« Ce minerai, qui se présente parfois en très jolis cristaux, a pu être obtenu synthétiquement dans nos laboratoires. Nous pouvons combiner le phosphate de chaux au fluorure de calcium, et recueillir ensuite des cristaux d'apatite identiques aux cristaux naturels. Mais vous savez que Henri Sainte-Claire Deville a pu préparer une apatite chlorée de formule :

$$3\,(3\,Ca\,O,\,Ph\,O^5)\,Ca\,Cl.$$

« Ce nouveau composé se présente en cristaux identiques à ceux de l'apatite fluorée. Les propriétés de ces deux phosphates chlorés et fluorés sont similaires. On est donc en droit de dire que, dans ces combinaisons, le chlore peut remplacer le fluor, peut s'y substituer. C'est là une analogie remarquable, un lien qui réunit le chlore bien étudié, bien connu, à ce corps simple non isolé, le fluor.

« Ai-je besoin de vous citer de nouveaux exemples de substitution ? Ils ne nous manqueront pas.

« La wagnérite fluorée naturelle a pour formule

$$3\,Mg\,O,\,Ph\,O^5,\,Mg\,Fl\,;$$

On peut préparer le composé

$$3\,Mg\,O,\,Ph\,O^5,\,Mg\,Cl.$$

« Enfin Henri Sainte-Claire Deville et Caron ont obtenu un produit similaire offrant la même forme cristalline, dans lequel la chaux remplace la magnésie :

$$3\,Ca\,O,\,Ph\,O^5,\,Ca\,Cl.$$

« Poursuivons cette étude des analogies du chlore et du fluor. Traitons du sel marin, du chlorure de sodium, par de l'acide sulfurique, vous savez qu'il se produit aussitôt un abondant dégagement d'acide chlorhydrique gazeux

$$Na\,Cl + S\,O^3.H\,O = Na\,O.\,S\,O^3 + H\,Cl.$$

« Faisons de même pour le fluorure de sodium. Ajoutons dans un vase de plomb, comme celui-ci, de l'acide sulfurique à un fluorure alcalin. Vous voyez des fumées intenses se produire.

« Dans l'un et l'autre cas, nous aurons dégagé un corps gazeux, à une température de vingt et quelques degrés, fumant abondamment à l'air, incolore, possédant les caractères d'un acide énergique, s'unissant à l'état anhydre avec l'ammoniaque, très soluble dans l'eau, et s'y combinant avec une grande élévation de température.

« Si nous donnons au fluorure de sodium, au composé binaire du fluor et du sodium la formule $Na\,Fl$, celle du corps acide produit par l'action de l'acide sulfurique ne peut être que $H\,Fl$. L'équation de cette réaction est alors, en tous points, identique à celle que je viens d'écrire sur le tableau ; elle se traduit par les symboles :

$$Na\,Fl + S\,O^3.H\,O = Na\,O.S\,O^3 + H\,Fl.$$

« Le corps gazeux acide produit dans cette réaction est donc une combinaison de fluor et d'hydrogène, un corps analogue à l'acide chlorhydrique, auquel nous donnerons le nom d'acide fluorhydrique.

« Mais, dans les sciences naturelles, l'analogie ne suffit pas ; la méthode scientifique ne peut admettre que ce qui est rigoureusement démontré. Il fallait donc tout d'abord prouver que l'acide fluorhydrique était un acide hydrogéné. Et ceci va nous reporter au commencement du siècle. Vous savez combien fut grande l'influence de Lavoisier sur l'essor de la chimie, en tant que science véritable. Vous savez comment ce grand esprit, par l'introduction de la balance, fournit à la science que nous étudions une rigueur mathématique. Frappé du rôle important de l'oxygène dans la combustion, il crut que cet élément était indispensable à la formation des acides. Pour Lavoisier, tout acide était un corps oxygéné ; l'acide chlorhydrique fut donc, d'après les théories de Lavoisier, considéré comme renfermant de l'oxygène, et il en fut de même par analogie pour l'acide fluorhydrique.

« C'est à Davy que revient l'honneur d'avoir démontré que l'acide fluorhydrique ne renfermait pas d'oxygène. Mais permettez-moi avant d'arriver aux belles recherches de Davy, de vous rappelez l'historique de la découverte de l'acide fluorhydrique. Nous ne nous arrêterons pas aux recherches de Margraff sur ce sujet, publiées en 1768, mais nous n'oublierons pas que ce fut Schéele qui caractérisa l'acide fluorhydrique en 1771, sans arriver toutefois à l'obtenir à l'état de pureté. En 1809, Gay-Lussac et Thénard reprirent l'étude de cette préparation et arrivèrent à produire un acide assez pur, très concentré, mais qui était encore loin d'être anhydre. L'action de l'acide fluorydrique sur la silice et les silicates fut alors parfaitement élucidée.

« Reportons-nous maintenant vers l'année 1813, époque où Davy reprend l'étude de l'acide fluorhydrique. Peu de temps auparavant, Ampère, dans deux lettres, adressées à Humphry Davy, avait émis cette opinion que l'acide fluorhydrique pouvait être considéré comme formé par la combinaison de l'hydrogène avec un corps simple encore inconnu, le fluor, en un mot que c'était un acide non oxygéné.

« Davy, qui partageait cette idée, chercha donc tout d'abord à démontrer que l'acide fluorhydrique ne renferme pas d'oxygène. Pour cela, il neutralise l'acide fluorhydrique par de l'ammoniaque pure ; il obtient ainsi du fluorhydrate d'ammoniaque, et, en chauffant fortement ce sel dans un appareil en platine, il ne recueille dans la partie froide que le fluorhydrate d'ammoniaque sublimé sans aucune trace d'eau.

« Répétons la même expérience, mais avec un acide oxygéné ; prenons de l'acide sulfurique que nous neutralisons par de l'ammoniaque, nous obtenons ainsi du sulfate d'ammoniaque. Si nous chauffons alors ce sel dans le même appareil en platine, il fond vers 140°, puis vers 180° il se décompose en ammoniaque et en bisulfate ; enfin ce dernier sel se transforme par une nouvelle élévation de température en bisulfite d'ammoniaque volatif, en azote et en eau.

« Ainsi, en chauffant fortement le sulfate d'ammoniaque, il y a eu formation d'eau. Et dans cette expérience de Davy, lorsqu'on se trouve en présence d'un acide oxygéné, la quantité d'eau recueillie est assez grande pour être admise d'une façon indiscutable. Le fluorhydrate d'ammoniaque, de même que le chlorhydrate, ne fournissant pas d'eau par décomposition, on était donc conduit à dire que l'acide fluorhydrique ne renfermait pas d'oxygène et qu'il était analogue à l'acide chlorhydrique. Or on sait par démonstration expérimentale que l'acide chlorhydrique est formé de chlore et d'hydrogène, il est donc logique de penser que l'acide fluorhydrique est produit par la combinaison de l'hydrogène avec le fluor.

« Cette expérience importante, faite par des mains exercées, ne parvint pas cependant à faire admettre d'une façon générale l'existence des hydracides.

« Les idées de Lavoisier sur le rôle de l'oxygène dans la formation des acides, idées qui avaient été très combattues au début, étaient alors si bien admises que beaucoup d'esprits se refusaient à croire à l'existence d'acides hydrogénés. Ce ne fut qu'après les recherches mémorables de Gay-Lussac sur le cyanogène et sur l'acide cyanhydrique, qu'il fut démontré d'une façon indiscutable qu'il pouvait exister des acides énergiques ne renfermant pas trace d'oxygène.

« D'ailleurs quand nous avons à comparer les combinaisons acides formées par le chlore, par exemple, ou le soufre, avec l'hydrogène, nous avons là deux types de composés tout à fait différents.

« Prenons un volume de chlore et un volume d'hydrogène ; sous l'action de la lumière ou d'une étincelle d'induction, ils s'uniront pour former deux volumes de gaz acide chlorhydrique, composé ayant toutes les propriétés d'un acide très énergique.

« Si nous combinons deux volumes d'hydrogène à un volume de vapeur de soufre, nous obtiendrons deux volumes de gaz hydrogène sulfuré, possédant encore une réaction acide, il est vrai, mais incomparablement plus faible que celle de l'acide chlorhydrique.

« Il est bien évident que par ses réactions énergiques, par le dégagement de chaleur qu'il produit au contact de l'eau et des bases, l'acide fluorhydrique doit être comparé à l'acide chlorhydrique, et non pas à l'acide sulfhydrique. Il se rapproche absolument de cet acide chlorhydrique formé d'un volume de chlore et d'un volume d'hydrogène unis sans condensation.

« Permettez-moi maintenant de vous rappeler une expérience beaucoup plus récente due à Gore. Ce chimiste anglais a chauffé du fluorure d'argent dans une atmosphère d'hydrogène. Il a vu dans ces conditions le volume gazeux doubler ; il semble donc bien que l'acide fluorhydrique soit formé d'un volume d'hydrogène uni à un volume de ce corps simple non encore isolé, le fluor. De plus, c'est bien ce même corps simple qui a quitté le fluorure d'argent pour s'unir à l'hydrogène et produire l'acide fluorhydrique.

« Ainsi, sans préparer ce fluor, sans pouvoir le séparer des corps avec lesquels il est uni, la chimie était parvenue à étudier et à analyser un grand nombre de ses combinaisons. Le corps n'était pas isolé, et cependant sa place était marquée dans nos classifications. Et c'est là ce qui nous démontre bien l'utilité d'une théorie scientifique ; théorie qui sera regardée comme vraie pendant un certain temps, qui coordonnera les faits et permettera à l'esprit de nouvelles hypothèses, causes premières d'expériences, qui peu à peu détruiront cette même théorie, pour la remplacer par une autre plus en harmonie avec les progrès de la science.

« Et pour bien vous démontrer d'ailleurs combien ces prévisions étaient fondées, il me suffira de vous rappeler ce que disait M. Schützenberger en 1880 dans son important traité de chimie générale : « Au point de vue chimique, il est certain que le fluor est l'élément le plus actif » (t. Ier, p. 351) ; et ailleurs M. Schützenberger ajoute : « Bien que le fluor n'ait pas encore été isolé, on peut admettre qu'il s'unirait directement à l'hydrogène si les deux corps se trouvaient en présence à l'état de liberté ; en effet, la difficulté que l'on rencontre dans la préparation du fluor dérive précisémeent de l'énergie avec laquelle il s'unit à tous les corps simples et agit sur des composés binaires, tels que l'eau, pour s'emparer de l'hydrogène ou de l'élément électropositif » (t. II, p. 6). C'est ainsi que certaines propriétés du fluor étaient prévues avant même que son isolement ait été possible.

« Voyons maintenant quels ont été les essais tentés, non seulement sur cet

acide fluorhydrique, mais encore sur les fluorures, pour arriver à isoler le fluor

« Je vous parlais tout à l'heure des expériences de Davy, dans lesquelles il a démontré notamment que l'acide fluorhydrique ne renfermait pas d'oxygène. Outre ces expériences, Davy en a fait un grand nombre d'autres que je rappellerai en les résumant.

« On peut, d'une façon générale, diviser les recherches entreprises sur le fluor en deux grandes classes :

« 1° Expériences faites par voie électrolytique s'adressant soit à l'acide, soit aux fluorures.

« 2° Expériences faites par voie sèche.

« Dès le début de ces recherches, il était à prévoir que le fluor décomposerait l'eau quand on pourrait l'isoler ; par conséquent, toutes les tentatives qui ont été faites par la voie humide depuis les premiers travaux de Davy le furent sans aucune espèce de chance de succès.

« Humphry Davy a fait beaucoup d'expériences électrolytiques, et, ces expériences, il les a exécutées dans des appareils en platine ou en chlorure d'argent fondu, et au moyen de la puissante pile de la Société royale.

« Il a reconnu que l'acide fluorhydrique se décomposait tant qu'il contenait de l'eau, et qu'ensuite le courant semblait passer avec beaucoup plus de difficulté. Il a essayé aussi de faire jaillir des étincelles dans l'acide concentré, et il a pu, dans quelques essais, obtenir par cette méthode une petite quantité de gaz. Mais l'acide, bien que refroidi, ne tardait pas à se réduire en vapeurs ; le laboratoire devenait rapidement inhabitable. Davy fut même très malade pour s'être exposé à respirer les vapeurs d'acide fluorhydrique, et il conseille aux chimistes de prendre de grandes précautions pour éviter l'action de cet acide sur la peau et sur les bronches. Vous savez que Gay-Lussac et Thénard avaient eu également beaucoup à souffrir de ces mêmes vapeurs acides.

« Les autres expériences de Davy (je ne puis les citer toutes) ont été faites surtout en faisant réagir le chlore sur les fluorures. Elles présentaient des difficultés très grandes, car on ignorait à cette époque l'existence des fluorhydrates de fluorures, et l'on ne savait point préparer un certain nombre de fluorures anhydres.

« Ces recherches de Davy sont, comme on pouvait s'y attendre, de la plus haute importance, et une propriété remarquable du fluor a été mise en évidence par ce savant : dans les recherches où il avait été possible de produire une petite quantité de ce radical des fluorures, le platine ou l'or des vases dans lesquels se faisait la réduction était profondément attaqué. Il s'était formé dans ce cas des fluorures d'or ou de platine.

« Davy a varié beaucoup les conditions de ses expériences. Il a répété l'action du chlore sur un fluorure métallique dans des vases de soufre, de charbon, d'or, de platine, etc., il n'est jamais arrivé à un résultat satisfaisant. Il est conduit ainsi à penser que le fluor possédera sans doute une activité chimique beaucoup plus grande que celle des composés connus.

« Et en terminant son mémoire, Humphry Davy indique que ces expériences pourraient peut-être réussir si elles étaient exécutées dans des vases en fluorine.

Nous allons voir que cette idée a été reprise par différents expérimentateurs. La lecture du travail de Davy vous intéresse, vous captive au plus haut point. Je ne puis mieux comparer ce beau mémoire qu'à ces tableaux de maître, auxquels le temps ajoute un nouveau charme.

« C'est justement en opérant dans des appareils en fluorure de calcium que les frères Knox essayèrent de décomposer le fluorure d'argent par le chlore. La principale objection à faire à leurs expériences repose sur ce fait que le fluorure d'argent employé n'était pas sec. Il est en effet très difficile de déshydrater complètement les fluorures de mercure et d'argent. De plus, nous verrons par les recherches de M. Frémy que l'action du chlore sur les fluorures tend plutôt à former des produits d'addition, des fluochlorures, qu'à chasser le fluor et à le mettre en liberté.

« En 1848, Louyet, en opérant aussi dans des appareils en fluorine, étudia une réaction analogue : il fit réagir le chlore sur le fluorure de mercure. Les objections que l'on peut faire aux recherches des frères Knox s'appliquent aussi aux travaux de Louyet. M. Frémy a démontré que le fluorure de mercure préparé par le procédé de Louyet renfermait encore une notable quantité d'eau. Aussi les résultats obtenus étaient assez variables. Le gaz recueilli était un mélange d'air, de chlore et d'acide fluorhydrique dont les propriétés se modifiaient suivant la durée de la préparation.

« Les frères Knox se plaignirent aussi beaucoup de l'action de l'acide fluorhydrique sur les voies respiratoires, et, à la suite de leurs travaux, l'un d'eux rapporte qu'il a passé trois années à Gênes et en est revenu encore très souffrant. Quand à Louyet, entraîné par ses recherches, il ne prit pas assez de précautions pour éviter l'action irritante des vapeurs d'acide fluorhydrique, et il paya de sa vie son dévouement à la science.

« Ces recherches de Louyet amenèrent M. Frémy à reprendre, vers 1850, cette question de l'isolement du fluor. M. Frémy étudia d'abord avec méthode les fluorures métalliques, il démontra l'existence de nombreux fluorhydrates de fluorures, indiqua leurs propriétés et leur composition. Puis il fit réagir un grand nombre de corps gazeux sur ces différents fluorures ; l'action du chlore, de l'oxygène fut étudiée avec soin. Enfin toute son attention fut attirée sur l'électrolyse des fluorures métalliques.

« La plupart de ces expériences étaient faites dans des vases de platine, à des températures parfois très élevées. Lorsque, après cette étude générale des fluorures, M. Frémy reprit l'action du chlore sur les fluorures de plomb, d'antimoine, de mercure et d'argent, il montra nettement la presque impossibilité d'obtenir à cette époque ces fluorures absolument secs. Aussi l'on comprend que, dans ces recherches électrolytiques, ce savant se soit adressé surtout au fluorure de calcium.

« Ayant vu combien les fluorures retiennent l'eau avec avidité, il revient toujours à cette fluorine, qu'on trouve parfois dans la nature dans un grand état de pureté et absolument anhydre. C'est ce fluorure de calcium maintenu liquide, grâce à une haute température, qu'il va électrolyser dans un vase de platine.

« Dans ces conditions le métal calcium se porte au pôle négatif, et l'on voit,

autour de la tige de platine qui constitue l'électrode négative et qui se ronge avec rapidité, un bouillonnement indiquant la mise en liberté d'un nouveau corps gazeux.

« Certainement, dans ces expériences, du fluor a été isolé ; mais, représentez-vous cette électrolyse faite à la température du rouge vif. Combien l'expérience devient difficile dans ces conditions ; comment recueillir le gaz, comment en constater les propriétés ? Ce corps gazeux déplace l'iode des iodures ; mais aussitôt que l'on tente quelques essais, le métal alcalin, mis en liberté, perce la paroi de platine ; tout est à recommencer, l'appareil est mis hors d'usage.

« Loin de se décourager par les insuccès, M. Frémy apporte, au contraire, dans ces recherches, une persévérance incroyable. Il varie ses expériences, modifie ses appareils, et les difficultés ne font que l'encourager à poursuivre son étude.

« Deux faits importants se dégagent tout d'abord de ses travaux : l'un, qui est entré immédiatement dans le domaine de la science ; l'autre, qui semble avoir frappé beaucoup moins les esprits.

« Le premier, c'est la préparation de l'acide fluorhydrique anhydre, de l'acide fluorhydrique pur. Jusqu'aux recherches de M. Frémy, on avait ignoré l'existence de l'acide fluorhydrique vraiment privé d'eau. Ayant préparé et analysé le fluorhydrate de fluorure de potassium, M. Frémy s'en sert aussitôt pour obtenir l'acide fluorhydrique pur et anhydre.

« Il prépare ainsi un corps gazeux à la température ordinaire, qui se condense dans un mélange réfrigérant en un liquide incolore très avide d'eau. Voilà donc une réaction d'une grande importance : préparation de l'acide fluorhydrique pur.

« Le second fait, qui a pasé je dirai presque inaperçu, et qui m'a vivement intéressé, surtout à la fin de mes recherches, c'est que le fluor a la plus grande tendance à s'unir à presque tous les composés par voie d'addition.

« En un mot, le fluor forme avec facilité des composés ternaires et quaternaires. Faisons réagir le chlore sur un fluorure ; au lieu d'isoler le fluor, nous préparerons un fluochlorure. Employons l'oxygène, nous ferons un oxyfluorure. Cette propriété nous explique l'insuccès des essais de Louyet, des frères Knox et d'autres opérateurs. Même en agissant sur des fluorures secs, dans une atmosphère de chlore, de brome ou d'iode, nous aurons plutôt des composés ternaires que du fluor libre. Ce fait a été nettement mis en évidence par M. Frémy. Et le mémoire de ce savant comportait un si grand nombre d'expériences, qu'il semble avoir découragé les chimistes, arrêté l'essor de nouvelles tentatives. Depuis 1856, date de la publication du mémoire de M. Frémy, les recherches sur l'acide fluorhydrique et sur l'isolement du fluor sont peu nombreuses. La question paraît subir un temps d'arrêt. Cependant, en 1869, un chimiste anglais, Gore, reprend avec méthode l'étude de l'acide fluorhydrique anhydre préparé par la méthode de M. Frémy ; il détermine son point d'ébullition, sa tension de vapeur aux différentes températures, enfin ses principales propriétés. Son mémoire est d'une exactitude remarquable. Des nombreuses recherches de Gore,

nous ne retiendrons pour le moment que les suivantes, sur lesquelles je veux appeler votre attention.

« Ce savant électrolyse dans un appareil spécial de l'acide fluorhydrique anhydre contenant une petite quantité de fluorure de platine, de telle sorte qu'il puisse recueillir les gaz produits à chaque électrode ; il voit au pôle négatif se dégager de l'hydrogène en abondance, tandis que la tige qui terminait le pôle positif était rongée avec rapidité. Ce phénomène était identique à celui obtenu par M. Frémy dans l'électrolyse du fluorure de calcium. Gore vérifie ensuite cette observation de Faraday, que l'acide fluorhydrique contenant de l'eau laisse passer le courant, mais que l'acide fluorhydrique absolument pur, bien anhydre, n'est nullement conducteur. Dans une de ses expériences, Gore essaye d'électrolyser de l'acide fluorhydrique qui, par suite d'une impureté, était bon conducteur, et, voulant éviter l'usure de l'électrode de platine, il y substitue une baguette de charbon. Ce charbon, il le prépare avec soin en chauffant dans un courant d'hydrogène un bois dense, qui lui fournit une tige sonore, bonne conductrice de l'électricité. Une fois l'appareil monté, il commence l'expérience ; aussitôt une violente explosion se produit ; les morceaux de charbon sont brisés et projetés aux extrémités du laboratoire. Gore répète l'expérience plusieurs fois ; le résultat est toujours le même. Nous pouvons aujourd'hui donner l'explication de ce phénomène.

« Le charbon qu'il préparait ainsi par distillation d'un bois très dur était rempli d'hydrogène. Vous savez tous combien les gaz se condensent avec facilité dans le charbon ; les belles expériences de M. Melsens l'ont établi d'une façon très nette.

« Lorsque l'on électrolysait ensuite de l'acide fluorhydrique conducteur, en plaçant au pôle positif un semblable charbon, il se dégageait du fluor qui s'unit à l'hydrogène, comme nous le verrons plus loin, en produisant une violente détonation. Dans cette expérience de Gore, une petite quantité de fluor avait été mise en liberté, et c'est à sa combinaison avec l'hydrogène occlus dans le charbon que l'explosion était due.

« Dans ses dernières années, M. de Laurencel avait songé à faire réagir à nouveau le chlore sur le fluorure de mercure. Il voulait non seulement reprendre l'expérience de Louyet, mais la répéter dans un appareil de fluorine tel qu'il fût possible de faire réagir le chlore sur une très grande surface de fluorure de mercure. M. de Laurencel se rendit dans les Pyrénées, choisit lui-même des échantillons de fluorine d'une grande pureté et fit faire l'appareil que vous avez sous les yeux. On se figure difficilement ce qu'un semblable travail présente de délicat ; pour vous le faire comprendre, je n'aurai qu'à vous dire que l'appareil terminé est revenu à une trentaine de mille francs. Il se compose, comme vous le voyez par ce dessin, d'une chambre à réaction portant sur une grille en fluorine de nombreux fragments de fluorure de mercure.

« Le chlore arrive par un tube en fluorine, et les gaz recueillis, conduits par des tubes de même substance, se rendent dans ce bloc de fluorure de calcium incolore où des parties amincies doivent permettre de voir la couleur du gaz obtenu. Malheureusement M. de Laurencel ne put effectuer son expérience ; la mort

vint interrompre ses recherches, et je dois ce bel appareil à l'obligeance de M. le docteur Bouchard qui a bien voulu me le prêter pour tenter l'expérience que son ami n'a pas eu le temps de faire. Il est probable que nous obtiendrons dans cette réaction non pas un déplacement du fluor par le chlore, mais bien, comme je vous le disais précédemment, un produit d'addition, un fluochlorure de mercure. Quoi qu'il en soit, l'expérience mérite d'être reprise et exécutée avec soin.

« Enfin, pour terminer cet historique déjà bien long, je vous rappellerai les recherches si intéressantes de M. Guntz sur la chaleur de neutralisation de l'acide fluorhydrique en présence des bases et sur la chaleur de formation du fluorure de silicium.

« Et maintenant j'arrive aux expériences nouvelles dont j'ai à vous entretenir.

« Je suis parti dans ces recherches d'une idée préconçue. Si l'on suppose pour un instant que le chlore n'ait pas encore été isolé, bien que nous sachions préparer les chlorures métalliques, l'acide chlorhydrique, les chlorures de phosphore et d'autres composés similaires, il est de toute évidence que l'on augmentera les chances que l'on peut avoir d'isoler cet élément en s'adressant aux composés que le chlore peut former avec les métalloïdes.

« Il me semble que l'on obtiendrait plutôt du chlore, en essayant de décomposer le pentachlorure de phosphore ou l'acide chlorhydrique qu'en s'adressant à l'électrolyse du chlorure de calcium ou d'un chlorure alcalin.

« Ne doit-il pas en être de même pour le fluor ?

« Enfin le fluor étant, d'après les recherches antérieures et particulièrement celles de Davy et de M. Frémy, un corps doué d'affinités énergiques, on devait, pour pouvoir recueillir cet élément, opérer à des températures aussi basses que possible.

« Telles sont les considérations générales qui nous ont amené à reprendre d'une façon systématique l'étude des combinaisons formées par le fluor et les métalloïdes.

« Je me suis adressé tout d'abord au fluorure de silicium, et j'ai été frappé, dès ces premières recherches, de la grande stabilité de ce composé. Sauf les métaux alcalins qui, au rouge sombre, le dédoublent avec facilité, peu de corps agissent sur le fluorure de silicium. Il est facile de se rendre compte de cette propriété, si l'on remarque que sa formation est accompagnée d'un très grand dégagement de chaleur. M. Berthelot a démontré depuis longtemps que les corps composés sont d'autant plus stables qu'ils dégagent plus de chaleur au moment de leur production.

« J'estimais donc, à tort ou à raison, avant même d'avoir isolé le fluor, que, si l'on parvenait jamais à préparer ce corps simple, il devrait se combiner avec incandescence au silicium cristallisé. Et chaque fois que, dans ces longues recherches, j'espérais avoir mis du fluor en liberté, je ne manquais pas d'essayer cette réaction ; on verra plus loin qu'elle m'a parfaitement réussi.

« Après ces premières expériences sur le fluorure de silicium, j'ai entrepris des recherches sur les composé du fluor et du phosphore.

« Je vous ai exposé l'année dernière ces travaux, et, après avoir étudié le tri-

fluorure de phosphore Ph Fl^3 et le pentafluorure Ph Fl^5, j'ai porté toute mon attention sur les réactions qui permettaient d'espérer un dédoublement. J'ai fait cette expérience, à laquelle avait songé Humphry Davy, de faire brûler le trifluorure de phosphore dans l'oxygène, et je me suis aperçu qu'il n'y avait pas eu de formation d'acide phosphorique et de mise en liberté du fluor, comme l'espérait le savant anglais, mais que le trifluorure et l'oxygène s'étaient unis pour donner un corps gazeux, l'oxyfluorure de phosphore :

$$PhFl^3 + O^2 = PhFl^3O^2.$$

« N'était ce pas là un nouvel exemple de cette facilité que possède le fluor de fournir des produits d'addition ?

« J'ai tenté alors, mais inutilement, l'action de l'étincelle d'induction sur le trifluorure de phosphore. Cependant le pentafluorure de phosphore découvert par M. Thorpe a pu être dédoublé par de très fortes étincelles en trifluorure et fluor :

$$PhFl^5 = PhFl^3 + Fl^2.$$

« Cette experience était faite dans une éprouvette de verre, sur la cuve à mercure ; vous pensez bien qu'immédiatement il se produisait du fluorure de silicium. On ne pouvait pas espérer dans ces conditions conserver le fluor, même noyé dans un excès de pentafluorure. J'ai alors songé à une autre réaction.

« On savait, depuis les recherches de M. Frémy, que le fluorure de platine produit dans l'électrolyse des fluorures alcalins se décomposait sous l'influence d'une température élevée. Ayant constaté que les fluorures de phosphore sont facilement absorbés à chaud par la mousse de platine, avec production finale de phosphure de platine, nous avions pensé que ce procédé de préparation du fluorure de platine permettrait d'isoler le fluor. En chauffant peu d'abord, l'absorption du fluorure de phosphore, par exemple, donnerait un mélange de phosphure et de fluorure de platine, et, la quantité de ce dernier étant assez grande, une élévation de température pourrait en dégager le fluor. Ces expériences et d'autres analogues ont été tentées dans les conditions les plus propres à en assurer le succès : elles ont fourni des résultats intéressants, mais qui n'avaient pas une netteté suffisante pour résoudre la question de l'isolement du fluor.

« En même temps que se poursuivaient les études précédentes, je préparais le trifluorure d'arsenic qui avait été obtenu par Dumas dans un grand état de pureté ; je déterminais ses constantes physiques, ainsi que quelques propriétés nouvelles, et j'apportais tous mes soins à étudier l'action du courant électrique sur ce composé.

« Le fluorure d'arsenic, corps liquide à la température ordinaire, composé binaire formé d'un corps solide, l'arsenic, et d'un corps gazeux, le fluor, semblaient se prêter dans d'excellentes conditions à des expériences d'électrolyse.

« J'ai dû, à quatre reprises différentes, interrompre ces recherches sur le fluorure d'arsenic, dont le maniement est plus dangereux que celui de l'acide fluorhydrique anhydre et dont les propriétés toxiques m'avaient mis dans l'impossibilité de continuer ces expériences.

« Je suis arrivé cependant à électrolyser ce composé en employant le courant produit par 90 éléments Bunsen. Dans ces conditions, le courant passe d'une façon continue ; l'arsenic se dépose à l'état pulvérulent au pôle négatif, et l'on voit se former sur l'électrode positive des bulles gazeuses qui montent dans le liquide, mais sont absorbées presque aussitôt. Le fluor mis en liberté est repris de suite par le trifluorure d'arsenic $AsFl^3$ qui passe à l'état de pentafluorure $AsFl^5$. Cette expérience, poursuivie pendant longtemps, ne m'a pas donné le fluor ; mais elle m'a fourni de précieux renseignements sur l'électrolyse des composés fluorés liquides, et elle m'a conduit à la décomposition de l'acide fluorhydrique anhydre.

« Pour arriver à l'électrolyse de l'acide fluorhydrique, j'avais fait faire un petit appareil que vous avez sous les yeux et qui est formé d'un tube en U en platine portant sur chaque branche un tube abducteur placé au-dessus du niveau du liquide.

« Les deux ouvertures de ce tube en U devaient être fermées par des bouchons de liège imbibés au préalable de paraffine, ainsi que nous l'avions fait dans toutes nos expériences sur l'électrolyse du florure d'arsenic.

« Un fil de platine traversait chaque bouchon et était mis en communication avec une pile de cinquante éléments Bunsen.

« Nous avons préparé tout d'abord de l'acide fluorhydrique pur et anhydre et nous avons vu que ce liquide, ainsi que l'avait indiqué Faraday et ensuite Gore, ne conduisait nullement le courant.

« L'expérience a été variée de bien des façons, le résultat est toujours le même. Avec le courant fourni par 90 éléments Bunsen, la décomposition ne se produit que lorsqu'on s'adresse à un acide hydraté, et cette décomposition s'arrête aussitôt que toute l'eau a été séparée en hydrogène et oxygène. Il semblait donc impossible d'obtenir, par ce procédé, le dédoublement de l'acide fluorhydrique en ses éléments : hydrogène et fluor.

« Je me suis souvenu, à ce moment, que dans les études précédentes sur le fluorure d'arsenic, j'avais essayé de rendre ce liquide bon conducteur en l'additionnant d'une petite quantité de fluorure de manganèse ou de fluorhydrate de fluorure de potassium. Ce procédé fut appliqué à l'acide fluorhydrique, et c'est alors qu'après trois années de recherches, j'arrivai à la première expérience importante sur l'isolement du fluor.

« L'acide fluorhydrique contenant du fluorhydrate de fluorure de potassium se décompose sous l'action du courant, et, dans l'appareil que vous avez sous les yeux, on peut obtenir, au pôle négatif, un dégagement régulier de gaz hydrogène. Qu'obtient-on au pôle positif ? Rien. Une légère augmentation de pression, voilà tout. Seulement, en démontant l'appareil, on remarque que le bouchon de liège du pôle positif a été brûlé, carbonisé, sur une profondeur d'un centimètre. Le bouchon de liège paraffiné du pôle négatif n'a pas été altéré. Il s'est donc dégagé au pôle positif un corps agissant sur le liège avec une activité toute différente de celle de l'acide fluorhydrique. Je dois ajouter qu'afin de diminuer la tension de vapeur de l'acide fluorhydrique, nous avons refroidi ce liquide dans nos expériences au moyen de chlorure de méthyle qui, par une rapide évaporation, produit un froid de — 50°.

« Il a fallu, vous le comprenez bien, modifier l'appareil et particulièrement la fermeture du tube en U. Les bouchons en fluorine à frottement doux ne m'ont pas donné de bons résultats. La gomme laque ou la gutta-percha dont on les entourait était rapidement perforée par le corps produit au pôle positif. On dut alors recourir à une fermeture gazeuse, au moyen de pas de vis en platine, et voici, après bien des tâtonnements, comment l'expérience fut enfin disposée.

« On projette, en ce moment, sur cet écran, une coupe de ce dernier appareil. Le tube en U en platine est fermé, comme vous pouvez le voir, par des bouchons à vis. Chacun de ces bouchons est formé par un cylindre de spath fluor, bien serti dans un cylindre creux de platine, dont l'extérieur porte le pas de vis. Chaque bouchon de fluorine laisse passer en son axe une tige carrée de platine iridié (à 10 pour 100 d'iridium), moins attaquable que le platine pur. Ces tiges, plongeant par leur extrémité inférieure dans le liquide, servaient d'électrodes. Enfin deux ajutages en platine soudés à chaque branche du tube, au-dessous des bouchons, par conséquent au-dessus du niveau du liquide, permettaient aux gaz dégagés par l'action du courant de s'échapper au dehors. Nous devons ajouter qu'à chaque expérience, après avoir vissé les bouchons, on les recouvrait d'une couche de gomme laque.

« Pour obtenir l'acide fluorhydrique pur et anhydre, on commence par préparer le fluorhydrate de fluorure de potassium en prenant toutes les précautions indiquées par M. Frémy. Lorsqu'on a obtenu ce sel pur, on le dessèche au bain-marie à 100°, et la capsule qui le contient est placée ensuite dans le vide en présence d'acide sulfurique concentré et de deux ou trois bâtons de potasse fondue au creuset d'argent. L'acide et la potasse sont remplacés tous les matins pendant quinze jours, et le vide est toujours maintenu dans les cloches à $0^m,02$ de mercure environ.

« Il faut avoir soin, pendant cette dessiccation, de pulvériser le sel chaque jour dans un mortier de fer, afin de renouveler les surfaces ; lorsque le fluorhydrate ne contient plus d'eau, il tombe en poussière et peut alors servir à préparer l'acide fluorhydrique. Il est à remarquer que le fluorhydrate de fluorure de potassium bien préparé est beaucoup moins déliquescent que le fluorure.

« Lorsque le fluorhydrate est bien sec, il est introduit rapidement dans un alambic en platine, et que l'on a séché en le portant au rouge peu de temps auparavant. On le maintient à une douce température pendant une heure ou une heure et demie, de façon que la décomposition commence très lentement; on perd cette première portion d'acide fluorhydrique formé, qui entraîne avec elle les petites traces d'eau pouvant rester dans le sel. Le récipient de platine est alors adapté à la cornue, et l'on chauffe plus fortement, tout en conduisant la décomposition du fluorhydrate avec une certaine lenteur. On entoure ensuite ce récipient d'un mélange de glace et de sel, et, à partir de ce moment, tout l'acide fluorhydrique est condensé et fournit un liquide limpide, bouillant à 19°,5, très hygroscopique et produisant, comme l'on sait, d'abondantes fumées en présence de l'humidité de l'air.

« Pendant cette opération, le tube U en platine, desséché avec le plus grand soin, a été fixé au moyen d'un bouchon dans un vase de verre cylindrique et

entouré de chlorure de méthyle. Jusqu'au moment de l'introduction de l'acide fluorhydrique, les tubes abducteurs sont reliés à des éprouvettes desséchantes contenant de la potasse fondue. Pour faire pénétrer l'acide fluorhydrique dans ce petit appareil, on peut l'absorber par l'un des tubes latéraux dans le récipient même où il s'est condensé.

« Dans quelques expériences, nous avons condensé directement l'acide fluorhydrique dans le tube en U entouré de chlorure de méthyle ; mais, dans ce cas, on doit veiller avec soin à ce que les tubes ne s'obstruent pas par de petites quantités de fluorhydrate entraîné, ce qui amène infailliblement une explosion ou des projections toujours très dangereuses avec un liquide aussi corrosif.

« Lorsqu'on a fait pénétrer, à l'avance, un volume déterminé d'acide fluorhydrique liquide dans le petit appareil en platine, refroidi par le chlorure de méthyle en ébullition tranquille, à la température de — 23°, on fait passer dans les électrodes le courant produit par 20 éléments Bunsen, grand modèle, montés en série. Un ampère-mètre placé dans le circuit permet de se rendre compte de l'intensité du courant.

« Si l'acide fluorhydrique renferme une petite quantité d'eau, soit par manque de soin, soit qu'on l'ait ajoutée avec intention, il se dégage tout d'abord au pôle positif de l'ozone, qui n'exerce aucune action sur le silicium cristallisé. Au fur et à mesure que l'eau contenue dans l'acide est ainsi décomposée, on remarque, grâce à l'ampère-mètre, que la conductibilité du liquide décroît rapidement. Avec de l'acide fluorhydrique absolument anhydre, le courant ne passe plus. Dans plusieurs de nos expériences, nous sommes arrivé à obtenir un acide anhydre tel, qu'un courant de 25 ampères était totalement arrêté.

« Afin de rendre ce liquide conducteur, nous y avons alors ajouté, avant l'expérience, une petite quantité de fluorhydrate de fluorure de potassium séché et fondu ; environ 1 gramme pour 10 centimètres cubes d'acide. Dans ce cas, la décomposition se produit d'une façon continue, et l'on obtient : au pôle négatif, un gaz brûlant avec une flamme incolore et présentant tous les caractères de l'hydrogène ; au pôle positif, un gaz incolore d'une odeur pénétrante très désagréable, se rapprochant de celle de l'acide hypochloreux et irritant rapidement la muqueuse de la gorge et les yeux.

« Ce gaz est doué de propriétés très énergiques :

« Le soufre s'enflamme à son contact.

« Le phosphore prend feu et fournit un mélange d'oxyfluorure et de fluorures de phosphore.

« L'iode s'y combine avec une flamme pâle, en perdant sa couleur. L'arsenic et l'antimoine en poudre se combinent à ce corps gazeux avec incandescence.

« Le carbone semble être sans action.

« Le silicium cristallisé, froid, brûle au contact de ce gaz avec beaucoup d'éclat, parfois avec étincelles, en fournissant du fluorure de silicium qui a été recueilli sur le mercure et nettement caractérisé.

« Le bore adamantin de Deville brûle également, mais avec plus de difficulté, en se transformant en fluorure de bore. La petite quantité de carbone et d'aluminium qu'il contient entrave la combinaison. Pour faire ces différentes expé-

riences, il suffit de placer les corps solides dans un petit tube de verre et de les approcher de l'extrémité du tube de platine par lequel se dégage le fluor. On peut aussi répéter ces expériences en mettant de petits fragments des corps solides à étudier sur le couvercle d'un creuset de platine maintenu auprès de l'ouverture du tube abducteur.

« Ce gaz décompose l'eau à froid en fournissant de l'acide fluorhydrique et de l'ozone; il enflamme le sulfure de carbone, et, recueilli dans une capsule de platine remplie de tétrachlorure de carbone, il fournit un dégagement continu de chlore.

« Le chlorure de potassium fondu est attaqué à froid, avec dégagement de chlore.

« En présence du mercure, l'absorption est complète, avec formation de protofluorure de mercure de couleur jaune clair. Le potassium et le sodium deviennent incandescents et fournissent des fluorures.

« D'une façon générale, les métaux sont attaqués avec beaucoup moins d'énergie que les métalloïdes. Cela tient, pensons-nous, à ce que la petite quantité de fluorure métallique formé empêche l'attaque d'être plus profonde. Le fer et le manganèse en poudre légèrement chauffés brûlent en fournissant des étincelles.

« Les corps organiques sont violemment attaqués. Un morceau de liège, placé auprès de l'extrémité du tube de platine par lequel le gaz se dégage, se carbonise aussitôt et s'enflamme. L'alcool, l'éther, la benzine, l'essence de térébenthine, le pétrole, prennent feu à son contact.

« En opérant dans de bonnes conditions, on peut obtenir à chaque pôle, un rendement de 1 lit.,5 à 2 litres de gaz par heure.

« Lorsque l'expérience a duré plusieurs heures et que la quantité d'acide fluorhydrique liquide restant au fond du tube n'est plus suffisante pour séparer les deux gaz, ils se recombinent à froid dans l'appareil en platine, avec une violente détonation.

« Nous nous sommes assuré par des expériences directes, faites au moyen d'ozone saturé d'acide fluorhydrique, qu'un semblable mélange ne produit aucune des réactions décrites précédemment. Il en est de même de l'acide fluorhydrique gazeux. Nous ajouterons que l'acide fluorhydrique employé ainsi que le fluorhydrate de fluorure étaient absolument exempts de chlore. Enfin, on ne peut pas objecter que le nouveau gaz produit soit un perfluorure d'hydrogène ; car, en présence de fer chauffé au rouge maintenu dans un tube de platine, il est absorbé entièrement sans dégagement d'hydrogène.

« Par l'électrolyse de l'acide fluorhydrique rendu conducteur au moyen de fluorhydrate de fluorure de potassium, on obtient donc au pôle négatif de l'hydrogène, et au pôle positif un dégagement continu d'un corps gazeux, présentant des propriétés nouvelles, doué d'affinités très énergiques : ce corps gazeux est le fluor.

« Maintenant que l'on connaît les principales propriétés du fluor, maintenant que cet élément a pu être isolé, je suis convaincu que l'on trouvera, malgré l'énergie de ses réactions, de nouvelles méthodes de préparation.

« Il est à croire que l'on arrivera à préparer le fluor par un procédé chimique fournissant de meilleurs rendements que le procédé électrolytique.

« Le fluor aura-t-il jamais des applications?

« Il est bien difficile de répondre à cette question. D'ailleurs, je puis le dire en toute sincérité, je n'y pensais guère au moment où j'ai entrepris ces recherches, et je crois que tous les chimistes qui ont tenté ces expériences avant moi n'y pensaient pas davantage. Une recherche scientifique est une recherche de la vérité, et ce n'est qu'après cette première découverte que les idées d'application peuvent se produire avec utilité.

« Il est évident que lorsqu'on voit les grandes transformations industrielles qui se font aujourd'hui sous nos yeux, on ne peut se prononcer sur cette question. Après la préparation de l'acier Bessemer, la fabrication du manganèse au haut fourneau, la production de l'alizarine de synthèse, le chimiste hésite toujours à nier la vitalité industrielle d'une réaction de laboratoire.

« Quand on pense à la valeur qu'avaient certains métaux tels que le potassium et le sodium, lorsque Davy les préparait par voie électrolytique; quand on se rappelle que, par le procédé de Gay-Lussac et Thénard, ils revenaient à quelques milliers de francs le kilogramme, et qu'aujourd'hui, grâce aux recherches de Henri Sainte-Claire Deville, ils ne coûtent plus que 10 à 20 francs, on n'ose plus dire qu'une réaction chimique ne saurait avoir d'applications industrielles.

« Seulement, et c'est par là que je termine, il est curieux de voir combien il faut d'efforts continus, de vues différentes, pour arriver à résoudre une de ces questions scientifiques. Je devrais dire plutôt pour faire progresser une de ces questions scientifiques, car en réalité un sujet n'est jamais fermé. Il reste toujours ouvert pour nos successeurs ; nous ne faisons qu'ajouter un anneau à une chaîne sans fin.

« L'avancement de la science est lent; il ne se produit qu'à force de travail et de ténacité. Et lorsqu'on est arrivé à un résultat, ne doit-on pas par reconnaissance se reporter aux efforts de ceux qui vous ont précédé, de ceux qui ont lutté et peiné avant vous. N'est-ce pas en effet un devoir de rappeler les difficultés qu'ils ont vaincues, les vues qui les ont dirigées, et comment des hommes différents de pays et d'idées, de position et de caractère, mus seulement par l'amour de la science, se sont légués sans se connaître la question inachevée, afin qu'un dernier venu pût recueillir les recherches de ses devanciers, y ajouter, à son tour, sa part d'intelligence et de travail. Collaboration intellectuelle entièrement consacrée à la recherche de la vérité qui se poursuit ainsi de siècle en siècle.

« Ce patrimoine scientifique que nous cherchons toujours à étendre est une partie de la fortune de l'humanité ; nous devons garder un souvenir reconnaissant à tous ceux qui lui ont donné la chaleur de leur cœur et le meilleur de leur esprit.

« J'ajouterai encore un mot. Les recherches que je viens d'avoir l'honneur de vous exposer ont été faites à la Faculté des sciences de Paris, dans le laboratoire de M. Debray. Non seulement ce savant a mis à ma disposition des appareils

rares et coûteux, mais ce dont je ne saurais trop le remercier, il n'a cessé de m'encourager de ses bienveillants conseils, et son extrême bonté ne s'est jamais démentie un seul instant. Je dois ajouter d'ailleurs que j'ai trouvé à la Faculté des sciences toutes les facilités possibles de travail. M. Troost et M. Friedel allaient au-devant de nos besoins, et grâce à l'extrême obligeance de ces savants j'ai pu mener à bien et avec rapidité toutes ces expériences sur l'isolement du fluor. »

CHAPITRE IV.

MÉTALLOÏDES DE LA TROISIÈME FAMILLE ET LEURS PRINCIPAUX COMPOSÉS.

Azote. — Phosphore. — Arsenic.

AZOTE.

L'histoire de l'azote se confond avec celle de l'air; on trouvera donc tous les détails relatifs à la découverte de ce gaz dans le paragraphe suivant.

C'est Rutherford, professeur de botanique à l'Université d'Edimbourg, qui fit connaître, en 1772, l'existence de l'azote. Dans sa thèse *De aere mephitico*, il s'exprime ainsi : « Sed aer salubris et purus respirationem animali non modo « ex parte fit mephiticus, sed et aliam indolis suæ mutationem inde patitur. « Postquam enim omnis aer mephiticus (acide carbonique) ex eo, ope lexivii « caustici secretus et abductus fuerit, qui tamen restat nullo modo salubrior « inde evadit ; nam quamvis nullam ex aqua calcis præcipitationem faciat haud « minus quam antea et flammam et vitam extinguit. »

Presqu'à la même époque, Schéele obtint l'azote en absorbant l'oxygène de l'air par le foie de soufre ou par un mélange de soufre et de limaille de fer.

En 1773, Lavoisier établit la composition de l'air, et montra que celui-ci contient environ les $^4/_5$ de son volume d'azote.

AIR ATMOSPHÉRIQUE.

Aristote et ses disciples considéraient l'air comme un élément, et cette opinion régna presque jusqu'à la fin du XVIIIe siècle. Cependant longtemps avant la découverte de la composition de l'air, on avait observé certains faits tendant à prouver que ce fluide renferme un principe actif dans la combustion et la respiration, mêlé avec un principe inactif. Nous ne reviendrons pas ici sur tous les faits préliminaires qui ont mené à découvrir la composition de l'air ; ils ont, en

effet, été exposés avec détails dans la première partie de ce volume. (Voir *Création de la chimie pneumatique*).

Ce fut Lavoisier qui, en 1773, établit, d'une façon indiscutable, la véritable composition de l'air, et démontra que cet air est formé par le mélange de deux gaz, l'oxygène et l'azote. Pour arriver à ce résultat capital, il utilisa la propriété que possède le mercure de se combiner à l'oxygène de l'air à une température voisine de celle de son ébullition, et celle de l'oxyde de mercure de se décomposer au rouge en mercure et oxygène.

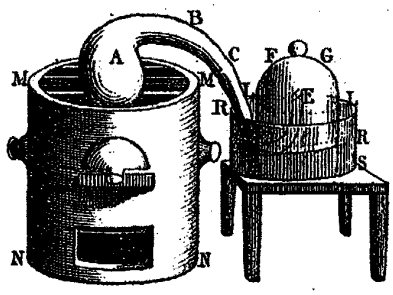


Fig. 37. — Extraite du *Traité de chimie* de Lavoisier.

Dans son *Traité élémentaire de Chimie*, Lavoisier décrit ainsi cette expérience célèbre :

« J'ai pris un matras A (fig. 37) de 36 pouces cubiques environ de capacité, dont le col BCDE était très long, et avait 6 à 7 lignes de grosseur intérieurement. Je l'ai courbé, comme on le voit représenté, de manière qu'il pût être placé dans un fourneau MMNN, tandis que l'extrémité E de son col irait s'engager sous la cloche FG, placée dans un bain de mercure RRSS. J'ai introduit dans ce matras 4 onces de mercure très pur, puis, en suçant avec un siphon que j'ai introduit sous la cloche FG, j'ai élevé le mercure jusqu'en LL; j'ai marqué soigneusement cette hauteur avec une bande de papier collé, et j'ai observé exactement le baromètre et le thermomètre.

« Les choses ainsi préparées, j'ai allumé du feu dans le fourneau MMNN, et je l'ai entretenu presque continuellement pendant douze jours, de manière que le mercure fut échauffé jusqu'au degré nécessaire pour le faire bouillir.

« Il ne s'est rien passé de remarquable pendant tout le premier jour : le mercure, quoique non bouillant, était dans un état d'évaporation continuelle, il tapissait l'intérieur des vaisseaux de gouttelettes, d'abord très fines, qui allaient ensuite en augmentant, et qui, lorsqu'elles avaient acquis un certain volume, retombaient d'elles-mêmes au fond du vase et se réunissaient au reste du mercure. Le second jour, j'ai commencé à voir nager sur la surface du mercure de petites parcelles rouges, qui, pendant quatre ou cinq jours, ont augmenté en nombre et en volume, après quoi elles ont cessé de grossir et sont restées absolument dans le même état. Au bout de douze jours, voyant que la coloration du

mercure ne faisait plus aucun progrès, j'ai éteint le feu et j'ai laissé refroidir les vaisseaux. Le volume de l'air contenu, tant dans le matras que dans le col et sous la partie vide de la cloche, réduit à une pression de 28 pouces et à 10 degrés du thermomètre, était, avant l'opération, de 50 pouces cubiques environ. Lorsque l'opération a été finie, le même volume, à pression et à température égales, ne s'est plus trouvé que de 42 à 43 pouces; il y avait eu par conséquent une diminution d'un sixième environ. D'un autre côté, ayant rassemblé soigneusement les parcelles rouges qui s'étaient formées, et les ayant séparées, autant qu'il était possible, du mercure coulant dont elles étaient baignées, leur poids s'est trouvé de 45 grains.

« J'ai été obligé de répéter plusieurs fois cette calcination du mercure en vaisseaux clos, parce qu'il est difficile, dans une seule et même expérience, de conserver l'air dans lequel on a opéré, et les molécules rouges ou chaux de mercure qui s'est formée. Il m'arrivera souvent de confondre ainsi, dans un même récit, le résultat de deux ou trois expériences du même genre.

« L'air qui restait après cette opération, et qui avait été réduit aux cinq sixièmes de son volume par la calcination du mercure, n'était plus propre à la respiration ni à la combustion; car les animaux qu'on y introduisait y périssaient en peu d'instants, et les lumières s'y éteignaient sur le champ, comme si on les eût plongées dans de l'eau.

« D'un autre côté, j'ai pris les 45 grains de matière rouge qui s'était formée pendant l'opération, je les ai introduits dans une très petite cornue de verre, à laquelle était adapté un appareil propre à recevoir les produits liquides et aériformes qui pourraient se séparer; ayant allumé du feu dans le fourneau, j'ai observé qu'à mesure que la matière rouge était échauffée, sa couleur augmentait d'intensité.

« Lorsqu'ensuite la cornue a approché de l'incandescence, la matière rouge a commencé à perdre peu à peu de son volume, et en quelques minutes elle a entièrement disparu; en même temps il s'est condensé dans le petit récipient 41 grains et demi de mercure coulant, et il a passé sous la cloche 7 à 8 pouces cubiques d'un fluide élastique beaucoup plus propre que l'air de l'atmosphère à entretenir la combustion et la respiration des animaux.

« Ayant fait passer une portion de cet air dans un tube de verre d'un pouce de diamètre, et y ayant plongé une bougie, elle y répandait un éclat éblouissant: le charbon, au lieu de s'y consumer paisiblement comme dans l'air ordinaire, y brûlait avec flamme et une sorte de décrépitation, à la manière du phosphore, et avec une vivacité de lumière que les yeux avaient peine à supporter. Cet air que nous avons découvert presqu'en même temps, M. Priestley, M. Schéele et moi, a été nommé, par le premier, air dephlogistiqué; par le second, air empyréal. Je lui avais d'abord donné le nom d'*air éminemment respirable*; depuis on y a substitué celui d'*air vital*.

« En réfléchissant sur les circonstances de cette expérience, on voit que le mercure, en se calcinant, absorbe la partie soluble et respirable de l'air, ou, pour parler d'une manière plus rigoureuse, la base de cette partie respirable; que la portion d'air qui reste est une espèce de mofette, incapable d'entretenir la res-

piration et la combustion ; l'air de l'atmosphère est donc composé de deux fluides élastiques de nature différente et pour ainsi dire opposée.

« Une preuve de cette importante vérité, c'est qu'en recombinant les deux fluides élastiques qu'on a ainsi obtenus séparément, c'est-à-dire les 42 pouces cubiques de mofette ou air irrespirable, et les 8 pouces cubiques d'air respirable, on reforme de l'air, en tout semblable à celui de l'atmosphère, et qui est propre, à peu près au même degré, à la combustion, à la calcination des métaux et à la respiration des animaux.....

« On a vu que l'air de l'atmosphère était principalement composé de deux fluides aériformes ou gaz, l'un respirable, susceptible d'entretenir la vie des animaux, dans lequel les métaux se calcinent et les corps combustibles peuvent brûler ; l'autre, qui a des propriétés absolument opposées, que les animaux ne peuvent respirer, qui ne peut entretenir la combustion, etc. Nous avons donné à la base de la portion respirable le nom d'oxygène, en le dérivant de deux mots grecs ὀξύς, *acide*, γείνομαι, *j'engendre*, parce qu'en effet une des propriétés les plus générales de cette base est de former des acides en se combinant avec la plupart des substances.....

« Les propriétés chimiques de la partie non respirable de l'air de l'atmosphère n'étant pas encore très bien connues, nous nous sommes contentés de déduire le nom de sa base de la propriété qu'a le gaz de priver de la vie les animaux qui le respirent, nous l'avons donc nommé azote, de l'α privatif des Grecs, et de ζωή, *vie*. »

Tandis que Lavoisier exécutait ces expériences sur la composition de l'air, Schéele arrivait, de son côté, aux mêmes résultats.

L'air, dit-il, est composé de deux espèces de fluides élastiques, et, pour le démontrer, il cite les expériences suivantes :

« *Première expérience.* — Ayant fait dissoudre une once de foie de soufre alcalin dans huit onces d'eau, je versai quatre onces de cette dissolution dans une bouteille vide, qui pouvait contenir 24 onces d'eau ; je la fermai avec un bouchon le plus exactement qu'il me fût possible ; je renversai la bouteille ; j'en posai le col dans un petit vase plein d'eau : je la laissai pendant 15 jours dans cette position. Pendant cet intervalle, la dissolution perdit une partie de sa couleur rouge, et il se précipita quelque peu de soufre. Ce temps révolu, je pris la bouteille ; je la tins la tête plongée dans un grand bassin d'eau, et le corps au-dessus de l'eau : je la débouchai dans cette position sous l'eau, qui s'y éleva rapidement ; je la fermai, la retirai de l'eau, et trouvai que le fluide qu'elle contenait pesait 10 onces. Si l'on en déduit les 4 onces de dissolution sulfureuse, il reste 6 onces. Il s'était donc perdu, dans quinze jours, 6 parties d'air sur 24.

« *Deuxième expérience.* — Je répétai l'expérience précédente avec la même quantité de foie de soufre, avec la seule différence que je n'abandonnai la bouteille hermétiquement bouchée que pendant huit jours, au bout desquels je trouvai que de vingt parties d'air, il ne s'en était perdu que quatre. Une autre fois je ne touchai à ma bouteille qu'après quatre mois : la solution était encore d'un jaune un peu foncé ; mais il ne s'était perdu que six parties d'air, comme dans la première expérience.

« *Troisième expérience.* — Je mêlai, avec une demi-once de la même solution, deux onces d'alcali caustique, préparé avec de l'alcali, du tartre et de la chaux vive, qui, ainsi que la solution de foie de soufre, ne précipitait pas l'eau de chaux : ce mélange était jaune. Je le mis dans ma bouteille ; et, après l'avoir laissé reposer, hermétiquement fermée, pendant quinze jours, le mélange était absolument sans couleur et sans dépôt. Ayant fait une petite ouverture dans le bouchon, l'air s'y introduisit avec sifflement. J'en conclus avec raison qu'il était diminué dans la bouteille.

« *Quatrième expérience.* — Je pris quatre onces d'une solution de soufre dans l'eau de chaux ; je la mis dans une bouteille que je fermai avec soin. Au bout de quinze jours, la couleur jaune avait disparu, et de vingt parties d'air, il s'en était perdu quatre. La solution ne contenait plus de soufre ; mais il s'en était précipité une poudre dont la plus grande partie était du gypse. Le foie de soufre volatil diminue aussi le volume de l'air ; mais le soufre et l'acide sulfureux volatil n'y occasionnent aucun changement.

« *Cinquième expérience.* — Je suspendis des morceaux de linge trempés dans une solution d'alcali de tartre sur du soufre brûlant. Lorsque l'alcali fut saturé d'acide volatil, je mis ces chiffons dans un matras que je bouchai de mon mieux avec de la vessie mouillée. Dans trois semaines, la vessie fut considérablement affaissée. Je piquai la vessie en renversant le matras, et en tenant son ouverture sous l'eau ; elle y monta rapidement, et en remplit la quatrième partie.

« *Sixième expérience.* — J'ai recueilli dans une vessie l'air nitreux que produit la dissolution des métaux par l'acide nitreux ; et après avoir bien ficelé la vessie, je la mis dans un matras dont je fermais l'ouverture avec un morceau de vessie mouillée. L'air nitreux perdit peu à peu son élasticité ; la vessie s'aplatit, jaunit, et fut corrodée par l'eau forte. Quinze jours étant écoulés, je piquai la vessie qui fermait le matras en le tenant renversé dans l'eau, qui s'y éleva avec véhémence. Elle en remplit le tiers.

« *Septième expérience.* — Je mis le col d'un matras dans un vase d'huile de térébenthine. L'huile monta tous les jours d'une ligne dans le matras, et au bout de quinze jours, elle en occupa la quatrième partie. Je laissai l'appareil dans le même état encore pendant trois semaines, sans que l'huile s'élevât davantage. Cette propriété est commune à toutes les huiles qui sèchent à l'air, et qui s'y convertissent en matière résineuse. Mais les huiles de térébenthine et de lin s'élèvent plutôt lorsque le matras a d'abord été rincé avec un alcali caustique concentré. Je versai deux onces d'huile animale de Dippel, sans couleur, et limpide comme de l'eau, dans une bouteille que je bouchai avec soin. Au bout de deux mois, l'huile était épaissie et noire. Je débouchai alors la bouteille en la tenant renversée dans l'eau, qui en remplit le quart.

« *Huitième expérience.* — Je fis dissoudre deux onces de vitriol de Mars (sulfate de fer) dans trente-deux onces d'eau, et je précipitai cette dissolution par un alcali caustique. Le précipité ferrugineux, d'un vert foncé, s'étant déposé, j'en décantai ce qui était clair, et je le mis dans la bouteille ci-dessus (6e expérience), avec le reste de l'eau que j'avais laissé sur le précipité ; je la scellai hermétiquement. Dans quinze jours (durant lesquels j'avais fréquemment secoué

la bouteille), cette chaux de fer verte avait pris la couleur du safran de Mars; et de quarante parties d'air, il y en eut douze de perdues. En humectant de la limaille de fer avec un peu d'eau et la gardant pendant quelques semaines dans une bouteille bien fermée, il se perd aussi une partie d'air. La dissolution du fer dans le vinaigre produit le même effet sur l'air, et dans ce cas le fer se précipite en entier sous la forme d'un crocus jaune. La dissolution de cuivre dans l'esprit de sel ainsi renfermé diminue aussi l'air. La lumière ne saurait brûler dans aucune de ces espèces d'air dont le volume a été diminué, et l'on ne saurait y rendre visible la plus légère étincelle ».

Voici les conclusions que Schéele tira des huit expériences précédentes :

« La présence du phlogistique, cette base inflammables élémentaire, est prouvée par chacun de ces procédés. Ils nous démontrent de plus que l'air attire fortement le principe inflammable des corps, qu'il les leur enlève, et que par le passage du phlogistique dans l'air il se perd une quantité notable d'air. Il est certain que le phlogistique est l'unique cause de cet effet, puisque dans la 3e expérience, il ne reste plus de trace de soufre, et que l'alcali non coloré contient à peine un peu de tartre vitriolé, d'après l'examen que j'en ai fait. La 4e expérience le prouve de même; mais le soufre en lui-même et l'acide sulfureux volatil n'ayant point d'action sur l'air, il est clair que la décomposition du foie de soufre s'opère par cette loi d'une double affinité; que les alcalis et la chaux attirent l'acide du soufre et l'air de son phlogistique.

« Les mêmes expériences prouvent encore qu'une quantité donnée d'air ne peut s'unir, et pour ainsi dire, se saturer qu'avec une certaine quantité de principe inflammable.

« Le phlogistique que ces corps ont perdu existe-t-il encore dans l'air qui est resté dans la bouteille ? Ou l'air qui s'est dissipé s'est-il uni ou fixé avec le foie de soufre, les huiles et les autres matières semblables, etc. ? Ce sont deux questions très-importantes ».

La première opinion est démentie par la plus grande légèreté de cet air résidu et par son poids absolu moindre. Quant à la seconde, Schéele dit avoir fait des tentatives inutiles pour retrouver l'air dans ces corps. Mais il recherchait cet air absorbé sous forme d'*air fixe* (acide carbonique). « Aucune des expériences détaillées ci-dessus ne me parut plus susceptible de cette tentative que la troisième, parce que son résidu est, comme on vient de le dire, du tartre vitriolé et de l'alcali : en conséquence, je jetai de cet alcali caustique dans de l'eau de chaux, pour vérifier si l'air perdu avait été converti en air fixe. Ma tentative fut inutile; il n'y eut point de précipité.

« J'essayai encore de diverses manières de retirer l'air perdu de ce mélange alcalin. Le résultat ayant toujours été le même, je ne détaillerai point mes expériences pour éviter la proxilité : mais je conclus de celles que j'ai rapportées, que l'air est composé de deux fluides différents, dont l'un ne manifeste aucune affinité avec le phlogistique, tandis que l'autre, qui forme la troisième et la quatrième partie de toute la masse de l'air, est proprement destiné à l'attirer. C'est par des expériences ultérieures, et non par des conjectures, qu'il faut examiner ce qu'est devenue cette dernière espèce d'air, après qu'elle s'est unie au phlogistique ».

Pour faire cette preuve. Schéele s'adressa aux phénomènes de la combustion, en commençant par celle des corps combustibles, qui, en brûlant, ne donnent point de fluide élastique. En chauffant du phosphore dans un matras fermé hermétiquement, il vit le phosphore fondre, puis s'enflammer ; le matras se remplit d'un nuage blanc d'acide phosphorique qui s'attacha à ses parois. Après le refroidissement du matras, il l'ouvrit en le tenant renversé sous l'eau, et constata que sur 30 pouces d'air (capacité du matras), il en avait disparu 9 pouces, soit à peu près un tiers. Ayant laissé dans le même matras bien bouché plusieurs morceaux de phosphore pendant six semaines, c'est-à-dire jusqu'à ce qu'il eût cessé de luire dans l'obscurité, il trouva également qu'il avait disparu un tiers de l'air. L'inflammation de l'hydrogène, obtenu par l'attaque du fer ou du zinc au moyen de l'acide sulfurique, dans un matras jaugé contenant de l'air, diminua celui-ci de un cinquième de son volume. L'air restant ne donnait pas de précipité avec l'eau de chaux ; il ne contenait donc pas d'acide carbonique.

Schéele fit alors des expériences avec des corps, qui, en brûlant fournissent un fluide aériforme. Il trouva que les chandelles, le charbon et l'esprit de vin ne diminuent que très peu le volume de l'air dans lequel ils brûlent, en raison de l'acide aérien (acide carbonique) qu'ils donnent pendant leur combustion. Si on absorbe cet acide par l'eau de chaux, on trouve une diminution de un dix-neuvième dans le volume de l'air. En examinant la combustion du soufre, il constata que la sixième partie de la totalité de l'air s'était perdue pendant la combustion. « Cependant, dit-il, l'eau de chaux ne fut pas précipitée ; ce qui prouve que si le soufre n'exhale pas d'air fixe en brûlant, il en émane une autre substance qui a quelque rapport avec l'air. Cette substance est l'acide sulfureux volatil qui s'empare de l'espace abandonné par l'air au moment de sa combinaison avec le phlogistique. Il est remarquable que le phlogistique diminue si considérablement le volume de l'air toutes les fois qu'il se combine avec lui, soit qu'on le sépare des corps par la combustion, soit qu'on emploie tout autre moyen pour l'en dégager ».

Schéele, après avoir préparé l'oxygène par les moyens que nous avons indiqués précédemment (voir *Oxygène*), examine ce qui se passe lorsqu'on fait brûler un corps dans ce gaz. Il constate que ce gaz disparaît entièrement pendant la combustion, et qu'il y a un dégagement de chaleur d'autant plus considérable que la disparition est plus rapide.

Schéele conclut de ses expériences que dans toute combustion, le phlogistique dégagé des corps combustibles se combine à l'air, et que le résultat de cette combinaison est de la chaleur qui passe à travers les vaisseaux. Le chimiste suédois avait négligé d'examiner le poids des matières qui avaient opéré la diminution de l'air ou l'absorption de l'oxygène ; autrement, il se serait aperçu que ce poids se trouve augmenté de celui de l'air qui manque, comme l'avait déjà constaté Lavoisier, et que ce gaz se combine avec les corps combustibles.

« Lorsque, pour expliquer la disparition d'une partie de l'air, dit Fourcroy, et la légèreté spécifique de celui qui restait, Schéele a été conduit à penser que la chaleur dégagée était composée de l'air des vaisseaux et du phlogistique des combustibles, il a commencé, comme l'observe Lavoisier, à tirer des conséquen-

ces qui ne découlaient pas des expériences : son système n'étant appuyé que sur le fait qu'il y a perte de matière dans les calcinations et les combustions, c'est cet article qu'il s'agissait de constater ; c'est le fait qui est faux, et dans lequel gît véritablement l'erreur de Schéele : c'est une supposition démentie par des expériences positives, et que Schéele n'a adoptée que parce qu'il n'a pas poursuivi ses expériences aussi loin qu'il l'aurait pu faire et jusqu'aux résultats déjà obtenus par Lavoisie ».

En 1781, Lavoisier combattit d'une manière victorieuse le système de Schéele, et le renversa pour toujours. (Voir Chapitre II de la première partie).

En 1779, Schéele donna un mémoire sur l'analyse de l'air ; comme ce mémoire n'est pas très long, nous allons le reproduire ici textuellement.

Expériences sur la quantité d'air pur qui se trouve dans notre atmosphère.

« On sait que l'on ne doit pas regarder notre air comme un simple fluide élastique, parce que si l'on en sépare tout l'hétérogène qui s'y trouve mêlé, on trouve, suivant les nouvelles expériences qui ont été faites sur l'air, qu'il consiste en deux espèces très distinctes l'une de l'autre : l'une s'appelle *air vicié*, parce qu'il est absolument dangereux et mortel, soit pour les animaux, soit pour les végétaux, et qu'il altère en partie toute la masse de l'air ; l'autre, au contraire, s'appelle *air pur* ou *air du feu*, parce qu'il est tout à fait salutaire et qu'il entretient la respiration, conséquemment la circulation du sang. Nous ne pouvons donner aucune idée claire et distincte, ni sur sa nature, ni sur sa formation ; nous savons seulement qu'il ne fait que la plus petite partie de toute la masse atmosphérique.

« Comme nous savons encore que ce dernier est de la plus grande nécessité pour la conservation de notre santé, et qu'on n'est pas sûr qu'il y en a toujours la même quantité présente dans notre atmosphère, je me suis proposé de faire, pendant tout le cours de l'année, des expériences sur ce sujet.

« Il est certain que lorsque l'air pur rencontre une matière inflammable mise en liberté, il s'en approche, se sépare de l'air vicié, et disparaît, pour ainsi dire, à vue d'œil.

« Dès lors, si une quantité donnée d'air ordinaire est renfermée dans quelque vase, et qu'il y rencontre du phlogistique, on peut juger, par la quantité d'air vicié qui y reste, combien ce même air contenait d'air pur. Quoiqu'il y ait plusieurs mélanges phlogistiques capables de remplir cet objet, j'ai observé cependant que le soufre et la limaille de fer étaient jusqu'à présent ce qui convenait le mieux.

« Je réduisis en poudre très fine une partie de soufre ; j'y mêlai deux parties de limaille de fer non rouillée : j'humectai le tout avec un peu d'eau ; je mis ce mélange dans plusieurs petites bouteilles, que je bouchai très exactement ; j'eus encore attention que la poudre fut bien pressée au fond : car, comme après l'espace de douze heures de temps, pendant lequel se fait l'union du soufre et du fer (ce qui est indiqué par une couleur noire), le volume de cette mixtion augmente sensiblement, les vaisseaux auraient bien pu se rompre. Je vais pré-

sentement rendre compte du procédé que j'ai suivi pour contenter là-dessus ma curiosité.

« *Je mis au fond du vase* A (*fig.* 38) un support formé d'un tuyau de verre fixé sur un petit piédestal de plomb ; l'extrémité supérieure du tuyau portait un petit plateau horizontal, sur lequel je plaçai un petit vaisseau C, rempli du mélange de fer et de soufre, dont j'ai parlé plus haut ; je renversai sur le tout le verre cylindrique D, et je remplis d'eau le vaisseau A.

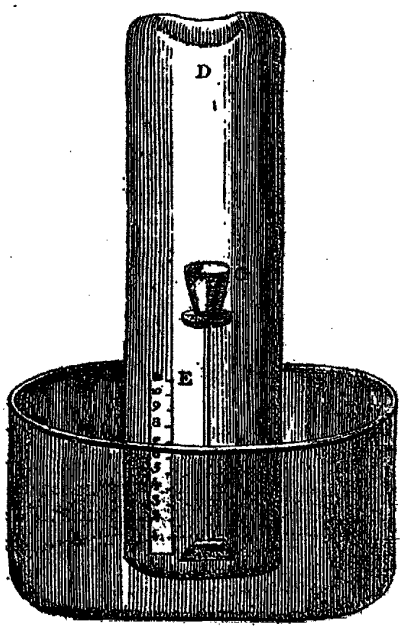


Fig. 38. — Extraite du *Mémoire de Schèele.*

« Comme le froid était très vif et que l'eau se congelait, j'employai de l'eau-de-vie au lieu d'eau.

« J'avais disposé le verre cylindrique de la manière suivante. Il contenait 34 onces d'eau ; mais comme le petit vaisseau C, le mélange qui devait le remplir, et son support, déplaçaient la valeur d'une once d'eau, il n'en restait plus que 33 onces.

« Comme j'étais déjà convaincu, par les expériences des autres et par les miennes propres, que l'air pur n'excède jamais le tiers de toute la masse, je collai en E, à l'extérieur du récipient cylindrique, une bande de papier, qui, par sa longueur, marquait le tiers de sa capacité, savoir 11 onces d'eau ; je divisai la bande en onze parties égales, et à côté de ces divisions, tracées à l'encre, j'écrivis les nombres en petits caractères ; de sorte que chaque ligne indiquait $\frac{1}{33}$ de ce qui était renfermé dans le récipient ; j'appliquai un vernis sur cette bande de papier, pour empêcher la dissolution de la colle et de l'écriture.

« Le 1er janvier 1778, je commençai mes expériences. Après avoir rempli de mon mélange de fer le vaisseau C, je renversai dessus le récipient de verre ainsi disposé, et j'observai la hauteur du baromètre et du thermomètre. L'eau commença à monter dans le verre cylindrique D, et huit heures après elle s'arrêta à la hauteur de 9 degrés.

« Quoique j'eusse encore laissé le verre dans la même position pendant six heures, je trouvai cependant que l'eau n'avait pas monté plus haut : le baromètre et le thermomètre n'avaient non plus éprouvé aucune variation.

« Le jour suivant, je répétai la même expérience, après avoir fait passer du nouvel air dans le récipient ; mais l'eau s'arrêta encore au même point. Le 3 janvier l'air était de même.

« Le 4 janvier, je vis l'eau monter plus lentement dans une nouvelle expérience ; car il se passa *quatorze heures entières* avant que l'eau reprit sa première hauteur. De là je conclus que le mélange du vaisseau avait perdu la plus grande partie de son phlogistique ; en conséquence, pour me rapprocher de la 4e expérience, je remplis toujours par la suite le vaisseau avec un nouveau mélange.

« Je continuai chaque jour ces expériences pendant tout le mois de janvier, et je remplis souvent le verre de nouvel air, même pendant la nuit ; mais je trouvai toujours la même proportion d'air dans notre atmosphère. Quelquefois, à la vérité, l'eau s'élevait un peu plus, quelquefois elle s'arrêtait un peu plus bas ; mais cela provenait de ce que le baromètre et le thermomètre montaient et descendaient successivement. Je crus donc que cela suffisait, et qu'il fallait disposer mes expériences de la manière suivante quatre fois la semaine seulement.

« En février, l'air se maintint absolument de la même manière que la précédente : mais le 23 mars l'eau ne s'éleva qu'à la hauteur de 8 degrés ; ce qui était d'autant plus étonnant, que le froid était augmenté, et que le baromètre était monté.

« Le 19 avril, l'eau s'éleva jusqu'à 10 degrés, quoique ni le baromètre ni le thermomètre n'eussent éprouvé aucune variation : l'air se soutint de même jusqu'au 21 : ensuite l'eau se tint chaque jour à 9 degrés.

« En mai et juin, elle se tint toujours entre 8 et 9 degrés. Le 30 juillet, elle monta à 10. Elle resta entre 8 et 9 pendant tout le mois d'août ; mais depuis le 3 jusqu'au 15 septembre, elle monta à 9 degrés : après quoi elle se tint entre 8 et 9.

« Le 5 octobre, elle monta de nouveau à 10 degrés pendant les plus fortes tempêtes, mais ensuite elle resta entre 8 et 9 jusqu'au 4 novembre : alors elle n'alla plus qu'à 8 ; de même le 5, le baromètre étant fort haut ; ensuite elle resta entre 8 et 9.

« Le 20, elle monta à 10 degrés, le baromètre étant aussi haut que le 4 et le 5. Le 21, elle n'alla qu'à 8 ; ensuite elle resta entre 8 et 9 jusqu'au 8 décembre : alors elle monta jusqu'à 9 degrés, le baromètre étant bas ; mais de là jusqu'au 31, elle ne monta qu'entre 8 et 9.

« On voit donc par là que notre atmosphère doit toujours contenir (à quelques différences près) une certaine quantité d'air déplogistiqué ou d'air pur, c'est-à-dire $\frac{9}{33}$; ce qui est très surprenant, et dont j'avoue qu'il est est difficile de se rendre compte, vu qu'une grande quantité d'air pur entrant dans une nouvelle combinaison, soit pour l'entretien du feu, soit avec les végétaux, soit par la respiration, il y en a une portion considérable de corrompue, qui se transforme en acide aérien : nouvelle preuve des soins incomparables du Créateur pour tous les êtres vivants ».

Priestley, pendant l'année 1773 et au commencement de 1774, chercha de son côté à déterminer la composition de l'air.

« J'ai observé, dit Priestley, qu'il y a, dans plusieurs différents cas, une *diminution* remarquable de l'air commun ou respirable, en raison de laquelle il est toujours rendu incapable d'être respiré, de faire effervescence avec l'air nitreux, et d'être diminué ultérieurement par aucune autre cause. J'avais observé ensuite que les procédés qui produisaient cet effet étaient la combustion des chandelles, la respiration des animaux, la putréfaction des substances végétales ou animales, l'effervescence de la limaille de fer et de soufre, la calcination des métaux, la vapeur du charbon, les effluves d'une peinture faite avec du blanc de plomb et de l'huile, et un mélange d'air nitreux.

« J'observai que tous les procédés s'accordent avec cette seule circonstance, que le principe, que les chimistes appellent phlogistique, est mis en liberté. Et de là je conclus que la diminution de l'air était, de manière ou d'autre, la conséquence de ce qu'il était surchargé de phlogistique ; et que l'eau, ainsi que les végétaux dans leur accroissement, servaient à rétablir cet air dans un état propre à la respiration, en absorbant le phlogistique superflu. Plusieurs expériences que j'ai faites depuis, tendent à confirmer cette supposition.

« J'ai trouvé que l'air commun est diminué et rendu nuisible par le foie de soufre, qui, à ce que disent les chimistes, exhale du phlogistique et rien de plus. La diminution, dans ce cas, a été d'un cinquième du tout ; et après cela, ainsi que dans les autres cas analogues, l'air ne fait point effervescence avec l'air nitreux.

« J'ai trouvé aussi, d'après M. Hales, que l'air est diminué par le phosphore de Homberg.

« On produit le même effet en brûlant de la poudre à canon dans l'air : ce que j'ai éprouvé, en brûlant la poudre dans un récipient à demi vidé d'air. L'air fut plus altéré par ce procédé, qu'il ne l'aurait été par la combustion des chandelles.

« L'air est diminué par un ciment fait avec moitié térébenthine commune et moitié cire. J'observai cet effet par le plus grand des hasards. Ayant bouché dans une machine pneumatique de la construction de M. Smeaton, l'extrémité du siphon qui est exposée à l'air extérieur, avec ce ciment (que je savais devoir interdire absolument le passage à l'air), au lieu de la sceller hermétiquement ; j'observai qu'au bout d'un certain temps, le mercure s'élevait continuellement dans la branche extérieure du siphon, en sorte que les mesures, que je marquais dessus, ne m'étaient d'aucun usage ; et lorsque j'ouvrais cette extrémité du tube et que je la rebouchais, le même effet avait toujours lieu. Soupçonnant, enfin, qu'il devait provenir de ce que le morceau de ciment diminuait l'air auquel il était exposé, j'en enduisis tout l'intérieur d'un tuyau de verre, et l'ayant bouché tout-à-fait d'un côté, je le plongeai perpendiculairement de l'autre, dans du mercure. Je fus bientôt assuré que ma conjecture était bien fondée ; car, en peu de jours, le mercure monta si avant dans ce tuyau, que l'air intérieur parut avoir été diminué d'environ un sixième...

« Le fer qu'on a laissé rouiller dans l'air nitreux diminue l'air commun très promptement : j'aurai occasion d'en parler plus bas, en rapportant la suite de mes expériences sur l'air nitreux.

« J'ai trouvé enfin que l'étincelle électrique produit le même effet, quoique je ne m'attendisse pas à cet évènement, lorsque j'en fis l'expérience.

« Mais cette expérience, et celles que j'ai faites pour la suivre, ont pleinement confirmé une autre de mes conjectures, qui concerne la manière dont l'air est diminué par sa surcharge de phlogistique ; savoir, que le phlogistique a une plus proche affinité avec quelques-unes des parties constituantes de l'air, que l'air fixe qui entre dans sa composition ; en conséquence de quoi, l'air fixe est précipité.

« C'est ce que j'imaginai d'abord, en m'apercevant que l'eau de chaux, au-dessus de laquelle je faisais brûler des chandelles devenait trouble. Ce qui arrivait aussi à l'eau de chaux enfermée dans l'air, dans lequel une substance animale se putréfiait ou dans lequel on laissait mourir un animal, et dans l'air dans lequel je brûlais du charbon. Mais dans tous ces cas, il était possible que l'air fixe provînt de la chandelle, de la substance en putréfaction, des poumons de l'animal, ou du charbon. Je n'avais pas observé alors qu'il se fît une précipitation de chaux, lorsque je mêlai l'air nitreux avec l'air commun, ce que j'ai observé depuis.

« J'ai observé que s'il n'y avait point de précipitation de chaux dans la combustion du soufre, cela pouvait provenir de ce que l'air fixe et la chaux, s'unissant avec l'acide vitriolique, formaient un sel soluble dans l'eau. J'ai découvert effectivement ce sel par l'évaporation de l'eau.

« J'ai observé aussi que l'air diminué étant plus léger que l'air commun, cette circonstance favorise ma conjecture de la précipitation de l'air fixe, ou de la partie la plus pesante de l'air commun.

« Ce fut d'après cette idée, et d'autres analogues à celle-là, que je me donnai tant de peine pour mêler l'air fixe avec l'air diminué par la respiration ou par la putréfaction, dans la vue de le rendre de nouveau propre à la respiration : et je crus avoir réussi en général à un degré considérable.

« J'ajouterai aussi, ce que je n'avais pas dit auparavant, que je tâchai une fois, mais sans résultat, de conserver des souris en vie dans le même air, sans le renouveler, en leur fournissant de l'air fixe, lorsque l'air dans lequel elles étaient renfermées commença d'être vicié par leur respiration. Ce fut aussi sans succès que je renfermai, pendant quelques mois, une quantité de chaux vive, dans une quantité donnée d'air commun, dont je croyais qu'elle pourrait extraire l'air fixe.....

« Il est maintenant évident que l'air commun diminué par l'un des procédés dont j'ai fait mention, étant la même chose, ainsi que je l'observé, que l'air diminué par tout autre (puisqu'il n'est plus susceptible de diminuer ultérieurement de la part d'aucun autre de ces procédés), il est évident, dis-je, que la perte qu'il essuie dans tous les cas, est en partie celle de l'air fixe qui entrait dans sa constitution. L'air fixe ainsi précipité de l'air commun par le moyen du phlogistique s'unit avec la chaux, s'il y en a de prête à le recevoir, à moins qu'il ne se trouve à portée quelqu'autre substance avec laquelle il ait une grande affinité, comme les chaux métalliques. »

Avant d'aller plus loin, résumons les opinions de Lavoisier, de Schéele et de Priestley sur la composition de l'air atmosphérique.

Suivant Schéele, l'air ordinaire est composé d'*air vicié* et d'*air pur*; lorsque l'*air pur* se combine au phlogistique, il disparaît en traversant les pores des vaisseaux, et il ne reste plus dans ceux-ci que l'*air vicié*. Pour Priestley, l'air est formé d'*air fixe* (acide carbonique), et d'*air déphlogistiqué* (oxygène) : si on fournit du phlogistique à l'air, celui-ci se combine à l'*air déphlogistiqué* pour former de l'*air phlogistiqué*, tandis que l'*air fixe* (acide carbonique) se précipite.

Lavoisier considère l'air comme formé de deux gaz : l'un, éminemment propre à la respiration et à la combustion ; l'autre incapable d'entretenir la respiration ni la combustion. C'est le premier de ces gaz qui se combine avec les métaux pour former les chaux métalliques, avec le charbon pour former l'acide carbonique, avec le phosphore pour former l'acide phosphorique, etc. Il établit la composition de l'air par l'expérience remarquable que nous avons rapportée au commencent de ce chapitre. Et non seulement il fait l'analyse de l'air, mais il en opère la synthèse; il mélange les deux gaz qu'il a séparés par l'analyse, et constate que le produit jouit de toutes les propriétés de l'air ordinaire. Ces preuves n'eurent pas le don de convaincre Macquer, qui écrivit encore dans la seconde édition de son *Dictionnaire de Chimie* : « On regarde l'air comme un corps simple élémentaire, et principe primitif, parce qu'on ne peut lui causer d'altération ni le décomposer par les moyens connus de la chimie. »

Quel est donc parmi ces trois chimistes celui qui se faisait l'idée la plus exacte de la véritable composition de l'air? Pour tout esprit impartial, la réponse n'est pas douteuse.

Mais, en outre, l'opinion que ces trois illustres chimistes s'était formée sur la composition de l'air atmosphérique, et la marche qu'ils avaient suivie pour arriver à déterminer celle-ci, montrent bien l'immense distance qui sépare Lavoisier de ses éminents concurrents. Dumas a tracé d'une main magistrale, dans ses *Leçons de philosophie chimique*, un parallèle remarquable entre Lavoisier, Priestley et Schéele :

« Divers de pays, d'âge et de position, comme ils diffèrent d'esprit et de génie, tous les trois travaillent à la même tâche, avec un égal courage, pendant le même temps, mais non avec la même fortune. L'un, homme du monde, riche, entouré de l'élite des savants et marchant à leur tête, s'élève au-dessus de toutes les gloires contemporaines, l'autre ecclésiastique, théologien fougueux, homme politique par position, sans fortune, mais soutenu par quelques amis des sciences, jette un éclat passager, mais un éclat si vif que nous en sommes encore éblouis. Le dernier, élève en pharmacie, pauvre et modeste, ignoré de tous et se connaissant à peine, inférieur au premier, mais bien supérieur au second, maîtrisant la nature de son côté à force de patience et de génie, lui arrache ses secrets et s'assure une éternelle renommée.

« Entre eux s'établit une lutte animée, et pourtant leurs efforts tendent au même but sans qu'ils s'en aperçoivent toujours, mais les idées qu'ils débattent sont si saisissantes qu'ils ne s'en écartent jamais. Et quand, au bout de quelques

années, leur tâche commune est accomplie, quand ils n'ont plus qu'à jouir de leur gloire, qu'à se reposer sur leurs nobles souvenirs, une destinée implacable vient s'appesantir sur eux, les brise comme trois instruments providentiels dont la mission est terminée ; et la nature qu'ils ont tant tourmentée semble éprouver quelque repos.....

« Schéele établit, il est vrai, la véritable composition de l'air qu'il présente comme formée de deux principes, dont l'un est aborbée par les sulfures alcalins et un certain nombre d'autres corps, tandis que le second qu'il nomme *air corrompu*, reste intact ; son analyse de l'air est même assez exacte. D'un autre côté, ayant obtenu l'oxygène en décomposant par le feu le nitre, l'acide nitrique, le peroxyde de manganèse, l'oxyde de manganèse, l'oxyde de mercure, l'oxyde d'argent, il décrit très bien toutes les propriétés de ce gaz, qu'il désigne sous le nom d'*air du feu*. Jusque là tout est bien, il est encore dans le domaine des faits; mais cherche-t-il à s'élever plus haut, il tombe dans des théories où l'on a peine à concevoir qu'un esprit si pénétrant ait pu se jeter. Pour lui, la chaleur et la lumière sont composées de phlogistique et d'air du feu ; il suppose pesant le phlogistique et l'air du feu, et, par une bizarrerie dont on ne saurait se rendre compte, il admet que, de leur combinaison, peut résulter un corps sans pesanteur ; il s'imagine que ce produit devient assez subtil pour traverser le verre et s'évanouir, d'abord sous forme de chaleur, puis à l'état de lumière. Enfin, pour expliquer la remarque qu'il avait faite, que l'azote, son *air corrompu*, était un peu plus léger que l'air, il le regarde comme un peu dilaté par la production énorme de chaleur qui s'est produite, pendant la combustion du corps qui s'est emparé de l'oxygène et dont il croit que cet air corrompu garde toujours quelque chose.

« Ainsi Schéele, avec des expériences dont le nombre, la variété, l'exactitude vous étonnent à chaque instant, arrive à des conclusions si erronées et si étranges, que Lavoisier les a dissipées d'un souffle...

« C'est Priestley qui, l'un des premiers, est venu fournir au monde quelques notions expérimentales sur l'air, la respiration, la combustion, la calcination, c'est-à-dire sur ces grandes opérations qui sans cesse altèrent, modifient, renouvellent l'aspect du globe, et sans lesquelles notre terre, avec sa surface éternellement aride et immuable, parcourerait l'espace comme un cadavre inutile.

« Mais, pour coordonner les faits qu'il observait, pour imaginer la théorie générale à laquelle il préparait de si riches matériaux, il fallait cette logique puissante qui lui a manquée, il fallait un vrai génie. Or, si Priestley pouvait, sans connaissances chimiques, découvrir des gaz, les étudier, mettre à nu leurs propriétés et faire une foule d'observations détachées, toujours utiles et souvent même éclatantes, Priestley ne pouvait pas exécuter si aisément la réforme que ses propres découvertes rendaient imminente. Privé de connaissances chimiques, la théorie devait être son écueil, et d'autant plus qu'il en sentait moins l'importance.

« Comme il fait ses expériences sans motif et sans plan arrêté, leurs résultats ne se groupent jamais dans son esprit ; aussi, à mesure qu'il trouve des cas

nouveaux, il s'égare davantage. Plus ses découvertes se multiplient, moins il s'en rend compte ; plus la lumière qui doit jaillir de ses observations semble près de briller, et plus l'obscurité de ses idées se montre profonde.

« Rien de curieux comme la lecture de ses ouvrages. Toujours disposé à donner à quelque hasard le mérite de ses découvertes, Priestley affecte beaucoup d'humilité dans ses écrits, mais il y parle constamment de lui.

« Il fait bon marché de ses opinions ; mais il n'en abandonne aucune, et il attaque avec aigreur les opinions d'autrui. Pour lui les faits sont tout ; il leur porte le plus grand respect et ne refuse jamais de s'y soumettre..., pourvu toutefois qu'il soit question des faits qu'il a observés. Quant aux faits d'autrui, ils lui semblent tous douteux ou même falsifiés ; lui seul est homme exact, véridique et bon raisonneur.....

« S'agit-il de la découverte de l'oxygène, de cette découverte qui devait renouveler la face des sciences naturelles, il trouve que l'oxyde rouge de mercure lui fournit un gaz. Il confond ce gaz avec le protoxyde d'azote. Quelque temps après, il l'essaye avec le bioxyde d'azote, comme s'il s'agissait d'analyser l'air, et il est tout surpris de voir rougir le mélange ; alors il le confond avec l'air. Mais par hasard il plonge une bougie dans le résidu, et, à sa grande surprise, elle y brûle. Pourquoi cette épreuve ? Il l'ignore.

« Si, dit-il, je n'avais eu devant moi une chandelle allumée, je n'aurais pas fait cette preuve, et toute la suite de mes expériences sur cette espèce d'air serait restée dans le néant. » Marchant ainsi de surprise en surprise, d'un hasard à l'autre, il en arrive à établir que ce gaz est un produit nouveau, homogène, la partie respirable et comburante de l'air, magnifique conclusion sans doute, mais qui, loin de prouver que le génie n'est qu'un mot, ou qu'on peut s'en passer, prouve seulement combien est grande la puissance de l'expérimentation ; car c'est bien à elle qu'appartient toute la gloire de cette découverte....

« Après avoir montré le culte que Priestley rend au hasard, pour compléter l'exposition de sa philosophie, il suffit de se rappeler une de ses opinions favorites. « Plus un homme a d'esprit, plus il est fortement attaché à ses erreurs, son esprit ne servant qu'à le tromper, en lui donnant des moyens d'éluder la force de la vérité. » A ce compte, certes jamais homme n'eut autant d'esprit que Priestley, car jamais homme ne fut plus que lui attaché à ses erreurs.

« En effet, après tant de brillantes découvertes, après l'observation d'une multitude de faits en opposition avec le phlogistique, il a mis un tel entêtement à soutenir cette théorie, qu'il est mort dans l'impénitence finale. Il est mort phlogisticien et seul de son avis au monde, lui dont les opinions, quelques années avant, faisaient loi en Europe. Quel contraste !

« En 1776, ses découvertes étaient l'objet de l'admiration de tous les savants et tenaient le monde en suspens... En 1796, cet homme dont l'autorité avait été si grande dans la science, et que le vulgaire avait cru destiné à changer nos destinées, cet homme a disparu de la scène, et son souvenir même s'est évanoui.....

« C'est en 1772, le 1er novembre, date que lui-même a pris soin de nous con-

server, avant la découverte de l'oxygène, que Lavoisier consigna, dans une note déposée à l'Académie des sciences, les faits qui lui ont évidemment servi de point de départ pour la formation de l'admirable théorie qui a rendu son nom si justement illustre entre les plus illustres.

« Dans cette note, il dit : « Depuis quelques jours j'ai découvert que le soufre en brûlant donne naissance à un acide en augmentant de poids ; il en est de même du phosphore. Cette augmentation de poids vient de la fixation d'une prodigieuse quantité d'air. Si les métaux calcinés augmentent également de poids, c'est qu'il y a également fixation d'air, et par une vérification certaine je puis démontrer qu'il en est ainsi. En effet, si je prends une chaux métallique, si je la calcine avec du charbon en vaisseaux clos, au moment où elle se réduit, au moment où la litharge se change en plomb métallique, par exemple, on y voit reparaître l'air qui s'était fixé lors de la calcination, et l'on peut recueillir un produit gazeux dont le volume est au moins mille fois plus grand que celui de la litharge employée. »

« Ainsi, dès 1772, à une époque où ses recherches avaient à peine été dirigées vers l'étude de la chimie, il établit nettement que les corps en brûlant augmentent de poids, par suite d'une combinaison, d'une fixation d'air, et qu'on peut ensuite faire reparaître celui-ci sous sa forme première. « Cette découverte, dit Lavoisier, me paraît une des plus intéressantes qu'on ait faites depuis Stahl, » jugement que la suite de ses travaux n'a fait que confirmer et auquel la postérité donne une ratification éclatante.

« Permettez-moi d'insister, permettez-moi de vous faire remarquer encore que, dès 1772, Lavoisier possédait l'idée fondamentale sur laquelle tous ses travaux se sont appuyés, et qu'il y a été conduit par cet emploi de la balance que lui seul connaissait alors ; car, avant Lavoisier, les chimistes ignoraient l'art de peser. Dès cette époque, il sait donc que la combustion est due à une fixation d'air, que le corps en brûlant augmente de poids ; et sous ce rapport Lavoisier est tellement avancé, que les idées qu'il émettait ne pouvaient même pas être comprises.

« Si j'insiste particulièrement sur cette remarque, c'est qu'elle jette le plus grand jour sur toutes les questions de priorité que le hasard a si souvent suscitées à cette époque entre Schéele, Priestley et Lavoisier. Elle permet d'affirmer, sans crainte, que Lavoisier, avant que Schéele ou Priestley eussent rien produit dans cette direction, avait déjà arrêté positivement le fond de ses idées : les découvertes postérieures faites par d'autres ou par lui-même n'en ont modifié que la forme. On lui a prêté des faits ; mais son point de vue primitif, demeuré pur, ne s'est altéré d'aucun emprunt.

« Voulez-vous apprécier, du reste, toute la distance qui sépare Lavoisier de ses contemporains, lisez cette lettre de Macquer écrite, non en 1772, mais en 1778 ; non au moment où ses idées en germe pouvaient être confondues avec tant d'autres théories hasardées qu'un jour voit naître et mourir, mais six ans plus tard, et quand les idées de Lavoisier avaient déjà pour nous un sens complet et basé sur d'irréprochables expériences.

« M. Lavoisier, écrit Macquer, m'effrayait depuis longtemps d'une grande dé-

« couverte qu'il réservait *in petto*, et qui n'allait à rien moins qu'à renverser toute « la théorie du phlogistique. Où en aurions-nous été avec notre vieille chimie s'il « avait fallu rebâtir un édifice tout différent ? Pour moi, je vous avoue que j'aurais « abandonné la partie. Heureusement M. Lavoisier vient de mettre sa découverte « au grand jour, dans un mémoire lu à la dernière Assemblée publique de l'Aca- « démie, et je vous assure que depuis ce temps, j'ai un grand poids de moins sur « l'estomac ».

« Pauvre Macquer ! L'oxygène était connu, l'air analysé, le rôle de l'oxygène assigné dans l'oxydation et l'acidification, dans la respiration et la combustion : dix mémoires pleins de faits avaient éclairé toutes ces questions de la lumière la plus vive, et Macquer, et les autres chimistes de l'époque comme Macquer, n'y comprennent pas davantage ; tandis que Lavoisier, six années auparavant, alors que sa pensée commençait à peine à poindre, en mesure déjà la portée dans sa noble intelligence. « C'est la découverte la plus intéressante qu'on ait faite depuis Stahl ! » dit-il ; et ce cri de sa conscience nous prouve assez que le jeune Lavoisier avait dès lors le sentiment profond et juste de la révolution qu'il était appelé à accomplir dans les sciences, pendant les années trop courtes de son âge mûr ».

Lorsque la composition de l'air atmosphérique fut connue des chimistes et des physiciens, ils s'accordèrent généralement à la considérer comme susceptible de variation dans sa proportion d'oxygène, en différents temps et en différents lieux. Nous avons déjà vu Schéele faire des expériences pendant toute l'année 1778 pour s'assurer si la quantité d'oxygène contenue dans l'air variait d'un jour à l'autre. On s'imaginait, en outre, que de cette variation dans la proportion d'oxygène dépendaient la pureté ou les qualités nuisibles de l'air. On se préoccupa donc sérieusement de créer une méthode facile pour déterminer la quantité d'oxygène contenue dans un volume connu d'air. Plusieurs procédés, tous fondés sur la propriété que possèdent certains corps, d'absorber l'oxygène, sans exercer d'action sur l'azote, ne tardèrent pas à être proposés. Ces corps étaient introduits dans une éprouvette graduée contenant de l'air et reposant sur la cuve à l'eau ; de la diminution de volume éprouvée par l'air renfermé dans l'éprouvette, on déduisait la proportion d'oxygène. Les appareils employés à cet usage reçurent le nom d'*eudiomètres*, parce qu'on les considérait comme susceptibles de mesurer la pureté de l'air.

Priestley découvrit qu'en mêlant du bioxyde d'azote avec de l'air et en tenant ce mélange sur l'eau, il en résultait une diminution de volume rapide, en raison de la combinaison de ce gaz avec l'oxygène de l'air, et de l'absorption par l'eau de l'acide hypoazotique qui prend naissance. Lorsqu'on mêle du bioxyde d'azote avec de l'azote, le mélange n'éprouve aucune diminution de volume ; mais si l'on mêle le bioxyde d'azote, dans les proportions convenables, avec l'oxygène, l'absorption est complète. Par conséquent, dans tous les cas de mélange du bioxyde d'azote avec l'air, la diminution de volume sera proportionnelle à la quantité d'oxygène ; on pourra donc déduire de cette diminution la proportion d'oxygène contenue dans l'air analysé, en admettant que les principes constitutifs de l'air atmosphérique soient susceptibles de variations quantitatives. C'est

en se basant sur ces faits que Priestley construisit le premier eudiomètre. Sa méthode consistait à mêler ensemble dans une cloche des volumes égaux d'air et de bioxyde d'azote, puis à introduire ensuite le mélange dans une éprouvette graduée ayant environ un mètre de longueur et reposant sur l'eau. Il mesurait la diminution du volume éprouvé par l'air, et l'exprimait par le nombre des centaines de parties restantes. Ainsi supposons que le volume du mélange à parties égales d'air et de bioxyde d'azote ait été, dans une de ses expériences de 200 parties, et la diminution de volume de 96 parties; Priestley aurait, dans ce cas, indiqué la pureté de l'air par le nombre 104 (= 200 — 96).

Falconer de Bath, Fontana, Ingenhousz perfectionnèrent successivement l'eudiomètre de Priestley. Cavendish fit ensuite des expériences d'une exactitude remarquable pour déterminer quantitativement les proportions d'oxygène et d'azote contenues dans l'air. Il introduisait 125 volumes de bioxyde d'azote dans un vaisseau de verre, et y faisait passer ensuite très lentement 100 volumes de l'air à examiner, en agitant continuellement l'éprouvette contenant le bioxyde d'azote. La diminution de volume, lorsqu'il opérait ainsi, était presque toujours constante. La plus considérable s'élevait à 110, la moindre à 106,8, et la moyenne à 108,2. Il constata que la variation dans cette diminution de volume dépendait, non de l'air essayé, mais de l'état de l'eau dans laquelle se faisait l'expérience. Si, au contraire, en employant 100 volumes de bioxyde d'azote et 100 volumes d'air, il faisait passer le bioxyde d'azote dans l'air atmosphérique, la diminution n'était plus alors que de 90 mesures.

Cavendish conclut de ses expériences que les quantités d'azote et d'oxygène contenues dans l'air étaient constantes. Pour déterminer la quantité exacte d'oxygène qui y existe, il fit des mélanges d'oxygène et d'azote dans des proportions diverses, et s'assura que celui de 10 mesures d'oxygène, le plus pur qu'il lui fut possible de se procurer, avec 38 mesures d'azote, éprouvait exactement par le bioxyde d'azote la même diminution de volume que l'air atmosphérique. Il en déduisit que cet air est composé en volume de 10 parties d'oxygène et de 38 parties d'azote, et que, par conséquent, la composition centésimale de l'air est la suivante:

Azote.....	79.16
Oxygène.....	20.84
	100.00

Davy, pour faire disparaître les anomalies qui se présentent souvent dans l'emploi de cette méthode, lorsqu'on n'opère pas avec tous les soins possibles, proposa de se servir du bioxyde d'azote dans un état différent. Après avoir fait absorber ce gaz jusqu'à saturation, soit par du sulfate, soit par du chlorure de fer, il employait le liquide brun ainsi obtenu pour enlever l'oxygène à l'air. Il analysa par ce procédé de l'air puisé à Bristol et sur les côtes de Guinée, et trouva qu'il contenait environ 21 p. 100 d'oxygène.

Volta proposa une autre méthode pour l'analyse de l'air, consistant à séparer l'oxygène de l'air au moyen de l'hydrogène. Il introduisait dans une éprou-

vette en verre graduée des mélanges en proportion déterminées d'hydrogène et d'air, et faisait ensuite passer une étincelle électrique à travers les gaz. Il jugeait de la pureté de l'air par le volume du résidu. Ce moyen eudiométrique fut ensuite employé par Gay-Lussac et Humbold. Ils mélangeaient 100 volumes d'air et de 100 volumes d'hydrogène dans l'eudiomètre de Volta, puis faisaient passer l'étincelle électrique ; ils constatèrent ainsi que le résidu était presque constamment de 137 volumes. 63 volumes d'un mélange d'hydrogène et d'oxygène dans les proportions voulues pour constituer de l'eau, avaient donc disparu ; en divisant 63 par 3, ils obtinrent le volume d'oxygène, soit 21.

Schéele, Achard, Reboul, Séguin et Lavoisier, Berthollet absorbaient l'oxygène de l'air au moyen du phosphore. A la combustion vive du phosphore, à laquelle on avait généralement recours, Berthollet substitua la combustion lente. Dans une éprouvette graduée contenant l'air à analyser, et reposant sur l'eau, il introduisait un cylindre de phosphore fixé sur une tige de verre et assez long pour traverser à peu près tout l'air contenu dans l'éprouvette, puis abandonnait l'expérience à elle-même jusqu'à ce que le phosphore cessât d'être lumineux dans l'obscurité. Le résidu ne consiste plus alors qu'en azote, tenant en dissolution, suivant Berthollet, une portion du phosphore qui augmente son volume de 0,025. Par conséquent le volume du résidu, diminué de ses 0,025, indique le volume de l'azote contenu dans l'air. En retranchant ce volume du volume primitif de l'air employé, on a la proportion d'oxygène renfermé dans cet air. Berthollet trouva ainsi que l'air est composé environ de 21 volumes d'oxygène et de 19 volumes d'azote.

Gay-Lussac puisa, dans son ascension aréostatique, de l'air à 6400 mètres au-dessus de Paris, et s'assura qu'il avait exactement la même composition que l'air pris à la surface de la terre.

Toutes les méthodes que nous venons d'inquer pour l'analyse de l'air ne sont pas d'une exactitude rigoureuse. On ne peut, en effet, opérer que sur des quantités très faibles d'air, de sorte que la moindre erreur commise dans la lecture des volumes a une influence très sensible sur l'exactitude des résultats. Il faut encore ajouter à cette cause d'erreur, celles provenant des mesures de la pression atmosphérique et de la température des gaz, qui ne peuvent être prises avec une exactitude parfaite.

Dumas et Boussingault, en 1841, ont substitué à ces procédés une méthode de laquelle est exclue toute appréciation de volume, et qui permet de doser, directement par la balance, l'oxygène et l'azote contenus dans l'air. Elle consiste à faire passer un courant d'air, dépouillé de sa vapeur d'eau et de son acide carbonique, sur de la tournure de cuivre chauffée au rouge ; l'oxygène est absorbé par le métal, tandis que l'azote se rend dans un ballon en verre, dans lequel on a fait préalablement le vide et dont on connaît le poids.

L'appareil employé par ces savants se compose d'un ballon en verre A de 15 à 20 litres de capacité (fig. 39), communiquant à l'aide d'une armature munie d'un robinet R' avec un tube en verre vert BB', rempli de tournure de cuivre et portant à ses extrémités deux robinets r et r'. Ce tube est disposé sur une grille

à analyse, afin de pouvoir être chauffé au moyen de charbons ; il communique avec une série de tubes destinés à purifier l'air.

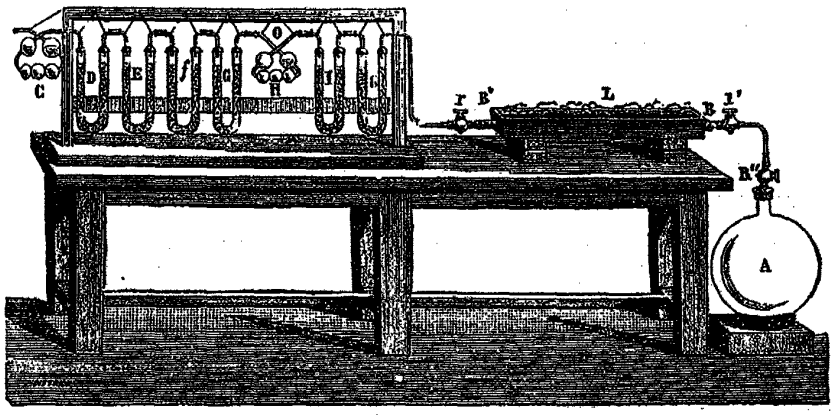


Fig. 39. — Appareil de Dumas et Boussingault.

On commence par faire le vide dans le ballon A, puis on en détermine exactement le poids. On fait également le vide dans le tube BB′ rempli de cuivre, et on le pèse. On monte l'appareil ainsi que le montre la figure, on chauffe le tube BB′ au rouge et on ouvre ensuite avec précaution les robinets r, r', R″ ; l'air extérieur est aspiré par le ballon A, passe dans l'appareil à boules de Liebig C contenant une dissolution concentrée de potasse, dans les tubes D et D renfermant de la pierre ponce imbibée d'une dissolution de potasse, et dans les tubes suivants F et G remplis de potasse en morceaux. Cette première série de tubes est destinée à absorber l'acide carbonique de l'air.

L'air traverse ensuite un second tube de Liebig H contenant de l'acide sulfurique récemment bouilli, puis les tubes I et K pleins de pierre-ponce imbibée d'acide sulfurique. Cette seconde série de tubes absorbe l'humidité de l'air. L'air, dépouillé de son acide carbonique et de sa vapeur d'eau, arrive alors sur le cuivre chauffé au rouge ; celui-ci s'empare de l'oxygène, tandis que l'azote se rend dans le ballon A. Il ne faut aspirer l'air que très lentement ; aussi les robinets r, r' et R″ ne doivent-ils être ouverts que très peu, de façon à ce que la rentrée de l'air dure plusieurs heures.

Lorsque l'opération est terminée, on referme les robinets, on démonte l'appareil, puis on pèse le ballon A et le tube BB′. L'augmentation de poids du ballon A représente le poids de l'azote qu'il contient ; l'augmentation de poids du tube BB′ indique le poids de l'oxygène fixé sur le cuivre, plus le poids d'une certaine quantité d'azote renfermé dans ce tube. On fait le vide dans le tube BB′ et on pèse de nouveau ; la différence de poids indique la quantité d'azote qu'il renfermait. Ce poids doit être ajouté à celui de l'azote contenu dans le ballon A.

Soient P le poids du ballon vide, et P′ son poids plein d'azote ; P′ — P représente le poids de l'azote qu'il renferme après l'expérience. Soient p le poids du

tube BB′ contenant la tournure de cuivre et vide d'air, p', son poids après l'expérience, c'est-à-dire lorsqu'il renferme l'oxygène absorbé par le cuivre et une certaine quantité d'azote, et p'' son poids lorsqu'on en a extrait l'azote : $p' - p''$ donne la quantité d'azote qu'il contenait, et $p''-p$ le poids de l'oxygène fixé par le cuivre.

La quantité d'azote contenu dans l'air analysé est égale à :

$$(P' - P) + (p' - p'')$$

Celle de l'oxygène est égale à $p'' - p$.

Dumas et Boussingault ont trouvé ainsi que l'air, dépouillé de sa vapeur d'eau et de son acide carbonique, est composé en poids de :

Oxygène.	23
Azote	77
	100

L'exactitude de ces quantités en poids se trouve confirmée par ce fait que, après leur réduction en volumes, on obtient précisément 100, ce qui n'était arrivé avec aucun des poids relatifs d'oxygène et d'azote obtenus par les autres méthodes.

En effet, appelant x le volume d'oxygène, et y le volume d'azote contenu dans 100 litres d'air, et sachant que la densité de l'oxygène est égale à 1,1056, et celle de l'azote à 0,9714, on a les équations suivantes :

$$\begin{cases} x + y = 100 \\ \dfrac{x \times 1{,}1056}{y \times 0{,}9714} = \dfrac{23}{77} \end{cases}$$

Résolvant ces équations, on trouve pour la composition de l'air un volume :

$x =$	20,8 oxygène
$y =$	79,2 azote
	100.0

Ainsi l'air est constitué essentiellement d'azote et d'oxygène. Mais ces deux gaz sont-ils simplement mélangés ou bien sont-ils combinés? En outre, la composition de l'air est-elle partout la même? Ne varie-t-elle pas avec la hauteur, la latitude, etc.?

Pour Proust, Dobereiner, Falkner, Thomson, la constance des éléments de l'air était un fait si bien acquis, qu'ils regardaient l'air comme un véritable composé chimique formé de 20 volumes d'oxygène pour 80 volumes d'azote. Pour Dalton, l'air était un mélange variable d'oxygène et d'azote, plus riche en oxygène dans les régions que nous habitons, et dans lequel l'azote devenait prédominant à mesure qu'on s'élève dans l'atmosphère. A cet égard les opinions de Dalton étaient vives et profondes : elles avaient, dit Dumas, tout le caractère des convictions mathématiques.

C'est, en effet, moins sur l'expérience que sur le calcul, que cette opinion se fondait; ce calcul, présenté sous une forme un peu différente par Babinet, l'a conduit à des résultats analogues.

D'après ces calculs, l'air étant formé à Paris, de 20 d'oxygène pour 79 d'azote en volume, on aurait les compositions suivantes à diverses hauteurs :

	Oxygène p. 100 d'air.
0.....	21
200 mètres...	20,46
6000 —	19,42
10000 —	18,42.

De nombreuses analyses exécutées sur de l'air puisé en différents lieux de la terre, sur les sommets des montagnes ou dans les ascensions à des altitudes encore plus élevées, et au niveau du sol, permettent d'affirmer que la composition de l'air en oxygène et en azote peut être considérée comme à peu près constante.

Gay-Lussac, dans sa célèbre ascension aérostatique, recueillit de l'air à 7000 mètres de hauteur, et l'analyse ne lui donna aucune différence entre la composition de l'atmosphère dans ces hautes régions et celle de l'air qu'on avait puisé au même instant à Paris au niveau du sol.

Boussingault, dans ses voyages aux Cordillières des Andes, fit de nombreuses analyses de l'air pris à des altitudes très différentes, et arriva aux mêmes conclusions.

En 1841, MM. Bravais et Martins s'établirent sur le Faulhorn, montagne de l'Oberland bernois, où ils devaient passer 18 jours. Ils transportèrent au sommet de la montagne, à 2,680 mètres d'altitude, 12 ballons de verre d'environ 15 à 20 litres de capacité chacun, dans lesquels on avait fait le vide. Là, à des jours et à des heures convenus à l'avance, ils les remplirent d'air pendant que l'on effectuait à Paris des analyses comparatives. En même temps, M. Brunner exécutait à Berne, les mêmes jours et aux mêmes heures, des expériences analogues. Ces trois séries de recherches donnèrent des résultats identiques ; par conséquent, la composition de l'air est la même au Faulhorn, à Paris et à Berne.

De nouvelles recherches de M. Marignac à Genève, de M. Stas à Bruxelles, de Lévy à Copenhague, confirmèrent cette constance de la composition de l'air atmosphérique, quels que soient les lieux et l'altitude.

Cependant une différence sensible a été constatée entre la composition de l'air recueilli au-dessus du sol et celle de l'air en contact avec l'eau de la mer. C'est un physicien danois, Lévy, qui a fait cette observation.

Dans une traversée entre le Hâvre et Copenhague, il recueillit une certaine quantité d'air aussi près que possible de la surface de la mer, et compara la composition de cet air avec celle de l'air pris à Copenhague et sur la côte à 12 mètres au-dessus du niveau et par le vent de mer; il trouva les propositions suivantes d'oxygène :

Oxygène de l'air à Copenhague.	229,98 p. 1000 (en poids).	
— à côté de Krombog.	230,16	—
— en mer.	224,73	—

Cette différence dans les proportions de l'oxygène contenu dans l'air puisé sur terre et au-dessus de la mer, provient de ce que l'oxygène est plus soluble que l'azote. Ce fait, joint aux petites différences constatées dans la composition de l'air en divers lieux, prouve que l'air est un mélange et non une combinaison.

M. Regnault a indiqué un procédé commode pour recueillir et conserver l'air atmosphérique. Le récipient employé par le savant physicien consiste en un tube de verre effilé en pointe à ses deux extrémités (fig. 40): afin d'éviter la rupture de ces pointes, pendant le transport, on les recouvre de deux petites cloches mastiquées par dessus, et chaque tube est enfermé dans un étui en carton.



Fig. 40. — Appareil de Regnault.

Pour faire une prise d'air en un lieu quelconque, il suffit de ramollir le mastic et de détacher les deux petites cloches, puis de mettre une des parties effilées du tube en communication, à l'aide d'un tube en caoutchouc, avec un soufflet ordinaire. En faisant fonctionner celui-ci, on chasse l'air primitivement enfermé dans le tube de verre et on le remplace par l'air de la localité où on opère. On ferme ensuite hermétiquement le tube en étirant ses deux pointes préalablement chauffées au-dessus d'une lampe à alcool, puis on remastique les deux cloches pour protéger les pointes fermées.

V. Regault envoya un grand nombre de ces tubes dans différents lieux de la terre, et en confia d'autres à des officiers de marine ; il put ainsi recueillir et opérer dans son laboratoire du collège de France sur de l'air puisé dans les deux hémisphères, d'une façon identique, et à des époques et à des heures déterminées. Les prises d'air étaient faites, en effet, dans chaque localité les 1ers et les 15 de chaque mois, à midi, temps moyen du lieu.

« C'est en 1847 que s'organisait ce vaste travail, dit Moitessier, malheureusement les évènements politiques de 1848 vinrent en compromettre l'exécution. La plupart des tubes qui avaient été envoyés à leur destination furent perdus, et il était difficile de songer, à cette époque, à rétablir immédiatement une base d'opération aussi large. Malgré ces fâcheux contre-temps, M. Regnault est parvenu à recueillir un nombre considérable d'échantillons, et plusieurs centaines d'analyses lui ont permis de formuler des conclusions que l'on doit regarder comme une expression fidèle de la vérité. » La quantité d'oxygène en volume, constatée par Regnault, dans tous ces échantillons, ne varia, en général, que de 209 à 210. Cependant, dans certaines prises d'air faites dans les pays chauds, la proportion d'oxygène descendit à 203.

Corps dont on a reconnu la présence dans l'air. — L'air est bien un mélange à proportion constante d'oxygène et d'azote, mais d'autres substances gazeuses s'y trouvent toujours associées ; les plus importantes d'entre elles sont la vapeur d'eau et l'acide carbonique. Lavoisier avait déjà prévu qu'un grand nombre de substances devaient se trouver mêlées à l'oxygène et à l'azote. « On conçoit,

dit-il, que l'atmosphère doit être le résultat et le mélange : 1° de toutes les substances susceptibles de se vaporiser ou plutôt de rester dans l'état aériforme, au degré de température dans lequel nous vivons, et à une pression égale au poids d'une colonne de mercure de 27 pouces de hauteur ; 2° de toutes les substances fluides ou concrètes susceptibles de se dissoudre dans ces assemblages de différents gaz ». L'expérience a parfaitement justifié ces prévisions : les progrès de l'analyse ont permis de découvrir dans l'air un assez grand nombre de substances. Ainsi on a trouvé dans l'air, outre la vapeur d'eau et l'acide carbonique, de l'ammoniaque, de l'acide nitrique, de l'acide nitreux, de l'ozone, de l'acide sulfurique, de l'acide sulfureux, de l'iode, un carbure, et un grand nombre de corpuscules de nature diverse.

Vapeur d'eau. — Depuis fort longtemps, on sait que l'atmosphère contient une certaine quantité d'eau. Relativement à l'état de l'eau dans l'air, on a admis, jusqu'au commencement de ce siècle, deux opinions ; les uns croyaient que cette eau se trouvait dissoute dans l'air, de la même manière qu'un sel est tenu en dissolution dans l'eau ; les autres pensaient, et c'est cette opinion qui a prévalu, que cette eau s'y trouve à l'état de vapeur.

C'est Hooke, qui émit la première opinion dans sa *Micrographia ;* elle fut soutenue ensuite par Halley et par Leroy de Montpellier, en 1751, puis, vers la même époque, par Hamilton. La seconde théorie, qui consiste à regarder l'eau comme existant dans l'air à l'état de vapeur, a surtout été défendue par Deluc et par Dalton.

L'origine de la vapeur d'eau atmosphérique s'explique facilement par l'évaporation spontanée qui a lieu constamment à la surface des mers, des lacs, des fleuves, etc. ; le sol même, imprégné d'humidité par les pluies, y contribue aussi pour une bonne part. Cette évaporation est activée par l'agitation de l'air ; en effet, si l'atmosphère est parfaitement tranquille, la partie qui se trouve au-dessus des eaux, bientôt saturée d'humidité, ne pourra plus en prendre de nouvelle ; mais, si, au contraire, la couche déjà saturée est chassée par le vent et remplacée par une nouvelle couche d'air sec, celle-ci se saturera à son tour, sera emportée par le vent et remplacée par une nouvelle couche d'air sec, et ainsi de suite. Les vents, après avoir facilité l'évaporation, transportent la vapeur d'eau dans les diverses contrées de la Terre, et la mélangent à l'air sec, si bien que, même à des distances considérables des eaux, l'air n'est jamais dépourvu d'humidité.

Des phénomènes météorologiques importants, tels que les brouillards, les nuages, les pluies, la neige, la rosée, etc., sont la conséquence de la condensation de cette vapeur soit dans l'air même, soit à la surface du sol.

La proportion de vapeur d'eau contenue dans l'air n'est pas constante ; elle varie d'un point à un autre du globe, et, en outre, varie en chaque point suivant la température et les conditions météorologiques. Elle croît, en général, avec la température ; elle augmente donc quand on se rapproche de l'équateur. Elle est aussi plus grande sur la mer que sur les côtes, et sur les côtes que dans l'intérieur des continents, où se rencontrent souvent d'immenses espaces desséchés comme les déserts de l'Afrique et de l'Asie, les steppes de la Sibérie, les

plaines de l'Orénoque, l'intérieur de la Nouvelle-Hollande, d'où soufflent des vents très secs.

Acide carbonique.— Ce fut le Dr Black qui constata l'existence du gaz acide carbonique comme partie constituante de l'atmosphère, immédiatement après qu'il eut reconnu la nature de ce fluide particulier. Il constata la présence de l'acide carbonique dans l'atmosphère en exposant dans celle-ci un vase rempli d'eau de chaux ; il vit la surface du liquide se recouvrir d'une pellicule de carbonate de chaux, résultant de l'union de la chaux avec l'acide carbonique de l'air : en renfermant cette eau de chaux dans des flacons bien bouchés, il empêcha la formation de cette pellicule. Il en conclut donc, avec raison que l'air renferme de l'acide carbonique.

L'acide carbonique existe au sein de l'atmosphère dans tous les lieux du globe et à toutes les altitudes. Le dosage de l'acide carbonique de l'air a été l'objet de nombreuses expériences faites dans la première moitié de ce siècle par des savants illustres, français et étrangers, parmi lesquels il faut surtout citer de Saussure et Boussingault.

La question a été reprise dans ces derniers temps par MM. Schlœsing, Reiset, Albert Lévy, Muntz et Aubin.

Ce gaz provient de différentes sources. Tous les animaux dans l'acte de la respiration absorbent de l'oxygène, et exhalent de la vapeur d'eau et de l'acide carbonique ; en outre, les volcans en dégagent continuellement des quantités énormes.

Boussingault a calculé que le Cotopaxi, un des volcans des Cordillières des Andes, rejette en un seul jour plus d'acide carbonique que n'en produirait une population dix fois supérieure à celle que possédait Paris en 1840 ; or on connaît aujourd'hui plus de 300 volcans en activité. Un grand nombre de fissures de sol dans les anciennes formations volcaniques, ainsi que beaucoup de sources minérales, laissent échapper constamment de l'acide carbonique.

A ces sources naturelles, il faut encore ajouter la combustion des substances employées à fournir la chaleur et la lumière, ainsi que la combustion lente des résidus organiques.

Il semblerait donc que la proportion d'acide carbonique contenue dans l'air dût aller en augmentant sans cesse ; cependant, d'après les nombreuses analyses exécutées dans le but de doser ce gaz, elle ne varie que dans des limites assez faibles. D'après M. Reiset, qui s'est particulièrement occupé du dosage de l'acide carbonique atmosphérique, l'air en renferme une proportion sensiblement constante, qui est de 2,042 p. 10.000 en volume, les variations extrêmes ne dépassant jamais 3 p. 100.000.

La moyenne trouvée par M. Albert Lévy, pour sept années d'expériences quotidiennes à Montsouris, est de 2,97 p. 10.000 en volume ; le maximum a été de 3,6, et le minimum de 2,2.

Les missions scientifiques envoyées par la France en diverses stations du Nouveau-Monde ont permis de doser l'acide carbonique de l'air en des lieux fort éloignés les uns des autres. MM. Muntz et Aubin, qui avaient été chargés de

la direction de ces expériences, en font connaître les résultats en ces termes. « Les proportions d'acide carbonique contenues dans l'air de ces stations éloignées ne diffèrent pas beaucoup de celles qu'on a trouvées dans notre climat; les variations, sans être beaucoup plus grandes, sont influencées par l'état du ciel et de la vitesse du vent, qui exagèrent ou atténuent les influence locales.

« Les quantités trouvées descendent quelquefois sensiblement au-dessous de celles observées en France et en Allemagne; mais les maxima ne s'élèvent pas au-dessus des nôtres. La moyenne générale est de 2,78. Elle est donc un peu inférieure à celle trouvée par M. Reiset dans le nord de la France (2,962), et à celle que nous avons trouvée nous-mêmes dans la plaine de Vincennes (2,84) et au sommet du Pic du midi (2,86). Il paraîtrait donc que la grande moyenne doive être un peu inférieure à celle qui serait établie d'après les observations faites en Europe. La moyenne des prises de nuit (2,82) est plus élevée que la moyenne générale, et, dans toutes les stations, elle est supérieure à celle des prises de jour. »

Cependant la proportion d'acide carbonique contenue dans l'air est moindre dans le voisinage des mers que dans l'intérieur des continents, et après les fortes pluies que pendant les sécheresses, sans doute à cause de la solubilité de ce gaz dans l'eau.

L'uniformité relative de répartition de l'acide carbonique dans l'atmosphère, quoique les sources de sa production soient très inégalement réparties à la surface de la terre, provient de ce que les courants atmosphériques déterminent une diffusion assez rapide de ce gaz pour que la composition de l'air n'en soit pas sensiblement modifiée. « Il est très raisonnable de dire, écrit Gay-Lussac, que l'air est toujours en mouvement, soit dans le sens horizontal, soit dans le sens vertical, et que le même lieu est alternativement baigné, dans des espaces de temps peu considérable, par l'air des pôles et par celui des tropiques. Il faut que le vent soit bien faible pour qu'il ne parcoure que 6 lieues à l'heure, et néanmoins, dans cette supposition, il ne lui faudrait que 15 heures pour parcourir la distance qui sépare Paris de Genève, et pas huit jours pour venir du pôle ou de l'équateur en France. Un mouvement aussi rapide de l'air et les courants continuels ascendants et descendants suffisent pour produire une diffusion uniforme de l'acide carbonique dans l'atmosphère, quoique les sources de ce gaz soient très variables sur la surface de la Terre, et nous ne pensons pas qu'on l'ait jamais conçue autrement. »

Si malgré les nombreuses sources qui déversent dans l'atmosphère des quantités considérables d'acide carbonique, la proportion de ce gaz n'augmente pas, cela tient à diverses causes qui tendent à le décomposer ou à le minéraliser.

Les animaux exhalent bien, pendant leur respiration, de l'acide carbonique; mais, d'un autre côté, les parties vertes des végétaux, sous l'influence de la lumière, décomposent ce gaz, fixent le carbone et rejettent l'oxygène; il est vrai que, pendant la nuit, le phénomène inverse se produit, et que les plantes se comportent comme les animaux, qu'elles absorbent l'oxygène et qu'elles exha-

lent de l'acide carbonique. C'est Priestley qui a découvert le rôle capital que les plantes exercent sur l'acide carbonique.

« J'ai eu le bonheur, dit-il, de trouver par hasard une méthode de rétablir l'air altéré par la combustion des chandelles, et de découvrir au moins une des ressources que la nature emploie à ce grand dessein : c'est la *végétation*. Je conjecture que le rétablissement de l'air vicié s'opère au moyen de ce que les plantes absorbent le phlogistique dont l'air est surchargé par la combustion des corps inflammables. Que la conjecture soit fondée ou non, je crois que le fait est incontestable. Je vais rendre compte de mes expériences sur ce sujet, en commençant par les observations que je fis sur l'accroissement des plantes dans l'air renfermé, et qui me conduisirent à cette découverte.

« On serait porté à croire que, puisque l'air commun est nécessaire à la vie végétale aussi bien qu'à la vie animale, les plantes et les animaux devraient l'affecter de la même manière. Et j'avoue que je m'attendais au même effet, la première fois que je mis une tige de menthe dans une jarre de verre renversée dans un vaisseau plein d'eau. Mais après qu'elle y eut poussé pendant quelques mois, je trouvai que l'air n'éteignait pas la chandelle, et qu'il n'était point nuisible à une souris que j'y exposai.

« La plante n'avait souffert d'autre altération que celle qui était la conséquence nécessaire de son emprisonnement ; car des plantes renfermées dans plusieurs autres espèces d'air furent toutes affectées de la même manière : chaque succession de feuilles était d'une moindre grosseur que la précédente, jusqu'à ce qu'elles vinrent enfin à n'être pas plus grosses que des têtes d'épingles ; la racine dépérit, et la tige successivement avec elle : et cependant la plante continua de pousser en haut, recevant sa nourriture à travers une tige noire et gâtée. A la troisième ou quatrième pousse de feuilles, des filaments capillaires blanchâtres poussèrent de l'insertion de chaque feuille, et quelquefois du corps de la tige, s'allongeant autant que le vaisseau pouvait le permettre ; ce qui allait à environ deux pouces, dans mes expériences. Un jet de menthe vécut de cette manière pendant tout l'été, la plante ancienne dépérissant ; et de nouveaux rejetons poussant à sa place, mais en devenant toujours moindres.

« En répétant cette expérience, il faut avoir soin de retirer toutes les feuilles mortes d'autour de la plante, de peur qu'elles ne se putréfient et n'affectent l'air. J'ai trouvé qu'une feuille de chou fraîche, mise sous un vaisseau de verre rempli d'air commun, pendant l'espace d'une seule nuit, avait tellement affecté l'air, qu'une chandelle n'y put point brûler le lendemain matin ; et cependant la feuille n'avait encore aucune odeur de putréfaction.

« Voyant que les chandelles brûlaient très bien dans l'air dans lequel les plantes avaient poussé pendant longtemps, et ayant eu d'ailleurs quelque raison de croire qu'il y avait dans la végétation quelque chose qui rétablissait l'air vicié par la respiration, je pensai qu'il était possible que le même procédé rétablit aussi l'air altéré par la combustion des chandelles.

« D'après cette idée, le 17 août 1771, je mis un jet de menthe dans une quantité d'air, dans lequel une bougie avait cessé de brûler, et je trouvai que, le 27

du même mois, une autre bougie pouvait y brûler parfaitement bien. Je répétai cette même expérience, sans la moindre variation dans le résultat, jusqu'à huit ou dix fois, pendant le reste de l'été.

« A diverses fois, je divisai la quantité d'air, dans laquelle la chandelle avait brûlé, en deux portions ; et mettant la plante dans l'une, je laissai l'autre dans la même situation que la première, c'est-à-dire dans un vaisseau de verre renversé dans l'eau, mais sans aucune plante ; et je ne manquai jamais de trouver qu'une chandelle brûlait dans la première, et s'éteignait dans l'autre.

« J'ai observé que cinq ou six jours suffisent pour rétablir cet air lorsque la plante est dans toute sa vigueur : au lieu que je l'ai gardé seul, sans plante, dans des vaisseaux de verre plongés dans l'eau, pendant plusieurs mois, sans m'apercevoir qu'il s'y fût fait la moindre altération. J'ai essayé aussi une grande variété d'opérations sur cet air, comme de le condenser, le raréfier, l'exposer à la lumière et à la chaleur, etc., et d'y introduire les effluves de bien des substances différentes, mais sans aucun effet.

« Des expériences faites dans l'année 1772 me confirmèrent dans l'idée où j'étais, que la végétation rétablissait l'air dans lequel les chandelles avaient cessé de brûler. La première de ces expériences fut faite dans le mois de mai, et je les répétai fréquemment dans le même mois et dans les deux suivants, sans manquer une seule fois de réussir.

« J'employai, pour altérer l'air, la flamme de différentes substances ; quoique je fisse usage, pour l'ordinaire, de celle des bougies ou des chandelles. L'expérience réussit parfaitement le 24 juin, avec de l'air dans lequel j'avais fait brûler de l'esprit-de-vin ; et, le 27 du même mois, elle réussit également bien avec de l'air dans lequel des allumettes soufrées avaient cessé de brûler. J'avais désespéré, l'année précédente, d'obtenir ce résultat.

« Je m'assurai que ce rétablissement de l'air dépendait de l'*état* de végétation de la plante ; car quoique j'eusse tenu pendant fort longtemps un grand nombre de feuilles de menthe, en observant de les changer souvent, dans une petite quantité d'air dans lequel des chandelles avaient cessé de brûler, je ne m'aperçus d'aucune amélioration dans l'état de l'air.

« Cet effet remarquable n'est point dû à quelque chose de particulier à la menthe, qui était la plante dont je m'étais toujours servi jusqu'en juillet 1772 ; car le 16 du même mois, je trouvai une quantité de cet air parfaitement rétablie par des tiges de mélisse qui y avaient poussé depuis le 7.

« Ce rétablissement n'était point dû aux effluves aromatiques de ces deux plantes ; car, non-seulement l'huile essentielle de menthe ne produisit point d'effet semblable, mais encore cet air vicié fut aussi parfaitement rétabli au moyen de la plante appelée seneçon, qu'on range communément parmi les méchantes herbes, et qui n'a qu'une odeur désagréable. Tel fut le résultat d'une expérience faite le 16 juillet, sur de l'air brûlé, dans lequel cette plante avait végété depuis le 8 du même mois.

« Au reste, de toutes les plantes que j'ai essayées pour cet effet, celle que j'ai trouvée la plus efficace, est l'épinard, dont l'accroissement est rapide, mais qui, pour l'ordinaire, ne dure pas longtemps dans l'eau. Une jarre d'air brûlé fut

parfaitement rétablie en quatre jours par cette plante, et une autre en deux jours. Je fis cette dernière observation le 22 juillet.

« Il est à présumer que cet effet doit le plus souvent avoir eu lieu en beaucoup moins de temps que je ne l'ai dit; par la raison que je n'ai jamais voulu faire un essai de l'air, que je ne fusse assez sûr, par des observations précédentes, que, si l'expérience devait réussir, l'effet que j'attendais avait eu déjà lieu ; de peur qu'en remettant en expérience la portion d'air dans laquelle j'aurais fait l'essai trop tôt, et qui aurait reçu nécessairement par là quelque petit mélange d'air commun, je n'encourusse le blâme de rapporter une expérience qui ne fut pas jugée tout à fait exacte; quoique je puisse y compter suffisamment moi-même, en ayant égard à la compensation qu'il y aurait eu à faire pour cette légère imperfection. »

Pringle, président de la Société Royale de Londres, en remettant, en novembre 1773, la médaille d'or à Priestley, commenta éloquemment les travaux de celui-ci sur le rôle des végétaux dans la purification de l'air. « Ces découvertes, dit Pringle, nous démontrent clairement qu'aucune plante ne croît en vain ; mais que chaque individu dans le règne végétal, depuis le chêne des forêts jusqu'à l'herbe des champs, est utile au genre humain ; que les plantes mêmes qui semblent n'être douées d'aucune vertu particulière, contribuent cependant, de concert avec toutes les autres, à entretenir notre atmosphère dans le degré de pureté nécessaire pour la vie des animaux. Les plantes vénéneuses elles-mêmes coopèrent à ce bienfait, avec celles qui se distinguent par leurs bonnes qualités. Enfin l'herbe et les forêts des pays les plus éloignés et inhabités contribuent à notre conservation, ainsi que nous contribuons à la leur. Lors donc que les exhalaisons de nos corps, devenues nuisibles à nous-mêmes, sont transportées par les vents vers ces régions éloignées, pour nous en débarrasser et servir de nourriture à leurs végétaux ; lorsque nous voyons ces vents devenir des ouragans impétueux, ne soyons pas assez inconsidérés pour croire qu'un hasard aveugle les fait naître, ni que l'auteur de la nature les excite dans son courroux ; mais reconnaissons dans ces désordres apparents la sagesse et la bonté du Créateur, qui permet les violentes agitations de ces deux éléments, pour ensevelir dans les abîmes des mers les exhalaisons putrides et pestilentielles de nos corps, que les plantes qui végètent sur la surface de la terre n'étaient pas en état d'absorber entièrement. »

Bonnet remarqua ensuite que les feuilles des plantes aquatiques se couvraient de bulles d'air au soleil ; un peu plus tard, Priestley reconnut que ces bulles gazeuses étaient de l'oxygène. Ingenhousz démontra que les feuilles n'exercent cette fonction que sous l'influence de la lumière solaire. Enfin Percival et Sennebier firent voir que la présence de l'acide carbonique était une condition essentielle du phénomène.

Une autre cause de disparition de l'acide carbonique de l'air provient de la solubilité de ce gaz dans l'eau ; les pluies, les brouillards en dissolvent des quantités notables, et les font retourner au sol. Là, l'acide carbonique se combine à la chaux qu'il rencontre, et forme du carbonate de chaux, dont une partie est entraînée par les eaux dans l'océan, où le puisent un certain nombre d'animaux qui l'utilisent pour former leur test ou carapace.

Une immense quantité d'acide carbonique est ainsi minéralisée ; les madrépores, les polypiers, qui s'agglomèrent en masse considérable dans la mer, n'ont pas d'autre origine. Après avoir formé des brisants, des récifs, ils produisent ensuite des îlots, des îles, et enfin des contrées entières. Le rapport suivant, affiché en 1858 par l'Amirauté anglaise, montre la rapidité avec laquelle se développent, au milieu des mers, des îles nombreuses formées par les polypiers :

« Le passage à travers le détroit de Torrez (entre la Nouvelle Guinée et la nouvelle Hollande) se remplit rapidement de coraux. Le danger qui en provient rend le passage presque impossible aux navires de fort tonnage.

« Ce détroit a 150 kilomètres de long. Il n'a plus aujourd'hui que 5 kilom. de large en certains endroits.

« En 1806, on n'y trouvait que 26 îlots. En 1848, il y en avait 160.

« Le calcul montre que si le développement des madrépores continue, le passage sera comblé dans vingt ans ».

L'eau des mers dissout, en outre, des quantité considérables d'acide carbonique, qui s'unissant au carbonate de chaux, forme du bicarbonate de chaux soluble. Suivant M. Schlœsing, il y a dans l'eau de mer $98^{mm},5$ d'acide carbonique par litre, principalement à l'état de bicarbonate.

Une cause quelconque abaisse-t-elle le taux de ce gaz dans l'atmosphère, les bicarbonates en fournissent ; ils se décomposent en acide carbonique qui se dégage, et en carbonates neutres qui se déposent. Si la quantité d'acide carbonique vient à augmenter, au contraire, dans l'atmosphère, l'eau en dissout et le cède aux carbonates neutres qui se sont déposés ; ceux-ci passent de nouveau à l'état de bicarbonates solubles. Ainsi la mer n'est pas une cause constante d'absorption de l'acide carbonique aérien ; mais tantôt elle en cède, tantôt elle en prend, et joue ainsi le rôle d'un grand régulateur.

Il semblerait alors qu'une partie de l'oxygène, celle qui est combinée au carbone pour former l'acide carbonique, fût ainsi perdue pour l'atmosphère, et que la proportion de l'oxygène de l'air dût aller toujours en diminuant, surtout si, à cette cause de perte, on ajoute encore certains phénomènes résultant de la décomposition des roches par oxydation ; mais une série d'actions inverses tendent à restituer à l'atmosphère, sous forme d'acide carbonique, l'oxygène ainsi disparu et immobilisé.

Cependant cette compensation s'établit-elle d'une manière exacte ; en supposant qu'elle n'ait pas lieu, ce qui est possible, la quantité d'oxygène irait-elle en diminuant ? « C'est une grande question, a dit Thénard, dont on ne pourra avoir la solution qu'au bout de plusieurs siècles, en raison de l'énorme volume d'air dont notre planète est entourée ».

Voici, à ce sujet, comment s'exprimaient Dumas et Boussingault, en 1841 :

« Quelques calculs qui ne peuvent avoir une précision bien absolue sans doute, mais qui reposent néanmoins sur un ensemble de données suffisamment certaines, vont montrer jusqu'où il conviendrait de pousser l'approximation de l'analyse pour atteindre la limite où les variations d'oxygène pourraient se manifester d'une manière sensible.

« L'atmosphère est sans cesse agitée ; les courants excités par la chaleur, par

les vents, par les phénomènes électriques, en mêlent et en confondent sans cesse les diverses couches. C'est donc la masse générale qui devrait être altérée pour que l'analyse pût indiquer des différences d'une époque à l'autre.

« Mais cette masse est énorme. Si nous pouvions mettre l'atmosphère entière dans un ballon et suspendre celui-ci au plateau d'une balance, il faudrait pour lui faire équilibre, dans le plateau opposé, 581.000 cubes de cuivre de 1 kilom. de côté.

« Supposons maintenant, avec B. Prévost, que chaque homme consomme 1 kilogramme d'oxygène par jour, qu'il y ait mille millions d'hommes sur la terre, et que, par l'effet de la respiration des animaux et la putréfaction des matières organiques, cette consommation attribuée aux hommes soit quadruplée.

« Supposons de plus que l'oxygène dégagé par les plantes vienne seulement compenser l'effet des causes d'absorption d'oxygène oubliées dans notre estimation ; ce sera mettre bien haut, à coup sûr, les chances d'altération de l'air. Eh bien ! dans cette hypothèse exagérée, au bout d'un siècle, tout le genre humain et trois fois son équivalent n'auraient absorbé qu'une quantité d'oxygène égale à 15 ou 16 cubes de cuivre de 1 kilomètre de côté, tandis que l'air en renferme près de 134.000.

« Ainsi prétendre qu'en y employant tous leurs efforts, les animaux qui peuplent la surface de la terre pourraient en un siècle souiller l'air qu'ils respirent, au point de lui ôter la huit-millième partie de l'oxygène que la nature y a déposé, c'est faire une supposition infiniment supérieure à la réalité! »

On voit par les considérations de ces deux savants chimistes combien il faudrait reculer la précision des méthodes d'analyse, ou combien la masse d'air mise en expérience devrait être augmentée, pour arriver à constater de faibles différences dans la composition de l'air à des époques éloignées, en admettant toutefois que cette composition ne soit pas absolument constante.

Ozone. — L'ozone existe en petite quantité dans l'atmosphère ; il provient très vraisemblablement de l'action de l'électricité sur l'oxygène de l'air, et aussi des oxydations lentes qui se produisent continuellement dans la nature. C'est Schönbein qui constata le premier sa présence dans l'air. « Au point de vue de la météorologie, dit M. Péligot, de très nombreuses observations ont été déjà faites et se font actuellement dans un grand nombre de localités ; bien qu'il soit difficile de tirer de ces observations des déductions bien nettes, bien qu'elles soit souvent contradictoires, on ne saurait trop encourager ceux qui se livrent avec persévérance à cette étude difficile et laborieuse.

« L'un des faits néanmoins qui me semble ressortir de ces observations, c'est que la production de l'ozone est un phénomène atmosphérique beaucoup plus qu'un phénomène résultant des actions qui se produisent au sein ou à la surface de la terre. Ainsi, bien que les observations persévérantes faites à Rouen par M. Houzeau aient établi que la manifestation de l'ozone a lieu particulièrement au printemps et pendant l'été, tandis que ce corps n'existe dans l'air que rarement pendant l'hiver et pendant l'automne, il ne paraît pas qu'on doive attribuer au développement des végétaux une part bien grande dans la manifestation de ce phénomène. Il semble probable, au contraire, que les vents qui viennent de la

mer sont ceux qui nous apportent la plus grande quantité d'air ozonisé. Sous l'influence des bourrasques, des tempêtes, des ouragans, de l'évaporation et du transport de l'eau et des actions électriques qui accompagnent ces phénomènes au sein des mers, l'ozone se développe, et ce corps nous arrive avec les vents qui soufflent sur nos côtes. Ainsi, de nombreuses observations faites dans ces derniers temps, à la demande de M. Leverrier, ont nettement constaté que pour nous l'ozone existe surtout lorsque les vents nous viennent de l'ouest et du sud-ouest.

« La présence de l'ozone dans l'air peut-elle exercer une influence quelconque sur la santé publique ? Cette question a donné lieu à bien des opinions contradictoires.

« M. Schönbein a émis le premier l'opinion que l'oxygène sous cette forme est un agent destructeur des gaz méphitiques, des miasmes qui existent dans divers pays, soit normalement, soit en temps d'épidémie, d'une façon accidentelle. Ces miasmes transportés par l'air ou dégagés par la putréfaction des matières végétales et animales, sont transformés par l'ozone, qui les brûle, en matières inertes, sans action nuisible sur notre économie ; de sorte que l'ozone serait comme un correctif versé dans l'air par la Providence pour le purifier ou pour le maintenir dans un état convenable de salubrité.

« Schröder a trouvé que la putréfaction des matières animales n'a pas lieu dans l'air ozonisé : un œuf conservé dans cet air pendant trente-huit jours n'avait subi aucune altération. Un trois-millionième d'ozone dans l'air suffirait pour en assurer la salubrité au point de vue de la destruction des miasmes. La proportion qu'on en trouve dans l'air peut varier de 1 à 10 cent-millièmes.

« Cette action dépurative n'est pas, d'ailleurs, en contradiction avec cette autre observation que l'ozone, mêlé à l'air en proportion exceptionnelle, peut exercer sur nos organes respiratoires une action délétère marquée, ainsi que l'ont observé, en 1847, les professeurs de médecine de Bâle. Ce serait même, selon un médecin de Bombay dont je parlerai tout-à-l'heure, à sa concentration dans l'atmosphère, dans des circonstances particulières, qu'il faudrait attribuer, en partie, les effets si terribles produits par le simoun dans les déserts de l'Afrique.

« Cette action de l'ozone, bienfaisante selon les uns, nuisible ou nulle selon les autres, nous conduit naturellement à l'examen de cette question : Existe-t-il une certaine relation entre l'existence de l'ozone dans l'air et le développement des maladies épidémiques, notamment du choléra ?

« Je n'étonnerai personne en disant que sur cette question (comme sur plusieurs autres) nos médecins ne sont pas d'accord, néanmoins, si les observations nombreuses et patientes faites à Versailles, depuis plus de dix ans, par M. Bérigny, ne donnent encore aucune indication bien précise à cet égard, M. Böckel a tiré de ses expériences, faites à Strasbourg, en 1854 et 1855, cette conclusion, qu'il existait une relation intime entre le développement du choléra et la diminution ou l'absence de l'ozone dans l'air ; l'ozone avait disparu au commencement de l'épidémie ; il avait reparu quand le choléra disparaissait à son tour.

« Le travail le plus considérable, j'ajouterai le plus autorisé qui ait été fait

sur cette importante question, est un travail tout récent qui nous arrive de l'Inde. Il est dû à un médecin de Bombay, le docteur Cook. C'est une relation de l'enregistrement de l'ozone dans la présidence de Bombay, pendant les années 1863 et 1864, expériences faites en exécution des ordres de l'inspecteur général du service. Ces observations ont été faites simultanément, pendant l'année, le jour et la nuit, dans seize stations qui sont les divers hôpitaux civils et militaires du pays.

« Le travail du docteur Cook présente une importance qui n'échappera à personnne, en raison des conditions dans lesquelles il a été exécuté. Si l'Inde n'est pas, comme beaucoup le pensent, la mère-patrie du choléra, il est certain que cette maladie y exerce ses ravages d'une façon presque continue. D'une autre part, l'élévation de la température, l'état habituellement électrique de l'air, et d'autres circonstances, y rendent la présence de l'ozone plus fréquente, et sa constatation plus facile qu'ailleurs.

« Le docteur Cook tire des résultats numériques très nombreux qu'il a enregistré, cette conclusion, qu'il existe une connexité évidente entre l'absence ou la décroissance de l'ozone dans l'air et la présence du choléra; il en est de même pour la dyssentérie et les fièvres intermittentes. Quand l'ozone existe dans l'air en proportion relativement grande, les maladies disparaissent; quand il diminue, elles font de nouvelles victimes. »

Ammoniaque. — L'air renferme de l'ammoniaque en petite quantité; ce gaz provient de la décomposition des matières organiques azotées, qui s'effectue sans cesse à la surface du sol. Les premières expériences démontrant la présence de l'ammoniaque dans l'air sont dues à Schéele; le fait fut confirmé ensuite par Th. de Saussure, puis par divers chimistes.

Acide azotique. — Les composés oxygénés de l'azote qui existent dans l'air proviennent de la combinaison de l'azote et de l'oxygène sous l'influence de l'électricité. Ce fut Bergman qui signala le premier dans les eaux de pluie des traces d'acide azotique. Longtemps après lui, Brandes et Liebig en Allemagne, Ben Jones en Angleterre constatèrent le même fait. Barral indiqua les proportion d'acide azotique contenu dans l'air, et les limites de ses variations.

Carbure d'hydrogène. — Boussingault a montré qu'en faisant passer de l'air parfaitement sec sur de l'oxyde de cuivre chauffé au rouge, il se forme de l'acide carbonique et de la vapeur d'eau, ce qui prouverait la présence dans l'air d'un carbure d'hydrogène. On suppose que ce principe hydrocarboné est le formène, gaz qui se dégage constamment de la vase des eaux stagnantes et d'un certain nombre de localités.

Iode. — M. Chatin a indiqué dans l'air la présence de petites quantités d'iode.

Poussières de l'atmosphère. — L'air contient constamment des corpuscules solides en suspension, que l'on peut mettre en évidence en faisant arriver par une fente un rayon lumineux dans une chambre obscure. Ces corpuscules sont formés : 1° de matières minérales; 2° de débris de matières organiques; 3° de germes d'animaux et de végétaux microscopiques.

Matières minérales. — Une partie de ces matières minérales provient des eaux

de la mer qui, sans cesse agitées par les vagues, sont transportées mécaniquement dans l'atmosphère : telles sont le chlorure de sodium, le sulfate de soude, le sulfate de potasse, le sulfate de magnésie, le sulfate de chaux, les iodures, etc. Chaque kilogramme d'eau de mer pulvérisée par les vents, et évaporée dans l'air, y laisse de 30 à 40 gr. de sels, qui se disséminent dans l'atmosphère. La proportion de ces éléments est très variable ; elle est beaucoup moins grande sur les côtes que dans l'intérieur des terres, et surtout que sur les montagnes élevées.

Les volcans projettent aussi à de grandes hauteurs, outre les gaz et les vapeurs, des cendres réduites en poussières impalpables, qui sont ensuite entraînées par les courants aériens. Tout récemment, les éruptions qui ont bouleversé Java et les rives du détroit de la Sonde ont très probablement lancé à des hauteurs considérables des cendres qui, restant un temps très long en suspension dans l'air grâce à leurs dimensions infinitésimales, ont été la cause des illuminations et des colorations singulières du ciel observées sur une grande partie de notre globe, par la réflexion qu'elles faisaient éprouver à la lumière du soleil longtemps avant son lever et après son coucher.

D'autres matières minérales répandues dans l'atmosphère ont une origine cosmique et proviennent de l'inflammation et de la chute des bolides et des étoiles filantes.

Un navire américain, en naviguant dans la partie de l'Océan indien qui s'étend au sud de Java, reçut sur son pont une pluie de particules solides très fines, de couleur noirâtre. L'analyse microscopique montra que ces particules présentaient des formes analogues à celles que prendraient de très petites gouttelettes qui, d'abord liquides, passeraient ensuite brusquement à l'état solide. En les soumettant à l'analyse chimique, on a trouvé qu'elles étaient composées de fer et d'oxyde de fer, ce qui fit supposer qu'elles provenaient de l'inflammation d'un bolide dans les hauteurs de l'atmosphère.

Nordenskiold a constaté la présence d'une poussière ferrugineuse abondante dans la neige des glaciers polaires, et MM. Gaston et Albert Tissandier ont retrouvé les mêmes corpuscules dans la neige des Alpes, ainsi que dans les poussières recueillies en divers lieux et à diverses altitudes. « Pour expliquer leur présence dans l'atmosphère, dit M. G. Tissandier, j'ai recours au phénomène des météorites et des étoiles filantes ; je suppose que ces masses métalliques, se brisant en fragments, font jaillir autour d'elles des parcelles incandescentes de fer métallique, dont les plus petits débris, entraînés par les courants atmosphériques, tombent à la surface entière du globe, sous forme d'oxyde de fer magnétique, plus ou moins complètement fondu. La traînée lumineuse des étoiles filantes serait due à la combustion de ces innombrables particules, offrant l'aspect des étincelles de feu qui jaillissent d'un ruban de fer quand il brûle dans l'oxygène. »

Débris de matière organique. — Ce sont des brins de laine, de coton, de soie, etc. provenant généralement de l'industrie humaine.

Germes d'animaux et de végétaux. — L'existence des particules errantes de l'atmosphère n'avait pas échappé aux anciens, et Lucrèce a décrit en vers élégants

l'aspect que produit un rayon de soleil en pénétrant dans une chambre obscure. Il faut néanmoins arriver à Lœuvenhœk, Ehrenberg et Gaultier de Claubry pour trouver la trace de recherches intéressantes sur ces organismes.

Lœuvenhœck constata la présence d'infusoires dans l'eau de pluie.

De 1830 à 1858, Ehrenberg démontra, dans de nombreux mémoires, que les poussières atmosphériques déposées à l'intérieur des maisons, des hôpitaux, etc. contiennent toujours des semences cryptogamiques, qu'il rencontra également sur les cimes de l'Altaï, des Hautes-Alpes, de l'Himalaya et dans les diverses contrées du globe qu'il visita.

Vers la même époque, Gaultier de Claubry se livra en France à de semblables recherches. Mais c'est surtout aux travaux de M. Pasteur que nous sommes redevables des connaissances que nous avons acquises sur ce sujet ; cependant il est de toute justice de joindre à son nom ceux des savants français et étrangers qui ont suivi ses traces et qui se sont livrés avec ardeur à ces études ; tels sont, à l'étranger, MM. Maddox, Tyndall, Sanderson, Klein, Cohn ; et, en France, MM. Davaine, Chauveau, Chamberland, et Miquel.

« Dans l'antiquité et jusqu'à la fin du moyen-âge, dit M. Pasteur, tout le monde croyait à l'existence des générations spontanées. Aristote dit que tout corps sec qui devient humide et tout corps humide qui se sèche, engendrent des animaux.

« Van Helmont décrit le moyen de faire naître des souris.

« Beaucoup d'auteurs indiquaient encore au XVIIe siècle la manière de faire produire des grenouilles au limon des marais, ou des anguilles à l'eau de nos rivières.

« De pareilles erreurs ne pouvaient supporter longtemps l'esprit d'examen qui s'empara de l'Europe au XVIe et au XVIIe siècles.

« Redi, membre célèbre de l'académie *del Cimento*, fit voir que les vers de la chair en putréfaction étaient des larves d'œufs de mouches. Ses preuves étaient aussi simples que décisives, car il montra qu'il suffisait d'entourer d'une gaze fine la chair en putréfaction pour empêcher d'une manière absolue la naissance de ces larves.

« Le premier également, Redi reconnut dans les animaux qui vivent dans d'autres animaux, des mâles, des femelles, des œufs.

« On surprit dans leur opération, disait plus tard Réaumur, les mouches qui déposent leurs œufs dans les fruits, et l'on sut, lorsqu'on voyait un ver dans une pomme, que ce n'était pas la corruption qui l'avait engendré, mais au contraire que le ver est la cause de la corruption de ce fruit.

« Mais bientôt, dans la seconde partie du XVIIe siècle et la première moitié du XVIIIe siècle, se multiplièrent à l'envie les observations microscopiques. La doctrine des générations spontanées reparut alors. Les uns ne pouvant s'expliquer l'origine de ces êtres si variés que le microscope faisait apercevoir dans les infusions des matières végétales ou animales, et ne voyant chez eux rien qui ressemblât à une génération sexuelle, furent portés à admettre que la matière qui avait eu vie, conservait après la mort une vitalité propre, sous l'influence de laquelle ses parties disjointes se réunissaient de nouveau, dans certaines condi-

tions favorables, avec des variétés de structure et d'organisation que ces conditions mêmes déterminaient.

« D'autres, au contraire, ajoutant par l'imagination aux résultats merveilleux que le microscope leur faisait découvrir, croyaient voir des accouplements dans ces infusoires, des mâles, des femelles, des œufs, et se posaient en adversaires déclarés de la génération spontanée.

« Il faut le reconnaître, les preuves à l'appui de l'une ou de l'autre de ces opinions ne soutenaient guère l'examen.

« La question en était là lorsque parut à Londres, en 1745, un ouvrage de Needham, observateur habile et prêtre catholique d'une foi vive, circonstance qui, dans un tel sujet, s'offrait comme un garant de la sincérité de ses convictions.

« La doctrine des générations spontanées était appuyée dans cet ouvrage, sur des faits d'un ordre tout nouveau, je veux parler des expériences sur les vaisseaux hermétiquement clos, préalablement exposés à l'action de la température. C'est Needham, en effet, qui eut le premier l'idée de pareils essais.

« Deux années ne s'étaient pas écoulées depuis la publication des recherches de Needham, que la Société Royale de Londres l'admettait au nombre de ses membres. Plus tard, il devint l'un des huit associés de l'Académie des sciences.

« Mais ce fut surtout par l'appui qu'il reçu du système de Buffon sur la génération, que l'ouvrage de Needham eut un grand retentissement.

« Les trois premiers volumes de Buffon de l'édition in-4° publiée de son vivant parurent en 1749. C'est dans le second volume de cette édition, quatre années après le livre de Needham, que Buffon expose son système des molécules organiques, et qu'il défend l'hypothèse des générations spontanées. Il est présumable que les résultats de Needham eurent une grande influence sur les vues de Buffon, car c'est à l'époque même où l'illustre naturaliste rédigeait les premiers volumes de son ouvrage que Needham fit un voyage à Paris, durant lequel il fut le commensal de Buffon et pour ainsi dire son collaborateur.

« Les idées de Needham et de Buffon eurent leurs partisans et leurs détracteurs. Elles se trouvaient en opposition avec un autre système fameux, celui de Bonnet, sur la préexistence des germes. La lutte était d'autant plus vive qu'elle pouvait paraître plus légitime aux deux partis. Nous savons aujourd'hui que la vérité n'était ni d'un côté ni de l'autre. Et puis, c'était encore le temps où l'on dissertait volontiers à perdre haleine sur des systèmes, sur des vues spéculatives.

« Il y avait en quelque sorte deux hommes d'un esprit opposé dans Buffon ; l'un qui aujourd'hui avouera sans détours qu'il cherche une hypothèse pour ériger un système, et qui, le lendemain, écrira la belle préface de sa traduction de la *Statique chimique des végétaux* de Hales, où la nécessité de l'expérience est placée où il convient. Ces deux côtés du génie de Buffon se retrouvent à des degrés divers dans tous les savants de son époque.

« Mais les conclusions de Needham ne tardèrent pas à être soumises à une vérification expérimentale. Il y avait alors en Italie l'un des plus habiles phy-

siologistes dont la science puisse s'honorer, le plus ingénieux, le plus difficile à satisfaire, l'abbé Spallanzani.

« Needham, ainsi que je le rappelais tout à l'heure, avait appuyé la doctrine des générations spontanées sur des expériences directes fort bien imaginées. L'expérience seule pouvait condamner ou absoudre ses opinions. C'est ce que Spallanzani comprit très bien. « Dans plusieurs villes d'Italie, dit-il, on a vu des « partis formées contre l'opinion de M. Needham ; mais je ne crois pas que per- « sonne ait jamais songé à l'examiner par la voie de l'expérience ».

« Spallanzani publia à Modène, en 1765, une dissertation dans laquelle il réfutait les systèmes de Needham et de Buffon. Cet ouvrage fut traduit en français, probablement à la demande de Needham, car l'édition qui en fut donnée en 1769 est accompagnée de notes rédigées par lui, où il répond à toutes les objections de Spallanzani.

« Ce dernier, frappé sans doute de la justesse des critiques de Needham, se remit à l'œuvre et fit bientôt paraître ce bel ensemble de travaux dont il nous a transmis les détails dans ses *Opuscules physiques*.

« Il serait sans utilité de présenter un historique complet de la querelle des deux savants naturalistes. Mais il importe de bien préciser la difficulté expérimentale à laquelle ils appliquèrent leurs efforts, et de rechercher si ce long débat avait éloigné tous les doutes. C'est ce que l'on croit généralement.

« Spallanzani est volontiers regardé comme l'adversaire victorieux de Needham. Si ce jugement était fondé, n'y aurait-il pas lieu de s'étonner qu'il y eut encore de nos jours de si nombreux partisans de la doctrine des générations spontanées? Dans les sciences, l'erreur n'est-elle pas plus prompte à s'effacer, même dans des questions de cet ordre, lorsqu'elle a été bien démasquée par l'expérience ? N'est-il pas à craindre, si on la voit renaître de bonne foi, que sa défaite n'ait été qu'apparente ? Un examen impartial des observations contradictoires de Spallanzani et de Needham sur le point le plus délicat du sujet, va nous montrer, en effet, contrairement à l'opinion généralement admise, que Needham ne pouvait en toute justice abandonner sa doctrine en présence des travaux de Spallanzani.

« J'ai dit que Needham était l'auteur des expériences relatives à ce que l'on observe dans les vases clos, exposés préalablement à l'action du feu.

« M. de Needam, dit Spallanzani, nous assure que les expériences ainsi dis- « posées ont toujours réussi fort heureusement entre ses mains, c'est-à-dire que « les infusions ont montré des infusoires, et que c'est là ce qui a mis le sceau « à son système. »

« Si, après avoir purgé, ajoute Spallanzani, par le moyen du feu, et les subs- « tances que l'on met dans les vases et l'air contenu dans ces mêmes vases, on « porte encore la précaution jusqu'à leur ôter toute communication avec l'air « ambiant, et que, malgré cela, à l'ouverture des fioles, on y trouve encore des « animaux vivants, cela deviendra une forte preuve contre le système des « ovaires ; j'ignore même ce que ses partisans pourront y répondre. »

« Je souligne ces derniers mots afin de montrer que Spallanzani plaçait dans le résultat des expériences ainsi conduites le critérium de la vérité ou de l'er-

reur. Or nous allons voir par la citation suivante, extraite des notes de Needham, que tel était également l'avis de ce dernier. Voici en effet un passage des notes de Needham sur le chapitre X de la première dissertation de Spallanzani.

« Il ne me reste plus, dit Needham, qu'à parler de la dernière expérience de « Spallanzani, qu'il regarde lui-même comme la seule de toute sa dissertation « qui paraît avoir quelque force contre mes principes. Il a scellé hermétique- « ment dix-neuf vases remplis de différentes substances végétales, et il les a fait « bouillir, ainsi fermés, pendant l'espace d'une heure. Mais de la façon qu'il a « traité et mis à la torture ses dix-neuf infusions végétales, il est visible que « non-seulement il a beaucoup affaibli, ou peut-être totalement anéanti la *force* « *végétative* des substances infusées, mais aussi qu'il a entièrement corrompu, « par les exhalaisons et par l'ardeur du feu, la petite portion d'air qui restait « dans la partie vide de ses fioles. Il n'est pas étonnant par conséquent que « ses infusions ainsi traitées n'aient donné aucun signe de vie. Il en devait « être ainsi.

« Voici donc ma dernière proposition et le résultat de tout mon travail en peu « de mots : Qu'il se serve en renouvelant ses expériences de substances suffi- « samment cuites pour détruire tous les prétendus germes qu'on croit attachés « ou aux substances mêmes ou aux parois intérieures, ou flottant dans l'air du « vase ; qu'il scelle ses vases hermétiquement, en y laissant une certaine por- « tion d'air sans le bouleverser ; qu'il les plonge ensuite dans l'eau bouillante « pendant quelques minutes, le temps qu'il faut seulement pour durcir un œuf « de poule et pour faire périr les germes ; en un mot qu'il prenne toutes les « précautions qu'il voudra, pourvu qu'il ne cherche qu'à détruire les prétendus « germes étrangers qui viennent du dehors, et je réponds qu'il trouvera tou- « jours de ces êtres vitaux microscopiques en nombre suffisant pour prouver « mes principes. S'il ne trouve à l'ouverture de ses vases, après les avoir laissé « reposer le temps nécessaire à la génération de ces corps, rien de vital ni au- « cun signe de vie, en se conformant à ces conditions, j'abandonne mon sys- « tème et je renonce à mes idées. C'est, je crois, tout ce qu'un adversaire judi- « cieux peut exiger de moi. »

« Voilà certes la discussion bien nettement limitée entre Needham et Spallanzani. C'est dans le chapitre III du tome Ier de ses *Opuscules* que Spallanzani aborde la difficulté décisive. Et quelle est sa conclusion ? Pour supprimer toute production d'infusoires, il est nécessaire de maintenir trois quarts d'heure les infusions à la chaleur de l'eau bouillante. Or cette durée obligée d'une température de 100° pendant trois quarts d'heure ne justifiait-elle pas les craintes de Needham sur une altération possible de l'air des vases ? Il aurait fallu tout au moins que Spallanzani joignît à ses expériences une analyse de cet air. Mais la science n'était pas encore assez avancée ; l'eudiométrie n'était pas encore créée. La composition de l'air atmosphérique était à peine connue.

« Les résultats des expériences de Spallanzani sur le point le plus délicat de la question conservaient donc aux objections de Needham toute leur valeur. Bien plus, celles-ci se trouvèrent légitimées, au moins en apparence, par les progrès ultérieurs de la science.

« Appert appliqua à l'économie domestique les résultats des expériences de Spallanzani effectuées selon la méthode de Needham. Par exemple, l'une des expériences du savant italien consiste à introduire des petits pois avec de l'eau dans un vase de verre que l'on ferme ensuite hermétiquement, après quoi on le maintient dans l'eau bouillante pendant trois quarts d'heure. C'est bien le procédé d'Appert. Or Gay-Lussac, voulant se rendre compte de ce procédé, le soumit à divers essais dont il consigna les résultats dans l'un de ses mémoires le plus fréquemment cités.

« Les extraits suivants du travail de Gay-Lussac ne laissent aucun doute sur l'une des opinions de l'illustre physicien, opinion qui a passé dans la science, entière et incontestée.

« On peut se convaincre, dit Gay-Lussac, en analysant l'air des bouteilles « dans lesquelles les substances (bœuf, mouton, poisson, champignons, moût « de raisin) ont été bien conservés, qu'il ne contient plus d'oxygène, *et que l'ab-* « *sence de ce gaz est par conséquent une condition nécessaire pour la conservation des* « *substances animales et végétales.*

« Les craintes de Needham sur une altération de l'air des vases dans les expériences de Spallanzani se trouvaient justifiées par ce fait de l'absence de l'oxygène dans les conserves d'Appert.

« Mais une expérience du Dr Schwann vint apporter dans la question un progrès très notable. Dans le mois de février 1837, M. Schwann publia les faits suivants : Une infusion de chair musculaire est mise dans un ballon de verre; on ferme ensuite le ballon à la lampe, puis on l'expose tout entier à la température de l'eau bouillante, et, après son refroidissement, on l'abandonne à lui-même. Le liquide ne se putréfie pas. Jusque là rien de bien nouveau. C'est l'une des expériences de Spallanzani, ou mieux une conserve d'Appert. Mais il était désirable, ajoute M. Schwann, de modifier l'essai de telle manière qu'un renouvellement de l'air devînt possible, avec cette condition toutefois que le nouvel air fut préalablement chauffé comme l'est celui du ballon à l'origine. Alors M. Schwann répète l'expérience précédente en adaptant au col du ballon un bouchon percé de deux trous traversés par des tubes de verre coudés et recourbés, de manière que leurs courbures soient plongées dans des bains d'alliages fusibles entretenus à une température voisine de celle de l'ébullition du mercure. A l'aide d'un aspirateur, on renouvelle l'air, qui arrive froid dans le ballon, mais après avoir été échauffé en passant dans la portion des tubes entourés d'alliage fusible. On commence l'expérience en faisant bouillir le liquide. Le résultat est le même que dans les expériences de Spallanzani et d'Appert. Il n'y a pas d'altération du liquide organique.

« L'air chauffé, puis refroidi, laisse donc intact du jus de viande qui a été porté à l'ébullition. C'était là un grand progrès parce que cela donnait gain de cause à Spallanzani contre Needham. Cela répondait à toutes les craintes de ce dernier sur l'altération possible de l'air dans les expériences de Spallanzani; cela détruisait enfin l'assertion de Gay-Lussac sur le rôle de l'oxygène dans les procédés de conserves d'Appert et dans la fermentation alcoolique.

« Cependant, sur ce dernier point, il y avait des doutes à garder; en effet,

dans ce même travail du Dr Schwann, outre l'expérience sur le bouillon de viande, laquelle touchait à la cause de la putréfaction, il y en a une autre relative à la fermentation alcoolique et qu'il faut rappeler. L'auteur remplit quatre flacons d'une solution de sucre de canne mêlée à de la levûre de bière; puis, après les avoir bien bouchés, il les place dans l'eau bouillante et les renverse ensuite sur la cuve à mercure. Après leur refroidissement, il y fait arriver de l'air, de l'air ordinaire dans deux d'entre eux, de l'air calciné dans les deux autres. Au bout d'un mois, il y eut fermentation dans les flacons qui avaient reçu l'air ordinaire; elle ne s'était pas encore manifestée dans les deux autres après deux mois d'attente. Mais en répétant ces expériences, je trouvai, dit-il, qu'elles ne réussissent pas toujours aussi bien et que, quelquefois, la fermentation ne se déclare dans aucun des flacons, par exemple lorsqu'on les a maintenus trop longtemps dans l'eau bouillante, et que quelquefois, d'autre part, le liquide fermente dans les flacons qui ont reçu de l'air calciné.

« En résumé, l'expérience du Dr Schwann relative à la putréfaction du bouillon est très nette. Mais, en ce qui concerne la fermentation alcoolique, la seule fermentation qui fût assez bien connue en 1837, à l'époque du travail de M. Schwann, les expériences du savant physiologiste étaient contradictoires, et cependant on venait d'apprendre, par les observations de M. Cagniard de Latour et par celles de M. Schwann lui-même, que la fermentation vineuse était déterminée par un ferment organisé.

« Combien plus ces obscurités de la question, en ce qui touche la fermentation alcoolique, ne furent-elles pas accrues, lorsque, postérieurement, les chimistes étudièrent un grand nombre de fermentations où l'on n'avait pu découvrir aucun ferment organisé, et dont la cause était universellement attribuée à des actions de contact, à des phénomènes d'entraînement ou de mouvement communiqué produits par des matières azotées en voie d'altération.

« Quoi qu'il en soit, voici quelle fut la conclusion que le Dr Schwann déduisit des expériences que je viens de rapporter : « Pour la fermentation alcoolique, « dit-il, comme pour la putréfaction, ce n'est pas l'oxygène, du moins l'oxygène « seul de l'air atmosphérique, qui les occasionne, mais un principe renfermé « dans l'air ordinaire, et que la chaleur peut détruire. »

« La réserve de cette conclusion mérite d'être remarquée. On voit bien, par certains passages de son travail, que le Dr Schwann penchait à croire que, par la chaleur, il détruisait des germes ; mais sa conclusion définitive ne pouvait aller et ne va pas jusque-là. Souvent, en rapportant ses expériences, les adversaires de la doctrine des générations spontanées ont affirmé que l'emploi de la chaleur n'avait d'autre but que de tuer des germes, mais ce n'était là qu'une hypothèse. Ainsi que le dit très bien le Dr Schwann, ces expériences prouvent seulement que ce n'est pas l'oxygène seul qui est la cause de la putréfaction et de la fermentation vineuse, mais *quelque chose* d'inconnu que la chaleur détruit. Et encore pour la fermentation vineuse, il était mal établi qu'il fût indispensable de recourir à une autre cause que celle qu'avait indiquée Gay-Lussac, savoir l'oxygène seul de l'air.

« Les expériences du Dr Schwann ont été répétées et modifiées par plusieurs

observateurs. MM. Ure et Helmholtz ont confirmé ses résultats par des expériences analogues aux siennes. M. Schultze, au lieu de calciner l'air avant de le mettre au contact des conserves d'Appert, le fit passer à travers des réactifs chimiques : potasse et acide sulfurique concentrés : MM. Schrœder et Dusch imaginèrent de filtrer l'air à travers du coton, au lieu de le modifier par une température élevée à la manière du Dr Schwann, ou par les réactifs chimiques énergiques, selon le procédé de M. Schultze.

« Le premier mémoire de MM. Schrœder et Dusch a paru en 1854, le second en 1859. Ce sont d'excellents travaux, qui ont, en outre, le mérite historique de montrer l'état de la question qui nous occupe à la date de 1859.

« On savait depuis longtemps, et dès les premières discussions sur les générations spontanées, qu'une gaze fine, déjà employée avec tant de succès par Redi dans ses recherches sur l'origine des larves de la viande en putréfaction, suffisait pour empêcher, ou tout au moins pour modifier singulièrement l'altération des infusions. Ce fait même était au nombre de ceux qu'invoquait alors de préférence les adversaires de la doctrine de la spontéparité.

« Guidés sans doute par ces faits, et surtout comme ils le disent expressément, par les expériences ingénieuses de M. Lœvel qui reconnut que l'air ordinaire était impropre à provoquer la cristallisation du sulfate de soude lorsqu'il avait été filtré sur le coton, MM. Schrœder et Dusch ont procédé de la manière suivante :

« Un ballon de verre reçoit la matière organique. Le bouchon du ballon est traversé par deux tubes recourbés à angle droit : l'un de ces tubes communique avec un aspirateur à eau, l'autre à un large tube de 1 pouce de diamètre et de 20 pouces de longueur, rempli de coton. Lorsque les communications étaient bien établies, le robinet de l'aspirateur fermé, et la matière organique placée dans le ballon, on chauffait celle-ci jusqu'à cuisson, en maintenant l'ébullition un temps suffisant, pour que tous les tubes de communication fussent échauffés fortement par la vapeur d'eau ; alors on ouvrait le robinet de l'aspirateur que l'on entretenait jour et nuit.

« Voici les résultats des premiers essais conduits de cette manière :

MM. Schrœder et Dusch ont opéré :

1° Sur de la viande avec addition d'eau,

2° Sur le moût de bière,

3° Sur le lait,

4° Sur la viande sans addition d'eau.

« Dans les deux premiers cas, l'air filtré à travers le coton a laissé les liqueurs intactes, même après plusieurs semaines. Mais le lait s'est caillé et pourri aussi promptement que dans l'air ordinaire, et la viande sans eau est entrée promptement en putréfaction.

« Il semble donc résulter de ces expériences, disent MM. Schrœder et Dusch, « qu'il y a des décompositions spontanées de substances organiques qui n'ont « besoin pour commencer que de la présence du gaz oxygène : par exemple, la « putréfaction de la viande sans eau, la putréfaction de la caséine du lait et la « transformation du sucre de lait en acide lactique (fermentation lactique). Mais

« à côté il y aurait d'autres phénomènes de putréfaction et de fermentation pla-
« cés, à tort, dans la même catégorie que les précédents, tels que la putréfaction
« du jus de viande et la fermentation alcoolique qui exigeraient pour commen-
« cer, outre l'oxygène, ces choses inconnues mêlées à l'air atmosphérique qui
« sont détruites par la chaleur d'après les expériences de Schwann, et d'après
« les nôtres par la filtration de cet air à travers le coton... Comme il reste ici
« encore tant de questions à décider par la voie de l'expérience, nous nous abs-
« tiendrons de déduire aucune conclusion théorique de nos expériences.

« M. Schrœder revint seul sur ce sujet, en 1859, dans un mémoire qui traite, en outre, de la cause de la cristallisation. Ce nouveau travail ne conduisit pas davantage son auteur à des conclusions dégagées de toute incertitude ; il y fait connaître de nouveaux liquides organiques qui ne se putréfient pas lorsqu'on les met au contact de l'air filtré, tels que l'urine, la colle d'amidon et les divers matériaux du lait pris isolément ; mais il ajoute le jaune d'œuf à la liste des corps qui, comme le lait et la viande sans eau, se putréfient dans l'air filtré sur le coton.

« Je ne hasarderai pas, dit M. Schrœder, d'essayer l'explication théorique de
« ces faits. On pourrait admettre que l'air frais renferme une substance active
« qui provoque les phénomènes de fermentation alcoolique et de putréfaction,
« substance que la chaleur détruirait ou que le coton arrêterait. » Puis il ajoute :
« Faut-il regarder cette substance active comme formée de germes organisés
« microscopiques disséminés dans l'air ? Ou bien est-ce une substance chimique
« encore inconnue ? Je l'ignore. »

« Puis il arrive aux phénomènes de cristallisation par l'air libre, par l'air chauffé ou par l'air filtré sur le coton, qui présentent de telles analogies, suivant lui, avec les phénomènes de putréfaction, qu'il ne peut s'empêcher de les attribuer à une cause commune jusqu'ici complètement inconnue.

« En ce qui concerne les cristallisations, dit-il encore, l'action *inductive* de
« l'air semble n'être pas entièrement arrêtée par le coton, mais seulement affai-
« blie. Elle ne peut alors empêcher la cristallisation que de certaines dissolu-
« tions sursaturées ; mais il en est d'autres qui ne peuvent lui résister. » Puis il remarque que les résultats qu'il a obtenus sur la putréfaction et la fermentation sont parallèles à ceux de la cristallisation, puisqu'il y a des corps qui résistent à l'air filtré, tandis que d'autres, tels que le lait, entrent en décomposition. L'air filtré sur le coton ne fait donc que perdre partiellement sa force inductive de putréfaction ou de fermentation.

« J'ai, à dessein, résumé avec détails ces travaux très judicieux, parce qu'ils donnent l'expression exacte des difficultés, qui, à la date de 1859, devaient assiéger tout esprit impartial, libre d'idées préconçues, et désireux de se former une opinion dûment motivée sur cette grave question des générations spontanées. On peut affirmer qu'à cette date tous ceux qui la croyaient résolue en connaissaient mal l'histoire.

« Spallanzani n'avait pas triomphé des objections de Needham, et MM. Schwann, Schultze et Schrœder n'avaient fait que démontrer l'existence dans l'air atmosphérique d'un principe inconnu qui était la condition de la vie dans

les infusions. Ceux qui affirmaient que ce principe n'était autre chose que des germes, n'avaient pas plus de preuves à l'appui de leur opinion, que ceux qui pensaient que cela pouvait être un gaz, un fluide, des miasmes, etc., et qui, par conséquent, inclinaient à croire aux générations spontanées. Les conclusions de MM. Schwann et Schrœder ne peuvent à cet égard ne laisser aucun doute dans l'esprit du lecteur. Les termes mêmes de ces conclusions provoquaient au doute, et servaient la doctrine des générations spontanées. Et puis, les expériences de MM. Schwann, Schultze et Schrœder ne réussissaient que pour certains liquides. Bien plus, elles échouaient presque constamment et pour tous les liquides, comme je le dirai bientôt, lorsqu'on les pratiquait sur la cuve à mercure, sans que personne connût le motif de cet insuccès, ou pût y démêler quelque cause d'erreur.

« Aussi lorsque, postérieurement aux travaux dont je viens de parler, un habile naturaliste de Rouen, M. Pouchet, membre correspondant de l'Académie des sciences, vint annoncer à l'Académie les résultats sur lesquels il croyait pouvoir asseoir d'une manière définitive les principes de l'hétérogénie, personne ne sut indiquer la véritable cause d'erreur de ses expériences, et bientôt l'Académie, comprenant tout ce qui restait encore à faire, proposa pour sujet de prix la question suivante :

Essayer par des expériences bien faites, de jeter un jour nouveau sur la question des générations spontanées.

« La question paraissait alors si obscure, que M. Biot, dont la bienveillance n'a jamais fait défaut à mes études, me voyait avec peine engagé dans ces recherches, et réclamait de ma déférence à ses conseils, l'acceptation d'une limite de temps, au delà de laquelle j'abandonnerais ce sujet, si je n'étais pas maître des difficultés qui m'arrêtaient. M. Dumas, dont la bienveillance a souvent conspiré en ce qui me touche avec celle de M. Biot, me disait à la même époque : « Je ne conseillerais à personne de rester trop longtemps dans ce sujet ».

« Quel besoin avais-je de m'y attacher ?

« Les chimistes ont découvert depuis vingt ans un ensemble de phénomènes vraiment extraordinaires, désignés sous le nom générique de *fermentation*. Tous exigent le concours de deux matières ; l'une dite *fermentescible*, telle que le sucre ; l'autre *azotée*, qui est toujours une substance albuminoïde. Or voici la théorie qui était universellement admise : les matières albuminoïdes éprouvent, lorsqu'elles ont été exposées au contact de l'air, une altération, une oxydation particulière, de nature inconnue, qui leur donne le caractère *ferment*, c'est-à-dire la propriété d'agir ensuite, par leur contact, sur les substances fermentescibles.

« Il y avait bien un ferment, le plus ancien, le plus remarquable de tous, que l'on savait être organisé : la levûre de bière. Mais comme dans toutes les fermentations de découverte plus moderne que la connaissance du fait de l'organisation de la levûre de bière (1836), on n'avait pu reconnaître l'existence d'êtres organisés, même en les y recherchant avec soin, les physiologistes avaient abandonné peu à peu, plusieurs bien à regret, l'hypothèse de M. Cagniard de Latour, d'une relation probable entre l'organisation de ce ferment et sa propriété

d'être ferment, et l'on appliquait à la levûre de bière la théorie générale en disant : « Ce n'est pas parce qu'elle est organisée, que la levûre de bière est active, « c'est parce qu'elle a été au contact de l'air. C'est la portion morte de la levûre, « celle qui a vécu et qui est en voie d'altération qui agit sur le sucre ».

« Mes études me conduisaient à des conclusions entièrement différentes. Je trouvais que toutes les fermentations proprement dites, visqueuse, lactique, butyrique, la fermentation de l'acide tartrique, de l'urée... étaient toujours corrélatives de la présence et de la multiplication d'êtres organisés. Et, loin que l'organisation de la levûre de bière fût une chose gênante pour la théorie de la fermentation, c'était par là, au contraire, qu'elle rentrait dans la loi commune, et qu'elle était le type de tous les ferments proprement dits. Selon moi, les matières albuminoïdes n'étaient jamais des ferments, mais l'aliment des ferments. Les vrais ferments étaient des êtres organisés.

« Cela posé, les ferments prennent naissance, on le savait, par le fait du contact des matières albuminoïdes et du gaz oxygène. Dès lors, de deux choses l'une, me disais-je : les ferments de fermentation proprement dites étant organisés, si l'oxygène seul, en tant qu'oxygène, leur donne naissance, par son contact avec les matières azotées, ces ferments sont des générations spontanées ; si ces ferments ne sont pas des êtres spontanés, ce n'est pas en tant qu'oxygène seul que ce gaz intervient dans leur formation, mais comme excitant d'un germe apporté en même temps que lui, ou existant dans les matières azotées ou fermentescibles. Au point où je me trouvais de mes études sur les fermentations, je devais donc me former une opinion sur la question des générations spontanées. J'y rencontrerais peut-être une arme puissante en faveur de mes idées sur les fermentations proprement dites...

« C'est ainsi que je fus conduit à m'occuper d'un sujet qui, jusque-là, n'avait exercé que la sagacité des naturalistes. »

De 1859 à 1862, M. Pasteur fit connaître ses recherches mémorables qui sont venues jeter une vive lumière sur les causes de la *génération* dite *spontanée*, l'existence des organismes de l'air, les phénomènes de fermentation, etc.

Dans son Mémoire fondamental (1862), M. Pasteur établit :

1° Que l'air transporte avec lui une foule de corpuscules, les uns minéraux, les autres organiques et organisés. A ces derniers sont dus les phénomènes de fermentation, de putréfaction et de moisissure. Il suffit de faire circuler l'air à travers un tube porté au rouge ou de le filtrer sur un tampon de coton ordinaire, pour qu'il perde la propriété de communiquer aux liquides putrescibles ou fermentescibles, préalablement stérilisés par la chaleur, la propriété de se putréfier ou de fermenter.

2° Ces organismes de l'atmosphère peuvent être recueillis, observés, ensemencés et cultivés. A cet effet, M. Pasteur fait passer sur une bourre de coton-poudre stérilisée une certaine quantité d'air ambiant, puis il reprend la bourre par de l'alcool éthéré. Celui-ci dissout le fulmi-coton, tandis que les organismes tombent au fond de la liqueur. On peut les isoler, les recueillir sur une lame de microscope, les examiner et les compter. Pour les cultiver, M. Pasteur lave, avec de l'eau stérilisée, la bourre de coton-poudre qui a servi à filtrer l'air ; les

petits organismes qu'elle avait arrêtés au passage s'en détachent et ensemencent cette eau. Portés dans des *bouillons de culture* stérilisés à chaud et propres à reviviller les microbes ou les moisissures, ces germes se développent bientôt et deviennent apparents, comme lorsque la main du semeur ayant jeté la semence dans le champ, chaque grain germe, lève et fructifie. Ce n'était donc pas à la destruction par la chaleur des *molécules organiques* de Buffon ou bien à la disparition de la *force végétative* de Needham que ces liquides putrescibles ou fermentescibles devaient de ne fermenter point ; la présence ou l'absence de l'oxygène de l'air était même indifférente. Une seule chose manquait à ces milieux stériles, la bactérie, mécaniquement arrêtée par le filtre de coton.

3° L'illustre chimiste démontre enfin que l'air des lieux élevés, des pics montagneux, des caves profondes, des chambres closes, où l'air n'a pas été agité depuis longtemps, est généralement impropre à faire fermenter par son contact ou à ensemencer les liquides les plus fermentescibles et les plus altérables ; en un mot, que les microbes qui pullulent dans les couches inférieures de l'atmosphère, tombent ou disparaissent peu à peu comme le font les poussières minérales. Nouvelle preuve que ce n'est ni la prétendue altérabilité spontanée des liqueurs, ni la présence de l'oxygène de l'air, ni l'hypothèse de miasmes gazeux, qui peuvent expliquer la putrescibilité, la fermentation, et encore moins la génération spontanée des êtres vivants (Gautier).

« Par ces expériences, dit M. Gautier, M. Pasteur démontre ainsi, de la ma-
« nière la plus concluante, l'inanité des hypothèses de Berzélius et de Liebig sur
« les causes des fermentations. A la *rêverie de l'organisation de la levûre de bière,*
« comme s'exprime Berzélius, le savant suédois avait voulu substituer l'hypo-
« thèse de la *force de contact* ou force *catalytique*, et, rajeunissant sous une autre
« forme la pensée de Stahl, de Gay-Lussac, de Berzélius lui-même, Liebig et
« Gerhardt après lui avaient admis qu'on doit regarder comme ferment tout
« corps protéique apte à transmettre son mouvement de décomposition aux mi-
« lieux sucrés ou albuminoïdes essentiellement altérables, pensaient-ils. On vient
« de voir comment M. Pasteur a démontré l'erreur de ces deux célèbres théories. »

Voici, d'après M. Gautier, les corpuscules et les microbes observés dans l'air :

Les corpuscules de l'air se composent : 1° de *corpuscules minéraux ou organiques inertes et non vivants ;* 2° de *spores et moisissures ;* 3° de *bactéries*.

Les *corps minéraux* ou *organiques non vivants* sont des grains d'amidon, des pollens gorgés de sucs et de granulations, des zoospores d'algues ; des poils, plumes, cellules épidermiques, bractées végétales, débris de diatomées ; d'innombrables poussières minérales, des globules de fer météorique, etc.

Parmi les *corps aérobies*, capables de se reproduire, appartenant à la classe des *moisissures* ou *analogues*, il faut citer les zygospores, aptes à germer en donnant des moisissures, les algues, les lichens ; des *végétaux complets*, généralement unicellulaires, algues vertes, conidies, levûres, débris de confervoïdes, diatomées, etc.

Parmi les *corps anaérobies* appartenant à la classe des *bactéridies* ou *schyzophytes*, il faut distinguer : 1° les *micrococcus* ou *sphérobactéries*, cellules globuleuses privées de mouvements spontanés, de 5 à 30 dix-millièmes de millimètre de dia-

mètre ; les *diplococcus*, en forme de 8 ; les *streptococcus*, ou coccus en chapelets ; 2° les *bactériums*, bâtonnets courts, mobiles, isolés ou réunis par deux, trois, rarement par quatre, et dépourvus de noyaux. Leurs mouvements, lents ou vifs, ont lieu en lignes droites, courbes, brisées, ondulantes, héliçoïdales, etc. ; 3° les *bacilles* ou *bactéridies*, filaments rigides, mobiles ou immobiles, d'une largeur de 2 à 3 millièmes de millimètre de diamètre ; ils sont quelquefois rameux et formés d'articles, et contiennent généralement des noyaux ; quelques-uns ont la forme de bacilles en virgule, gros et courts, à colonies blanches ou jaunes ; 4° enfin les *vibrions* et les *microbes spiralés* ; les premiers progressent dans les infusions à la manière des anguilles ; les microbes spiralés ou spirilles sont formés de filaments non extensibles, contournés en hélices de longueurs variables.

« Les moisissures, ajoute M. Gautier, pullulent à la surface du sol ; leurs spores sont emportées par les vents qui les disséminent.

« Les bactéridies se reproduisent avec une merveilleuse rapidité dans les infusions neutres ou alcalines. Les déjections animales, les urines, les milieux putrescibles, fournissent les conditions favorables à leur rapide développement. Dans les temps secs, elles sont transportées par les vents à l'état de poussières ; elles semblent disparaître avec les pluies et retourner au sol. MM. Miquel et Schültzenberger ont établi que les terres mouillées ou humides les plus riches en bactéries, telles que celles des cimetières, fournissent toujours, lorsque la pression barométrique baisse, des gaz et émanations qui sont absolument privés de germes,

« A ces bactéries du sol est dévolue une perpétuelle activité. Elles oxydent, nitrifient, dissolvent, détruisent, purifient, disséminent et transforment en matières minérales et en gaz les substances organiques qui, sans elles, finiraient par encombrer la terre où nous vivons.

« L'action absorbante de la mer qui engloutit tous les microbes, et des vents des hautes régions qui nous apportent un air purifié et riche en ozone, sont les deux grands mécanismes de l'incessante purification de l'atmosphère terrestre. »

Ainsi, nous sommes en contact perpétuel avec les matières en suspension dans l'air, et une partie d'entre elles est la base de toute une classe de désordres dont la plupart sont mortels pour l'homme. Les organismes errants sont répandus partout avec abondance, mais plus particulièrement à l'intérieur des grandes villes, des hôpitaux, c'est-à-dire dans les lieux où les maladies sont plus meurtrières et plus nombreuses ; aussi devient-il tous les jours de plus en plus certain que les maladies infectieuses sont dues aux funestes effets des microbes sur la santé. Certaines opérations chirurgicales sont presque toujours mortelles lorsqu'elles sont faites au milieu de l'air impur des salles remplies de malades, ou même de l'atmosphère d'une grande ville, telle est, par exemple, l'*opération césarienne*. Ne faut-il pas conclure que les maladies infectieuses ont pour cause les microbes disséminés dans l'air, lorsque l'examen microscopique démontre avec rigueur que la mortalité est plus grande là où ils abondent que là où ils sont plus rares.

Autrefois on croyait à la spontanéité des maladies infectieuses, on s'imaginait que l'organisme humain portait en soi le germe d'un grand nombre de ces maladies, qui s'y développaient dans certaines conditions.

M. Pasteur a réfuté victorieusement cette théorie ; la variole, la vaccine, la rougeole, etc., ne se développent pas spontanément dans l'organisme, elles viennent du dehors et pénètrent dans le sang et dans la lymphe par la muqueuse des voies aériennes, etc.

Il est bien évident qu'il faut tenir compte de la question de terrain, des conditions d'infériorité, d'inégale résistance, de l'acclimatement, du manque d'hygiène, etc., qui prédisposent certains individus à être atteints plus facilement que d'autres par les germes morbides avec lesquels ils se trouvent en contact. Mais il n'en est pas moins vrai que la cause déterminante de la maladie vient du dehors, et que la question du terrain n'est que secondaire.

La théorie microbienne a une portée immense au point de vue de la thérapeutique ; elle tend à substituer aux curatifs, si souvent impuissants, les moyens préventifs de l'hygiène.

Cette théorie a eu en chirurgie les influences les plus salutaires; avant les pansements antiseptiques, les opérés étaient voués souvent à une mort presque certaine. Aujourd'hui on met à l'abri des germes les parties des tissus mises à nu par l'instrument, ou au moins on détruit les germes aussitôt leur arrivée, s'ils viennent au contact de la blessure.

Dans ce but, on a recours à l'acide phénique, au thymol, au bichlorure de mercure, à l'iode, etc., corps chimiques dont le pouvoir désinfectant est à peu près nul sur les produits résultant du phénomène de la putréfaction, mais qui ont une action particulièrement funeste sur les microbes, dont ils suspendent la multiplication et qu'ils ramènent avec leurs germes à l'état de molécules inertes.

C'est ainsi que la chirurgie moderne parvient à arracher à la mort un nombre considérable de malades, qui eussent infailliblement succombés avant les découvertes bactériologiques.

La théorie des germes a fait recommander par les hygiénistes le percement de voies larges et aérées, l'aération des quartiers malsains, le parfait fonctionnement des égoûts, l'arrosage des rues de façon à empêcher la diffusion des microbes par le vent, etc.

Et n'est-ce pas encore cette théorie microbienne qui a conduit M. Pasteur à la découverte d'abord de l'atténuation des virus, et ensuite à la vaccination contre la rage. Bien que le microbe de la rage n'ait pas été reconnu d'une façon absolument certaine, ni isolé, ni cultivé, cet illustre savant n'en a pas moins trouvé le moyen d'atténuer son virus, et a rendu ainsi à l'humanité, non seulement l'immense service de guérir une maladie réputée incurable, mais encore d'ouvrir une voie féconde qui mènera à de nouvelles découvertes.

PROTOXYDE D'AZOTE

Le protoxyde d'azote a été découvert, en 1774, par Priestley, qui l'obtint en soumettant le bioxyde d'azote à l'action de corps oxydables, tels que le sulfure de potassium, la limaille de fer humide, les sulfites, etc. Priestley lui donna le nom de *gaz nitreux déphlogistiqué*, mais il ne put reconnaître sa nature intime, ni le différencier de l'oxygène.

Priestley remplit une fiole de clous, puis y versa du mercure ; il déplaca alors le mercure avec du bioxyde d'azote, et abandonna pendant longtemps la fiole dont l'orifice était plongé dans la cuve à mercure. « Il se passa, dit-il, un changement très remarquable et très inattendu dans l'air nitreux, qui dans la continuation de l'expérience fut transformé en une espèce d'air ayant des propriétés que, dans le temps où j'ai publié mes premières observations, je n'aurais pas hésité à regarder comme impossibles ; c'est un air dans lequel une chandelle brûle tout à fait librement et naturellement, et qui cependant est nuisible au plus haut degré, car les animaux meurent à l'instant où on les y expose.....

« Il n'est pas moins extraordinaire qu'un plus *long* séjour de l'air nitreux dans la même exposition lui donne la vertu, non seulement d'entretenir une chandelle allumée, mais encore d'en augmenter la flamme, d'une *autre flamme* qui s'étend de tous côtés à une égale distance de celle de la chandelle, et qu'on peut même en distinguer assez clairement, quoiqu'elle lui soit contiguë. J'ai vu quelquefois la flamme de la chandelle, dans cette occasion, deux fois et même jusqu'à cinq ou six fois aussi grande qu'elle l'est naturellement, sans cependant qu'il se passe rien de semblable à une *explosion*, telle que celle qu'on observe lorsqu'on met le feu à l'air inflammable le plus faible.....

« L'eau qui a absorbé cet air nitreux exposé au fer est d'un vert remarquable, et la fiole qui le contient se teint si profondément de cette couleur, que je crois impossible de la lui enlever. Si l'on transvase cette eau dans un autre vaisseau, elle dépose bientôt une quantité considérable de matière qui, lorsqu'elle est sèche, paraît n'être autre chose que la terre ou l'ocre du fer ; d'où il est évident que l'acide de l'air nitreux dissout le fer, pendant que le phlogistique mis en liberté diminue l'air nitreux comme dans le procédé de la limaille de fer et du soufre.

« D'après cette idée, à la place du fer, j'introduisis un pot contenant du *foie de soufre*, dans une jarre d'air nitreux, et je trouvai sur le champ que ce que j'avais fait auparavant en six semaines ou deux mois au moyen du fer, je pouvais le faire dans moins de 24 heures par le foie de soufre (sans doute parce qu'il laisse échapper plus librement son phlogistique), surtout lorsque le procédé était tenu chaudement.....

« Ce qu'il y a de remarquable encore, c'est que quoique la diminution de l'air nitreux par la limaille de fer et le soufre ressemble beaucoup à la diminution de ce même air par le fer seul ou par le foie de soufre, cependant la limaille et le soufre ne le portent jamais à cet état où il entretient la flamme d'une chandelle ».

En 1793, les chimistes hollandais (Deiman et ses associés) examinèrent le protoxyde d'azote, et reconnurent que ce gaz est formé d'azote et d'oxygène.

Davy, en 1800, fit une étude complète du protoxyde d'azote ; il le préparait par la décomposition de l'azotate d'ammoniaque. Il en fit l'analyse en brûlant, au moyen d'une lentille, du charbon dans un vase contenant du protoxyde d'azote, et trouva ainsi qu'il était formé de :

Oxygène. . .	37
Azote	63
	100

Cependant il n'ajouta rien d'important à l'histoire de ce gaz, sauf en ce qui concerne ses propriétés physiologiques. Il l'obtenait par un procédé inconnu de Priestley ; mais ce procédé appartenait à Berthollet, qui l'avait décrit dans son mémoire sur l'analyse de l'ammoniaque. (Mémoire de l'Académie, 1785).

Gay-Lussac et Thénard (1811), en faisant brûler du sodium dans du protoxyde d'azote, trouvèrent que 100 volumes de gaz sont composés de :

Azote	100	condensés en 100 volumes
Oxygène. . .	50	

Propriétés physiologiques. — En 1799, Davy était attaché à l'Institution pneumatique du docteur Beddoes à Clifton ; son contact avec celui-ci lui imposait l'obligation de s'occuper plus particulièrement de l'action des gaz sur l'économie animale. D'après le Dr Mitchell, le protoxyde d'azote était le principe immédiat de la contagion, et produisait les plus terribles effets si on le respirait même en quantité minime ou si on l'appliquait seulement sur la peau. C'est dans le but de vérifier les assertions du Dr Mitchell que Davy résolut d'essayer sur lui-même les effets de ce gaz.

« Les premières expériences, dit Hœfer, furent faites avec du gaz impur ou mêlé d'air ; elles ne donnèrent pas de résultats concluants. Davy résolut alors, le 12 avril 1799, de respirer le protoxyde d'azote pur. Nous notons cette date parce que le jeune chimiste, plein d'avenir, s'exposait à une mort certaine, pour peu que la théorie signalée fût vraie. Cependant il ne songea pas même à faire valoir son courage. « L'hypothèse du docteur Mitchell, dit-il, ne me troublait nulle- « ment ; je m'attendais à des effets pénibles, mais j'avais lieu de croire que l'ins- « piration d'un gaz qui en apparence n'a aucune action sur le corps puisse détruire « ou gravement endommager le principe de la vie ». Le gaz passa dans les bronches sans irriter la glotte, et ne produisit aucun sentiment de malaise dans les poumons.

« Cette première expérience, faite en une seule inspiration, engagea Davy à en tenter d'autres. Le 16 avril suivant, il respira le même gaz pendant une demi-heure ; il éprouva un peu de vertige, bientôt suivi d'un sentiment de bien-être particulier. Le lendemain, il recommença l'expérience. Il aspira pendant plus longtemps le gaz par la bouche, en fermant les narines et après avoir expiré l'air des poumons. « Au bout de trente secondes, j'éprouvai, dit-il, comme une « douce compression de tous les muscles, accompagnée d'une sensation extrême- « ment agréable, surtout dans la poitrine et dans les membres. Tous les objets pa-

« raissaient osciller autour de moi et l'ouïe devint plus fine. Dans les dernières « inspirations, les sensation augmentèrent et finirent par se changer en une irré- « sistible tendance au mouvement. Je ne me rappelle que vaguement ce qui se « passa ensuite ; mes mouvements devaient être désordonnés et violents ». Cette expérience, qui dura plus d'une minute, est remarquable en ce qu'elle détermina une espèce de danse de St-Guy.

« Davy continua ainsi, pendant plusieurs mois, à essayer sur lui-même l'action du protoxyde d'azote, qui reçut depuis lors le nom de *gaz hilarant*. Il varia ses expériences et finit par respirer ce gaz en se tenant enfermé dans une sorte de toile imperméable à l'air. Cette dernière expérience se fit en présence du docteur Kinglake, le 26 décembre 1799. Après avoir rappelé les sensations précédemment éprouvées, Davy ajoute :

« Bientôt je perdis tout rapport avec le monde extérieur ; des traces de visi- « bles images passaient devant mon esprit comme des éclairs, et se liaient avec « des mots de manière à produire des perceptions entièrement nouvelles. Je « créais des théories et je m'imaginais que je faisais des découvertes. Quand « M. Kinglake m'eut fait sortir de ce genre de demi-délire, l'indignation et le dé- « pit furent les premiers sentiments que j'éprouvais à la vue des personnes qui « m'entouraient. Mes émotions étaient celles d'un sublime enthousiaste. Pen- « dant une minute je me promenai dans la chambre, complètement indifférent « à tout ce que l'on me disait. Après avoir recouvré mon état normal, je me « sentis entraîné à communiquer les découvertes que j'avais faites pendant mon « expérience. Je fis des efforts pour rappeler mes idées : elles étaient d'abord « faibles et indistinctes ; puis elles se firent soudain jour par cette exclamation « prononcée solennellement, avec le ton d'un inspiré qui a une foi absolue en ses « paroles : « Rien n'existe que la pensée ; l'univers se compose d'impressions, « d'idées, de plaisirs et de peines ».

« Ces expériences eurent un immense retentissement. On s'en exagéra d'abord la portée : les plus enthousiastes voyaient déjà dans l'emploi du gaz hilarant un moyen de varier les jouissances de la vie. Le nom de Davy devint bientôt populaire sur le continent : chacun voulait respirer le gaz auquel on attribuait le pouvoir magique de mettre les uns dans une extase délicieuse, et d'asphyxier les autres au milieu d'un rire inextinguible ».

Ajoutons à ce récit d'Hœfer les sensations éprouvées par Davy dans une autre expérience, et qu'il décrit ainsi : « Dès la première inspiration j'ai vidé la vessie qui contenait le gaz. Une saveur sucrée a, dans l'instant, rempli ma bouche et ma poitrine tout entière, qui se dilatait de bien-être. J'ai vidé mes poumons et je les ai remplis encore ; mais à la troisième reprise, les oreilles m'ont tinté et j'ai abandonné la vessie. Alors, sans perdre précisément connaissance, je suis demeuré un instant promenant les yeux dans une espèce d'engourdissement sourd ; puis, je me suis pris, sans y penser, d'éclats de rire, tels que je n'en ai faits de ma vie. Après quelques secondes, ce besoin de rire a cessé tout d'un coup, et je n'ai plus éprouvé le moindre symptôme. Ayant réitéré l'épreuve dans la même séance, je n'ai plus éprouvé le besoin de rire ».

C'est à la suite de cette expérience que Davy donna au protoxyde d'azote le nom de gaz hilarant.

Les expériences de Davy furent répétées en Suède par Berzélius, en Allemagne par Pfaff et Wurzer, en France par Proust, Vauquelin, Thénard et Orfila.

Voici comment Vauquelin et Fourcroy racontent les expériences qui eurent lieu chez ce dernier au mois de Messidor 1800 :

« Malgré les récits des Anglais sur les effets singuliers, et qu'on pourrait nommer exhilarants, du gaz oxyde d'azote dans la respiration, il restait à cet égard quelques doutes aux chimistes français, qui, dans des premiers essais, n'en avaient point été affectés de la même manière. Pour acquérir une connaissance précise de l'influence de ce gaz sur les hommes, MM. Pictet et Underwoldt, jeune peintre anglais très sensible à l'impression du gaz oxyde d'azote, se rendirent chez M. Fourcroy, le... messidor an 10, où cette expérience fut faite dans un jardin en plein air, en présence d'une assemblée assez nombreuse, et toute intéressée au succès de ce fait de physique. Après qu'on eut préparé une grande quantité de gaz, par la méthode de M. Davy, M. Underwoldt en prit plein une grande vessie, de la contenance de huit litres, qu'il respira à l'aide d'un gros tuyau de verre, qui établissait une communication facile entre la vessie et sa poitrine. Lorsqu'il en eut respiré pendant environ une demi-minute, il jeta la vessie, et commença à éprouver, dans tous ses membres, des convulsions très vives, qui augmentaient d'une manière effrayante, et pour qu'il ne tombât pas, M. Pictet le tenait par dessous les bras. Lorsque ces mouvements commencèrent à diminuer, il fut abandonné à lui-même ; alors il se leva de dessus sa chaise, fit quelques pirouettes, et alla se précipiter sur le gazon avec une vitesse extrême, la tête la première, à cinq ou six pas de là, où il continua de faire plusieurs mouvements convulsifs très violents.

« Tous ceux qui n'avaient point encore été témoins de ces effets furent singulièrement effrayés, et conçurent de vives craintes sur l'état de M. Underwoldt, en voyant la pâleur livide de sa figure, la décomposition des traits de sa physionomie, les convulsions violentes horribles, et les mouvements rapides et surnaturels dont tout son corps était agité. Et certes, si l'on n'eut été prévenu d'avance, d'après le propre aveu de M. Underwoldt, que tous ces phénomènes étaient le signe de la jouissance la plus délicieuse, on aurait cru qu'il eût été en proie aux douleurs les plus cuisantes.

« Quelques secondes après que M. Underwoldt fut couché par terre, il se releva fort gai, très dispos, et en assurant tout le monde qui l'interrogeait, qu'il avait éprouvé les sensations les plus vives et les plus douces.

« L'état de repos et de tranquillité qui succéda avec tant de rapidité, chez M. Underwoldt, aux agitations les plus fortes, fit soupçonner à quelques personnes, qu'une partie au moins de ces effets pouvait être simulée.

« Cette opinion prit chez eux une apparence de réalité lorsqu'ils virent que M. Thénard, très connu par son amour de la vérité, et M. Thierry, élève très distingué de M. Vauquelin, qui en respirèrent autant que M. Underwoldt, n'en éprouvèrent presqu'aucun effet, si ce n'est un léger trouble dans la vue, une couleur livide dans la figure, et une accélération dans le pouls.

« Cependant M. Vauquelin, qui avait examiné avec attention les mouvements dont M. Underwoldt avait été agité, pensait qu'ils étaient bien véritablement

dus à l'action du gaz, tant il lui paraissait difficile d'en produire de semblables par artifice.

« Mais le seul moyen qu'il eut de juger entre les uns et les autres, était de se soumettre lui-même à ses effets : en conséquence il prit plein une vessie du même gaz, et se mit à en respirer. Voici les phénomènes qui se manifestèrent à l'extérieur, et les effets qu'il ressentit intérieurement, ainsi qu'il l'a raconté après l'expérience.

« 1° Après trois ou quatre grandes inspiration, il sentit une gêne dans la poitrine et un étouffement qui ne lui permirent pas d'en respirer davantage, malgré l'envie qu'il en avait.

« 2° Presqu'aussitôt sa vue se troubla, son teint devint livide et son pouls s'accéléra.

« 3° Il éprouva dans la tête un bourdonnement qui croissait avec une si grande rapidité, qu'il lui semblait qu'on battait le tambour près de ses oreilles.

« 4° Ses forces l'abandonnèrent absolument ; il tomba de sa chaise, étendu par terre. Là, les yeux troubles et dirigés vers le ciel, il ne pouvait parler, respirer ni faire aucun mouvement. Il éprouvait en même temps une défaillance, un malaise, comme lorsqu'on est près de perdre connaissance. Il conservait cependant la faculté d'entendre ce que l'on disait autour de lui ; ce qui le jeta dans une grande inquiétude, suivant ce qu'il dit après que la parole lui fut revenue, parce que quelques personnes, effrayées de son état, demandaient qu'on le relevât, et qu'on lui donnât du secours, tandis que M. Pictet et ceux qui avaient la même opinion que lui, persuadés que M. Vauquelin était dans la plus douce des jouissances, défendaient de le toucher. Éprouvant donc un grand malaise, craignant de perdre entièrement connaissance, et même de périr, on doit croire qu'il désirait ardemment qu'on le tirât de cet état, et que les discours qu'il entendait sur son compte n'étaient pas très tranquillisants ; mais ne pouvant parler ni faire aucun signe pour manifester son désir, il fut abandonné à la nature, dans la persuasion où on était qu'il se trouvait bien.

« Après trois ou quatre minutes d'une immobilité parfaite, le jeu de la poitrine se rétablit, M. Vauquelin fit une grande inspiration, la parole lui revint, et au bout de quelques instants il put se lever. Il conserva, pendant plusieurs heures, un étonnement dans la tête, un tremblement dans les jambes, et le lendemain il rendit quelques filets de sang dans ses crachats, mais sans douleur.

« Il semble résulter de ces expériences, que le gaz oxyde d'azote produit véritablement des effets sur ceux qui le respirent ; que ces effets sont différents suivant le tempérament et la sensibilité des individus, que ceux éprouvés par MM. Thénard, Thierry et Vauquelin paraissent être fort analogues à un commencement d'asphyxie, et qu'il est vraisemblable que, si ce dernier avait pu en respirer davantage, ou s'il avait été plongé dans une atmosphère de ce gaz, il aurait indubitablement perdu connaissance, et peut être même péri s'il eût été sans secours.

« Nous sommes très portés à croire que c'est à un commencement d'asphyxie

qu'il faut attribuer même les sensations voluptueuses que plusieurs individus paraissent avoir éprouvées en Angleterre par la respiration du gaz oxyde d'azote, et cela nous paraît bien d'accord avec ce que l'on sait sur les personnes qui ont été soumises aux premiers effets de la strangulation, à ceux de l'air altéré par la combustion du charbon, par la fermentation du raisin, etc. ».

Par l'inspiration du protoxyde d'azote, Proust éprouva un trouble de la vision, de la diplopie, de l'anxiété ; Orfila ressentit des sensations extrêmement pénibles.

Davy avait pressenti qu'on pourrait employer le protoxyde d'azote comme anesthésique ; il a écrit en effet cette phrase : « Le protoxyde d'azote pur paraît jouir, entre autres propriétés, de celle de détruire la douleur. On pourrait l'employer avec avantage dans les opérations de chirurgie qui ne s'accompagnent pas d'une grande effusion de sang ». Mais les expériences faites sur d'autres personnes montrèrent que le protoxyde d'azote n'était pas si inoffensif que le prétendait Davy, et pouvait amener de graves accidents ; aussi renonça-t-on à se servir de ce gaz comme anesthésique.

« Jusqu'en 1844, dit M. Girardin, le protoxyde d'azote resta dans l'oubli ; à cette époque, Horace Wells, dentiste d'Hartford (Vermont), ayant assisté à une leçon de chimie où il était question des propriétés anesthésiques de ce gaz, eut l'idée de les utiliser pour l'extraction des dents.

« Sa première opération fut couronnée de succès, mais il échoua complètement à Boston en répétant son expérience devant un public nombreux. Malgré cet échec, il ne renonça point à de nouvelles tentatives, et, à plusieurs reprises, il se servit du protoxyde d'azote pour obtenir l'insensibilité dans des opérations chirurgicales. La fortune ne lui fut cependant pas favorable ; après avoir lutté pendant longtemps contre des plagiaires qui lui disputaient l'honneur de sa découverte, Wells, rendu fou par l'insuccès de ses revendications, se donna la mort en s'ouvrant les veines dans un bain.

« Après la mort de Wells le protoxyde d'azote fut complètement abandonné en présence des résultats que donnaient le chloroforme et l'éther, dont on venait de découvrir les propriétés anesthésiques. Ce ne fut qu'en 1863 que le protoxyde d'azote remplaça définitivement en Amérique les autres agents anesthésiques dans la pratique de l'art dentaire ; à partir de cette époque, son usage s'est répandu non seulement en Amérique, mais encore en Europe pour les opérations de courte durée ».

Hermann, Jolyet, Blanche et d'autres expérimentateurs ont établi que le protoxyde d'azote respiré pur ne peut entretenir la vie, comme on l'avait cru jusqu'alors ; c'est un gaz asphyxiant qui amène la mort en produisant tous les signes généraux de l'asphyxie par strangulation ou par respiration de gaz inertes, et à peu près dans le même temps.

Si on mélange ce gaz avec de l'air il n'asphyxie pas, mais il ne procure pas non plus l'anesthésie ; pour que l'insensibilité se produise, il faut que le sang soit privé d'oxygène. L'anesthésie ne commence à se manifester que lorsque le sang artériel ne contient plus que 2 à 3 pour 100 d'oxygène ; le sang artériel est alors très noir et contient 30 à 40 pour 100 de protoxyde d'azote. Le gaz, mis

en présence du sang n'est pas décomposé en ses éléments, oxygène et azote; il se comporte à l'égard du sang comme un gaz indifférent et se dissout simplement dans le plasma sanguin.

Jusqu'aux travaux de Paul Bert, on ne pouvait obtenir avec ce gaz que des anesthésies de courte durée. La grande difficulté était d'obtenir l'anesthésie prolongée et de se mettre à l'abri de toute menace d'asphyxie; le problème était difficile à résoudre, car le protoxyde d'azote mélangé d'air n'amène pas l'insensibilité lorsqu'il est administré dans les conditions ordinaires. Paul Bert a résolu cette difficulté, et a pu obtenir l'anesthésie indéfiniment prolongée, en évitant tout danger d'asphyxie.

« L'expérience m'a montré, dit-il, que chez un animal qui respire le protoxyde d'azote pur, lorsque l'anesthésie arrive, 100 volume de sang artériel renferment 45 volumes de protoxyde d'azote. Si donc on fait pénétrer dans le sang 45 volumes de protoxyde d'azote pour 100 volumes de sang, on obtiendra certainement l'anesthésie.

« D'autre part, si l'on a dans un sac, à la pression ordinaire, du protoxyde d'azote pur, le gaz est à la tension 100. Mais si ce sac est enfermé dans une cloche à la pression de deux atmosphères, la tension du gaz sera 200. Et si ce sac, au lieu de renfermer 100 pour 100 de protoxyde d'azote, c'est-à-dire ce gaz à l'état de pureté parfaite, n'en renferme que 50 par 100, dans la cloche la tension de ces 50 pour 100 de protoxyde d'azote sera juste égale à 100, c'est-à-dire que la quantité de protoxyde d'azote sera exactement celle qui est nécessaire pour amener l'anesthésie.

« Les autres 50 pour 100 pourront donc être occupés par un autre gaz propre à entretenir la vie, par l'oxygène, et il sera dès lors possible de pratiquer des opérations de longue durée... Le problème est donc résolu. Grâce à la pression on pourra amener à la tension 100 le protoxyde d'azote que contient un mélange donné de ce gaz et d'oxygène, et on pourra de la sorte produire l'anesthésie sans craindre l'asphyxie. »

Mais pour faire usage du protoxyde d'azote, suivant la méthode de Paul Bert, il faut une cloche de 30 mètres cubes de capacité environ dans laquelle entrent le chirurgien, ses aides et le malade; on injecte alors l'air au moyen d'une pompe jusqu'à ce que la pression à l'intérieur de la cloche atteigne 2 atmosphères. On applique ensuite sur la figure du malade un masque en caoutchouc communiquant par un tube avec un gazomètre renfermant un mélange de protoxyde d'azote et d'air comprimé à 2 atmosphères. L'anesthésie se produit au bout de quelques secondes, et l'opération chirurgicale peut être faite sans que le malade éprouve la moindre douleur.

Jusqu'à présent cette méthode, qui présente de grands avantages, ne s'est pas généralisée, précisément à cause de l'appareil qu'elle exige pour être appliquée.

L'emploi de ce gaz comme anesthésique présente, d'après Paul Bert, les avantages suivants :

Il n'y a pas à redouter la période d'excitation si pénible et si dangereuse avec le chloroforme et l'éther. La quantité de protoxyde d'azote et d'oxygène que

l'on fait respirer au malade restant la même pendant toute la durée de l'opération, le chirurgien n'a pas à redouter l'asphyxie. On peut rendre au malade immédiatement la sensibilité, même après 26 minutes d'anesthésie ; ce fait ne se produit pas avec le chloroforme ; cela tient à ce que le protoxyde d'azote ne contracte pas, comme lui, de combinaison chimique avec le sang. Il se dissout simplement dans le plasma sanguin, et il s'échappe dès que l'air respiré ne renferme plus de protoxyde d'azote. On n'a pas à redouter les vomissements et les malaises qui se produisent souvent lorsqu'on emploie le chloroforme ou l'éther.

BIOXYDE D'AZOTE

Le bioxyde d'azote fut obtenu pour la première fois par Mayow.

« Placez, dit-il, un petit bâton en travers dans la partie la plus large d'une cucurbite renversée, de manière qu'appuyé par ses deux bouts sur les parois du vase, il y soit solidement retenu ; suspendez, à l'aide d'un crochet en fer, à ce petit bâton, un vase de terre vernissé en dedans, de la contenance de 4 onces de liqueur environ, et à moitié rempli d'esprit de nitre ; élevez au-dessus de ce vase quelques morceaux de fer ramassés en un paquet, à l'aide d'une corde roulée sur ce bâton, et assez longue pour que son extrémité prolongée au dehors de la cucurbite puisse être facilement saisie ; plongez l'orifice de la cucurbite dans un vase plein d'eau jusqu'à environ cinq travers de doigt, de sorte que l'eau élevée dans la cucurbite atteigne la hauteur de l'eau extérieure, ce qui se pratique facilement avec le siphon ; enlevez de l'eau extérieure jusqu'à ce que celle de la cucurbite soit de trois doigts environ au-dessus d'elle ; lorsque cet appareil est bien refroidi et a perdu la chaleur que les mains lui ont communiquée, on marque avec un papier collé, la hauteur de l'eau de la cucurbite ; alors à l'aide du fil extérieur, on descend le fer dans l'esprit de nitre ; il s'excite un violent mouvement, et l'eau est aussitôt déprimée par la vapeur produite ; lorsque l'eau a été abaissée de trois doigts, on enlève le fer de l'acide, on voit le liquide remonter, et il s'élève bien au-dessus de sa première hauteur. Après une heure ou deux, elle occupe environ trois doigts de plus en élévation, qu'elle ne le faisait avant l'expérience, en sorte qu'elle déplace environ un quart de volume de l'air, et quelque temps qu'on lui donne, l'eau ne redescend plus à son premier niveau. On doit en conclure que l'air renfermée dans la cucurbite a été diminué du quart de son volume par l'effervescence du fer et de l'esprit de nitre. Après avoir masqué avec du papier blanc, la nouvelle hauteur de l'eau, lorsque les vapeurs sont bien condensées, et que l'eau ne remonte plus, on replonge de nouveau le fer dans l'esprit de nitre pour produire une nouvelle effervescence. L'eau s'abaisse encore, on retire le fer lorsqu'elle a descendu de cinq travers de doigt ; alors l'eau ne remonte ni aussi vite, ni aussi haut que la première fois ; dans celle-ci elle s'élève souvent à 6 doigts au-dessus de son niveau, et dans la seconde effervescence, quoique plus forte que la première, elle ne va guère au-delà de deux doigts. On peut recommencer cette opération une troisième fois, et on obtient un pareil résultat ».

Mayow avait obtenu dans cette opération le bioxyde d'azote. Hales recueillit ce gaz un peu plus tard. Il décrit ainsi cette expérience dans sa *Statique des végétaux* : « Le 6 avril, je versai un pouce cubique d'eau forte sur un pouce cubique de marcassite de Walton pulvérisée ; ce mélange fermenta violemment avec chaleur et fumée, et s'étendit dans un espace de 200 pouces cubiques ; peu après il se condensa et revint à son premier volume, et dans ce temps il absorba 85 pouces cubiques d'air. En versant sur le mélange autant d'eau qu'il y avait d'eau forte, la fermentation fut encore plus violente, et il se produisit 80 pouces cubiques d'air.

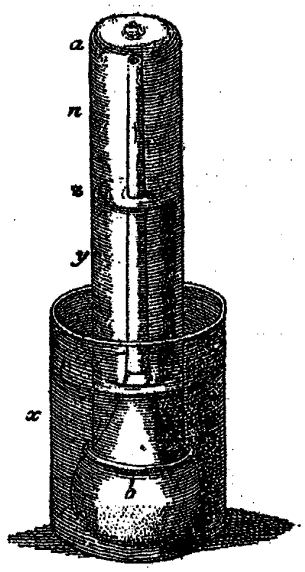


Fig. 41. — Appareil de Hales.

« J'ai observé que quand je laissais entrer du nouvel air dans le vaisseau de verre *ay*, les vapeurs sulfureuses qui s'élevaient du mélange de l'esprit de nitre et du minéral vitriolique de Walton, absorbaient ce nouvel air si vite que l'eau s'élevait à vue d'œil dans le verre *ay* ; je ne poursuivis pas alors cette expérience, mais je l'ai fait depuis.

« J'ai trouvé qu'après toute fermentation cessée, lorsque l'air *az* s'est éclairci, si l'on fait entrer du nouvel air dans le verre renversé *ay*, ces deux airs se combattent violemment ; de clairs et transparents qu'ils étaient, ils deviennent semblables à de la fumée trouble et rougeâtre, et pendant que cette agitation dure, il s'absorbe environ autant d'air qu'il en est entré ; et si, après que tout est devenu calme, et que l'air s'est éclairci, on laisse encore entrer du nouvel air, la même agitation arrive de nouveau, et il est absorbé de même ; cela arrive plusieurs fois de suite ; mais après chaque fois, j'observais que la quantité d'air absorbé diminuait, en sorte qu'après un très grand nombre de ces opérations, il ne s'en absorbait plus du tout. Ceci arrivait de même au bout de plusieurs semaines d'intervalle entre les opérations, pourvu qu'on ne laissât pas entrer une trop grande quantité de nouvel air à la fois. »

Hales constata que l'antimoine, l'acier, le mercure donnent, avec l'acide nitrique, un résultat semblable.

Mais ni Mayow ni Hales ne caractérisèrent ce gaz. Ce fut Priestley qui, en 1772, le considéra comme un gaz particulier ; il le désigna sous le nom d'*air nitreux*. C'est donc avec raison qu'on attribue la découverte du bioxyde d'azote à Priesley. « Dès la première fois, dit Priestley, que je lus l'excellent ouvrage du Dr Hales, je fus singulièrement frappé de l'expérience qu'il rapporte, dans laquelle l'air commun et l'air tiré des pyrites de Walton par l'esprit de nitre, formèrent un mélange rouge trouble, dans lequel une partie de l'air commun fut absorbée. Mais je n'espérais voir jamais ce phénomène remarquable, que je sup-

posais particulier à ce minéral. J'eus l'occasion d'en parler à M. Cavendish pendant que j'étais à Londres, au printemps de l'année 1772, et il me dit qu'il ne doutait pas que d'autres espèces de pyrites ou les métaux mêmes ne pussent réussir aussi bien, et que probablement la rougeur du mélange ne venait que de l'esprit de nitre. Cela m'encouragea à m'appliquer à cet objet. Comme je n'avais point de pyrites, je commençai par faire dissoudre différents métaux dans l'esprit de nitre ; et ramassant l'air produit dans la dissolution, je trouvai aussitôt ce que je demandais, et beaucoup au-delà.

« Ayant commencé par la dissolution du laiton, le 4 juin 1772, je trouvai d'abord cette espèce remarquable d'air, dont le Dr Hales n'avait observé par hasard qu'un seul effet ; il fit si peu attention à cet air, et on en a eu si peu connaissance depuis son temps, que je ne crois pas qu'on lui ait encore donné de nom. Je me trouvai par conséquent dans la nécessité absolue de donner moi-même un nom à cet air, malgré ma première résolution.

« Lorsque je commençai d'en parler et d'en écrire à mes amis, je m'avisai de le distinguer des autres espèces d'air par le nom d'*air nitreux*, parce que je ne l'avais obtenu que par le moyen de l'esprit de nitre ; et quoique je ne puisse dire que je suis entièrement satisfait de cette dénomination, ni moi ni aucun de mes amis à qui je me suis adressé pour cela, n'avons pu en trouver une meilleure ; en sorte qu'après tout, je suis obligé de m'en contenter.

« J'ai trouvé qu'on obtient aisément cette espèce d'air, du fer, du cuivre, du laiton, de l'étain, de l'argent, du mercure, du bismuth et du nickel par l'acide nitreux tout seul ; et de l'or et du régule d'antimoine par l'eau régale. Les circonstances qui accompagnent la dissolution de chacun de ces métaux sont différentes ; mais il est inutile de les rapporter en traitant des propriétés de l'*air* qui en résulte, puisque ces propriétés, autant que j'ai pu l'observer, sont exactement les mêmes, de quelque métal qu'on le tire.

« Une des propriétés les plus sensibles de cet *air* est la diminution considérable, accompagnée d'un couleur rouge trouble ou orangée foncée, et d'une grande chaleur, qu'il cause dans l'air commun avec lequel on le mêle ; son odeur est aussi très forte et très remarquable, mais elle approche beaucoup de celle de l'esprit de nitre fumant.

« La diminution d'un mélange de cet air avec l'air commun, n'est pas une diminution égale des deux espèces, ce qui était tout ce que le Dr Hales avait observé, mais elle est environ d'un cinquième de l'air commun, et d'autant de l'air nitreux qu'il en faut pour produire cet effet ; ce qui, comme je m'en suis assuré par beaucoup d'épreuves, est environ la moitié de la quantité primitive d'air commun ; car si l'on ajoute une mesure d'air nitreux à deux mesures d'air commun, au bout de quelques minutes (qui suffisent pour que l'effervescence soit passée et que le mélange ait recouvré sa transparence) il manquera environ un neuvième des deux mesures primitives : et si les deux espèces d'air sont bien pures, la diminution continuera encore lentement, jusqu'à ce que, dans un jour ou deux, il y ait jusqu'à un cinquième de moins que de la quantité primitive de l'air commun. Je n'avais pas observé cette diminution ultérieure par un long séjour des deux airs ensemble, lorsque mes observations ont été publiées pour la première fois.....

« Il est singulièrement remarquable que cette effervescence et cette diminution occasionnées par le mélange de l'air nitreux, soient particulières à l'air commun ou air propre à la respiration ; et autant que j'en puis juger d'après un grand nombre d'observations, ces effets sont proportionnés, sinon exactement, du moins à bien peu de chose près, à son degré de bonté pour cet usage ; de manière qu'on peut juger de la salubrité de l'air, par ce moyen, avec beaucoup plus d'exactitude qu'en le faisant respirer par des souris ou par tout autre animal.

« Il est à remarquer aussi que quelle que soit la cause qui ait rendu l'air incapable d'être respiré, la même épreuve est également applicable. Ainsi, il n'y a pas la moindre effervescence entre l'air nitreux et l'air fixe, ou l'air inflammable, ou toute autre espèce d'air diminué ; et comme la diminution s'étend depuis zéro jusqu'à plus d'un tiers du volume d'une quantité d'air, nous possédons par ce moyen une échelle prodigieusement étendue, par laquelle nous pouvons distinguer de très petits degrès de différence dans la bonté de l'air.

« Je n'ai pas fait grande attention à cet avantage, ne m'étant servi de cette pierre de touche que pour de grandes différences. Cependant, si je ne me suis trompé, j'ai trouvé une différence réelle entre l'air de mon laboratoire, après que plusieurs personnes y avaient passé quelque temps avec moi, et l'air du dehors de la maison. Il m'a paru aussi que de l'air qu'on m'avait envoyé du voisinage d'York, dans une fiole, n'était pas aussi bon que celui des environs de Leeds, c'est-à-dire qu'il ne fut pas tant diminué par un égal mélange d'air nitreux, toutes choses aussi égales d'ailleurs qu'elles pouvaient l'être. On pourrait peut-être distinguer par ce moyen quelques-uns des différents vents, ou l'air dans différents temps de l'année, etc., mais je ne l'ai pas encore essayé. »

Priestley, Fontana, et la plupart des chimistes de cette époque, regardaient l'air nitreux comme de l'acide nitrique surchargé de phlogistique.

Cavendish montra le premier que ce gaz est composé d'azote et d'oxygène. Davy, en 1802, fit l'analyse du bioxyde d'azote en faisant brûler dans ce gaz du charbon et du pyrophore de Homberg ; il trouva ainsi qu'il était formé de :

Oxygène	56
Azote	44
	100

Gay-Lussac et Thénard, en 1811, analysèrent ce gaz au moyen du potassium, et trouvèrent qu'il était composé de volumes égaux d'azote et d'oxygène sans condensation. Gay-Lussac reprit plus tard (1816) cette analyse. « Ayant chauffé, dit-il, 100 parties de gaz nitreux avec du sulfure de baryum dans une petite cloche courbe de verre, j'ai obtenu un résidu de 50,2 d'azote ; dans une seconde expérience, le résidu a été de 49,5, et dans une troisième, où j'avais substitué l'étain au sulfure, seulement de 48,8. La moyenne de ces trois résultats est 49,5, et comme elle diffère peu de 50, j'admettrai que le gaz nitreux est composé de volumes égaux d'azote et d'oxygène sans condensation ; car sa densité, calculée

d'après cette supposition, est rigoureusement d'accord avec celle que l'on trouve par l'expérience ».

ACIDE AZOTEUX.

Lorsque le nitre est chauffé au rouge, il abandonne une certaine quantité d'oxygène ; si l'opération est conduite avec les précautions convenables et arrêtée à temps, le sel restant est neutre. Mais l'acide qu'il contient n'est plus évidemment de l'acide azotique, puisque une partie de son oxygène s'est dégagé pendant l'opération. L'azotate de potasse s'est transformé, en effet, en azotite de potasse. Schéele est le premier qui, par cette expérience, établit une différence entre l'acide azotique et l'acide azoteux. Voici ce qu'il dit à ce sujet dans sa *Dissertation sur la manganèse*, publiée en 1774 : « Si l'on expose au feu une petite cornue de verre remplie de nitre, jusqu'à ce qu'il devienne rouge et fluide, et qu'on la tienne une demi-heure à ce degré de chaleur, on trouve, après le refroidissement, qu'il a pris du phlogistique, puisqu'en le pilant avec du tamarin, il répand une vive odeur d'eau-forte, et qu'il devient humide à l'air, quoiqu'on ne puisse pas y trouver un atome d'alcali libre. »

Bergman, dans son *Traité des affinités chimiques*, s'exprime à peu près dans les mêmes termes : « Le nitre, dit-il, poussé au feu d'une manière convenable, pendant une heure ou deux, reste neutre à la vérité, d'où l'on peut conclure qu'il a conservé tout son acide; mais il est tellement affaibli par le phlogistique, qu'il peut être chassé par le vinaigre. »

Priestley remarqua les différentes colorations prises par l'acide azotique sous l'influence du bioxyde d'azote. Après avoir rempli d'acide azotique concentré, d'un jaune pâle, une fiole d'une capacité de 117,092 grains, il la recouvrit d'un grand récipient, posé dans l'eau, et de manière que l'orifice de la fiole fut appliqué au sommet du récipient ; il en fit sortir presque entièrement l'air, et le remplit de bioxyde d'azote. A mesure que ce gaz était absorbé, il en faisait passer de nouveau ; en moins de deux jours, l'acide en absorba environ 209 pouces cubiques. Dès le commencement de l'expérience, la surface de l'acide prit une couleur orangée foncée; lorsqu'il en eut absorbé environ 40 pouces cubiques, il commença à être sensiblement vert à la surface, et cette coloration descendit par degré jusqu'à ce qu'elle atteignît le fond de la fiole. Vers la fin de l'opération, il s'aperçut que l'évaporation de l'acide était très grande, et après l'avoir retiré, il constata qu'il était réduit à la moitié. Sa couleur tirait alors plutôt sur le bleu que sur le vert.

Cependant jusqu'en 1812 on ignora l'existence de l'acide nitreux ; ce fut Berzélius qui démontra, dans ses *Expériences sur la composition des nitrates*, que ces sels donnent, dans certaines circonstances, des azotites. « M. Proust, dit-il, à qui nous devons tant de belles découvertes, publia, il y a quelques années, une expérience dans laquelle il avait dissous une quantité considérable de plomb dans une solution bouillante de nitrate de plomb. Celle-ci avait en même temps acquis une couleur jaune, et elle déposa durant la réfrigération des cristaux en

forme d'écailles jaunes et brillantes. M. Proust en conclut que dans cette expérience, l'oxyde de plomb avait été réduit à un degré d'oxydation inférieure à l'oxyde jaune ordinaire, et M. Thomson qui quelque temps après répéta l'expérience de M. Proust, et qui obtint ce sel en chauffant à une certaine température du nitrate de plomb, jugea qu'il n'était qu'un sous-nitrate ordinaire de plomb.

« Mais aucun de ces savants chimistes n'avait fait attention au changement que l'acide avait pu subir dans cette expérience, et de là vient l'opposition de leurs opinions, sans que l'un ait fait une conclusion plus juste que l'autre.

« Pendant le cours de mes expériences multipliées sur le plomb et ses combinaisons, il m'était souvent arrivé d'obtenir des cristaux d'un nitrate neutre d'une couleur de citron, et comme la solution jaune d'où ils s'étaient déposés se cristallisa moins bien qu'une solution non colorée, je crus qu'en effet un sel à excès de base pourrait y avoir part. Je mêlai donc la solution avec de l'acide nitrique : la cristallisation commença sur le champ, et la couleur jaune disparut. Cette solution laissée dans un vaisseau ouvert, exhala des vapeurs nitreuses, sans dégagement de gaz nitreux, en une telle quantité, que je fus obligé de le faire ôter de mon laboratoire. Cette circonstance commença à m'éclairer sur la nature du nitrate jaune. Je versai de l'acide nitrique sur une quantité de ce sel jaune, et je le chauffai légèrement ; il s'éleva du fond une quantité de bulles de gaz, lequel avait déjà dans sa naissance une couleur rouge très foncée, ce qui me prouva la présence de l'acide nitreux. L'acide acétique concentré produisit le même phénomène. Il était donc évident que ce nitrate devait sa couleur de citron à une quantité de nitrite de plomb, et il me parut plus que vraisemblable que le nitrate jaune de M. Proust n'était en effet qu'un nitrite pur de plomb. Je me proposai en conséquence de l'examiner. »

Berzélius prépara alors par différents procédés du nitrite de plomb et du nitrite d'ammoniaque, et démontra par l'analyse que ces sels étaient bien formés par un acide particulier.

« Je crois, dit Berzélius à la fin de son mémoire, que ces expériences ont jeté du jour sur la véritable composition de l'acide nitrique, ainsi qu'elles ont constaté que l'acide nitreux est un acide spécifique qui forme avec les bases salines des sels d'une nature toute différente de celle des nitrates. Dans l'espace des dix ou douze dernières années qui viennent de s'écouler, quelques chimistes ont tâché de prouver que ce que nous avions jusque-là appelé l'acide nitreux ne pouvait être considéré comme un acide spécifique, et qu'il n'était qu'une combinaison d'acide nitrique et de gaz nitreux qui se décompose lorsqu'on tâche de le saturer par une base quelconque. »

Gay-Lussac, en 1816, remarqua la formation de l'acide azoteux par la réaction de l'eau sur l'acide hypoazotique liquide.

« Quand on verse quelques gouttes d'acide hypoazotique liquide dans l'eau, dit-il, il s'en dégage une quantité considérable de gaz nitreux, et l'eau se colore successivement en bleu, en vert ou en jaune, selon son rapport avec l'acide. »

Il trouva, en outre, que cet acide est composé de :

Azote	100 volumes.
Oxygène	150 —

Gay-Lussac observa, en effet, que si l'on met en présence d'une dissolution concentrée de potasse 4 vol. de bioxyde d'azote et 1 vol. d'oxygène, il se forme seulement de l'azotite de potasse. La condition, pour qu'il en soit ainsi, est que la vapeur nitreuse qui apparaît un moment dans le mélange soit aussitôt absorbée. Il est donc nécessaire d'opérer avec des tubes suffisamment larges.

Or 4 volumes de bioxyde d'azote renferment 2 vol. d'azote et 2 vol. d'oxygène : l'acide azoteux est donc formé par la combinaison de 2 vol. d'azote et de 3 vol. d'oxygène.

La même année, Dulong prépara l'acide azoteux en faisant passer dans un tube en U, plongé dans un mélange réfrigérant, un courant composé de 4 volumes de bioxyde d'azote et de 1 volume d'oxygène.

Il se condensa un liquide d'un vert extrêmement foncé (mélange d'acide azoteux et d'acide hypoazotique). « La proportion d'oxygène qu'il contient, dit Dulong, est moindre que celle de l'acide nitreux (acide hypoazotique) ; mais elle est plus grande que celle qui doit se trouver dans l'acide des nitrites : il est vraisemblable, d'après cela, que ce n'est point une combinaison homogène, mais un simple mélange d'acide nitreux sec et d'un autre composé de gaz nitreux et d'oxygène dans lequel la proportion de gaz nitreux serait beaucoup plus forte. »

« C'est cette question que Dulong a laissée indécise que M. Mitscherlich, dit M. Péligot, sans s'appuyer d'ailleurs sur des expériences directes, considère comme résolue : car ce liquide vert est, selon lui, l'acide azoteux. »

M. Péligot reprit cette question, en 1841.

« Quant au liquide vert qu'on considère comme constituant l'acide azoteux, dit-il, j'ai étudié les circonstances de sa formation, et je me suis assuré, par des expériences nombreuses, qu'il présente une composition très variable : ainsi la méthode indiquée par M. Liebig, c'est-à-dire l'action de l'acide nitrique sur l'amidon, fournit un mélange de plusieurs produits différents ; car en distillant le produit qu'on obtient directement, et qui renferme beaucoup d'acide azotique hydraté et d'acide hypoazotique, on obtient un liquide anhydre, vert foncé, qui entre en ébullition à + 10°, et qui contient, d'après l'analyse que j'en ai faite, 30,8 d'azote p. 100. Ce liquide ayant été distillé de nouveau de manière à séparer sa partie la plus volatile, j'obtins un liquide bouillant à — 2° ; décomposé par le cuivre rouge, il a fourni 33 p. 100 d'azote.

« Comme l'acide azoteux contient 37 p. 100 d'azote, il est évident que ces produits ne peuvent être considérés tout au plus que comme des mélanges d'acide hypoazotique avec l'acide azoteux. L'action de l'acide azotique sur l'amidon ne fournit donc pas l'acide azoteux.

« Ce même mélange prend naissance également, et par suite de la même réaction, quand on ajoute à l'acide hypoazotique une petite quantité d'eau ; cet acide devient vert immédiatement et se décompose, comme sous l'influence des bases, en acide azotique et en acide azoteux : l'acide azotique qui se forme peut exister à plusieurs états d'hydratation, sans que l'acide azoteux soit décomposé par l'eau combinée ; ainsi, 1 équivalent d'acide hypoazotique peut être mélangé avec 6 à 8 équivalents d'eau sans qu'il y ait dégagement de bioxyde d'azote,

et par conséquent sans que l'acide azoteux dissous par l'acide azotique soit altéré.

« Comme l'acide azoteux pur paraît être bleu, tandis que l'acide azotique et l'acide hypoazotique mélangés sont jaunes, on obtient par cette action de l'eau, selon les proportions employées, les différentes nuances de vert et de bleu qui sont connues depuis longtemps des chimistes, et qui se développent également par l'action du bioxyde d'azote sur l'acide azotique à différents dégrés de densité.

« Le produit vert dont il vient d'être question se forme aussi par le contact du bioxyde d'azote avec l'acide hypoazotique, et j'ai constaté que dans cette circonstance sa production pouvait être tout à fait indépendante de l'eau ; j'ai fait passer en effet dans un appareil à boules de Liebig, contenant de l'acide hypoazotique ayant cristallisé, et par conséquent bien pur, un courant de bioxyde d'azote, desséché au moyen de la potasse fondue et de l'acide phosphorique anhydre : le liquide jaune s'est immédiatement coloré en vert, et en condensant les vapeurs dégagées dans un tube bouché placé dans un mélange réfrigérant, on a obtenu un liquide vert bleuâtre, doué d'une très grande volatilité. Mais en mettant de nouveau ce liquide en contact avec le bioxyde d'azote en grand excès, il n'a pas été possible d'obtenir un produit entièrement bleu : de sorte qu'il semble que le mélange des deux acides prend, à une certaine époque de la réaction, une stabilité assez grande pour que l'action du bioxyde d'azote soit nulle au-delà d'une certaine proportion d'acide azoteux formé.

« Le bioxyde d'azote décompose donc l'acide hypoazotique, l'un et l'autre de ces corps se transformant en acide azoteux, d'après l'équation suivante :

$$Az0^4 + Az0^2 = 2Az0^3.$$

« Seulement l'action ne paraît pas été complète ; le mélange de ces deux acides prend nécessairement naissance par le contact de 4 vol. de bioxyde d'azote et de 1 vol. d'oxygène ; et c'est ce mélange que M. Mitscherlich et d'autres chimistes considèrent comme constituant l'acide azoteux libre.

« J'ai essayé de produire l'acide azoteux par la décomposition d'un azotite : le seul qu'on puisse employer dans ce but semble être l'azotite d'argent ; c'est un sel anhydre, qu'on obtient facilement à l'état cristallisé : lorsqu'on vient à le chauffer dans un appareil distillatoire, on obtient seulement de l'acide hypoazotique, le sel se transformant en azotate sous l'influence des premières portions d'acide dégagées par la chaleur.

« On voit, par ces expériences, que bien que l'existence de l'acide azoteux libre devienne très probable, ce corps n'a pas encore été obtenu à l'état de pureté ».

M. A. Gautier a indiqué le procédé suivant pour préparer l'acide azoteux :

« L'acide azoteux le plus pur (95 p. 100) se prépare en versant peu à peu par un tube capillaire un volume d'un mélange glacé de un tiers d'eau et deux tiers d'acide nitrique ordinaire dans une éprouvette contenant un volume d'hypoazotite refroidi dans la glace et le sel. L'hypoazotite se décompose aussitôt en

acide azotique et azoteux. Il se fait deux couches : la supérieure, vert-pré, est une solution de vapeurs nitreuses dans l'acide azotique : l'inférieure, bleu-verdâtre foncé, est formé surtout d'acide azoteux. On la sépare et on la distille à 0°. Il se condense dans le réfrigérant bien refroidi un liquide bleu qui est de l'acide azoteux impur ».

La facilité avec laquelle l'acide azoteux se dédouble en deutoxyde d'azote et vapeur nitreuse, même à basse température, explique pourquoi ce corps n'a pas encore été obtenu à l'état de pureté complète.

ACIDE HYPOAZOTIQUE

L'acide hypoazotique a été découvert à la même époque que l'acide azotique ; il suffit, en effet, de traiter un métal par cet acide pour voir apparaître des vapeurs rutilantes. Mais sa véritable nature et ses propriétés ne sont bien connues que depuis les recherches de Gay-Lussac et de Dulong.

Gay-Lussac, en 1816, prépara l'acide hypoazotique en chauffant dans une cornue de l'azotate de plomb desséché et réduit en poudre fine ; puis faisant passer les gaz qui se dégageaient dans un petit récipient entouré de glace, il obtint un liquide d'un jaune orangé très foncé, tandis que les gaz non condensés étaient peu colorés et renfermaient 9 parties d'oxygène sur 1 de vapeur nitreuse. « Ce liquide, dit-Gay-Lussac, bout à peu près à 26° et se répand dans l'air en fumées rouges très épaisses. Les chimistes le prendraient pour de l'acide nitreux (hypoazotique) le plus concentré et le plus pur qu'on ait jamais sans doute obtenu ; mais c'est de l'acide pernitreux dont la formation a été déterminée par le concours de l'eau. » L'acide hypoazotique, obtenu par Gay-Lussac dans cette expérience, fut donc confondu par lui avec l'acide azoteux.

La même année (9 sept. 1816), Dulong lut à l'Académie ses *Observations sur quelques combinaisons de l'azote avec l'oxygène*, dans lesquelles on trouve le passage suivant :

« Lorsqu'on distille du nitrate neutre de plomb préalablement desséché, on obtient un liquide très volatil, d'un jaune orangé, qui avait déjà été remarqué par M. Berzélius, dans ses recherches sur la composition des nitrates, mais qui a été examiné plus particulièrement par M. Gay-Lussac, dont les recherches ont eu pour résultat que ce liquide doit être considéré comme l'acide des nitrites, dans lequel les éléments sont maintenus en combinaison par l'action de l'eau. L'existence de l'eau dans le nitrate de plomb desséché, dont les proportions correspondent à celles des nitrates parfaitement privés d'eau, offriraient une exception bien singulière aux lois de composition des sels ; et comme c'est plutôt par analogie que par des expériences directes que M. Gay-Lussac a été conduit à adopter cette opinion, j'ai essayé de soumettre ce liquide à une analyse rigoureuse.

« On peut y parvenir en mettant le cuivre ou le fer, par exemple, en contact avec l'acide en vapeur, à une température rouge. Pour éviter les erreurs qui

pouvaient résulter de l'action de l'acide sur les bouchons qu'on emploie dans les appareils ordinaires, j'avais d'abord fait usage d'un appareil de verre dont toutes les parties étaient soudées ; de sorte que l'acide ne pouvait être en contact qu'avec le verre et le métal qui devait le décomposer ; mais j'ai éprouvé pendant l'expérience des difficultés qui m'ont fait revenir à l'emploi d'un tube de porcelaine avec des bouchons. Moyennant quelques précautions qu'il est inutile de rapporter ici, la seule erreur qui pût en résulter se réduit à l'absorption d'une très petite quantité d'acide par le liège ; tout étant disposé de manière à à ce qu'il ne pouvait rien se dégager qui compliquât les produits de l'opération.

« Le fer ou le cuivre en fils très fins et bien décapés étaient employés en grand excès, et tout l'oxygène de l'acide était absorbé par le métal ; le gaz non absorbé traversait ensuite un tube de muriate de chaux (chlorure de calcium) avant de se rendre sous la cloche qui terminait l'appareil. Il est facile de voir qu'en déterminant le poids du métal, celui du tube de muriate de chaux, avant et après l'expérience, et le volume du gaz dégagé, on pouvait atteindre à une grande précision. J'ai fait, par ce procédé, plusieurs expériences dont les résultats ne m'ont pas présenté de différences sensibles.

« Dans une de ces analyses, le gaz azote était pur, ou du moins la quantité d'hydrogène qu'il pouvait contenir était au-dessous des limites d'exactitude des moyens qui le font découvrir. En général la proportion d'hydrogène a toujours été extrêmement petite. Voici les détails de l'expérience dans laquelle la proportion de ce gaz a été la plus grande, et où cependant elle ne faisait que les 32 millièmes du volume de l'azote.

Poids de l'acide analysé.	7 gr. 935
Augmentation de poids du fer	5 gr. 660
Augmentation de poids du muriate de chaux.	0 gr. 017
Volume du gaz sec à 0° et à 0^{m},760.	0 lit. 96
100 p. de ce gaz contiennent d'hydrogène.	3 p. 22

« Cette proportion d'hydrogène correspond à une quantité d'eau qui, réunie à celle que le muriate de chaux a absorbée, ne formeraient que six millièmes du poids de l'acide analysé.

« Comme cette quantité est de beaucoup inférieure à la plus petite proportion d'eau que l'on puisse admettre comme élément essentiel d'une combinaison, il me paraît qu'elle doit être attribuée à l'humidité de l'air, ou à celle qui reste attaché au vase, et qu'il est impossible d'éviter complètement dans des manipulations un peu compliquées. D'ailleurs, cet acide ne se présente sous la couleur orangée que lorsqu'il est anhydre ; car j'ai remarqué que la plus petite quantité d'eau suffit pour le rendre vert. L'acide liquide obtenu de la distillation du nitrate de plomb ne contient donc pas d'eau, et le nitrate de plomb desséché n'en contient pas non plus. En calculant le rapport de l'azote à l'oxygène dans l'acide liquide d'après les résultats ci-dessus, on trouve que 100 d'azote sont combinés avec 233,8 d'oxygène. Ces proportions diffèrent très peu de celles que l'on déduit, pour la composition du gaz acide nitreux (a. hypoazotique), du rapport en volume que M. Gay-Lussac a donné ; car on trouve, en partant de ce rapport, pour 100 d'azote, 228 d'oxygène. L'identité du gaz acide nitreux et de l'acide

liquide obtenu par la distillation du nitrate de plomb me parut d'abord si extraordinaire, que je crus qu'il s'était glissé quelque erreur dans les pesées ; mais après avoir répété plusieurs fois la même expérience avec des résultats très peu différents, je n'ai pu conserver de doute sur cette identité. Il devenait dès lors évident que le gaz acide nitreux ne pouvait pas être un gaz permanent. Pour vérifier cette conséquence, j'ai fait l'expérience suivante :

« J'ai placé dans deux réservoirs cylindriques deux cloches à robinet, contenant, l'une, du gaz nitreux (bioxyde d'azote), et l'autre, du gaz oxygène ; au moyen de deux entonnoirs à robinet, dans lesquels on maintenait de l'eau constamment au même niveau, je réglais l'écoulement de ce liquide dans les deux réservoirs, de manière que la quantité de gaz nitreux déplacé par l'eau dans une des cloches fut un peu moindre que le double de l'oxygène dégagé, pendant le même temps, de l'autre cloche ; les deux gaz traversaient chacun séparément un long tube rempli en partie de muriate de chaux et en partie de chaux vive, et venaient ensuite se réunir dans un tube de plus gros calibre contenant des fragments de porcelaine ; par cette disposition, les gaz se mêlant parfaitement, ils se transformaient en vapeur nitreuse presque pure, et contenant seulement un petit excès d'oxygène. Le mélange gazeux passait ensuite dans un tube recourbé soumis à un froid artificiel de 20° au-dessous de zéro. Après avoir fait passer quelques litres de gaz dans cet appareil, j'ai obtenu dans le tube refroidi un liquide légèrement verdâtre, répandant dans l'air des vapeurs jaunes très abondantes, et qui s'est transformé, pendant la décantation, en un liquide jaune orangé, doué de toutes les propriétés de celui qui provient de la distillation du nitrate de plomb. Cette expérience ne permet plus aucun doute, et l'on doit admettre que le composé d'azote et d'oxygène, qui est généralement connu sous le nom de *gaz acide nitreux* (acide hypoazotique) n'est point un gaz à la température et à la pression ordinaires de l'atmosphère, mais bien un liquide que je nommerai provisoirement *acide nitreux sec* ou *anhydre*, pour éviter toute équivoque. »

En 1841, M. Péligot obtint l'acide hypoazotique sous forme de cristaux.

« J'ai distillé, dit-il, dans une cornue de porcelaine, de l'azotate de plomb qui semblait avoir été bien desséchée, car la chaleur employée pour opérer cette dessiccation en avait déjà décomposé une portion ; cependant l'acide hypoazotique qui distilla le premier était verdâtre, et contenait encore de l'eau ; celui qui vint ensuite était liquide et incolore ; il avait les caractères de l'acide décrit par Dulong ; il contenait aussi un peu d'eau.

« Enfin, en changeant de récipient et en recueillant à part les derniers produits de la distillation, j'obtins en abondance l'acide hypoazotique cristallisé.

« Cet acide, que j'ai de nouveau analysé et qui m'a fourni des résultats analytiques qui s'accordent parfaitement avec ceux de Dulong, cristallise en prismes incolores qui rappellent l'aspect du nitrate d'ammoniaque ou de l'acide succinique. Il entre en fusion à — 9°. A la température ordinaire il constitue un liquide orangé ; il bout à 22° ; son point d'ébullition est constant. Une fois cet acide fondu, il n'a pas été possible de le congeler de nouveau, du moins à la température de 15 à 16° au-dessous de zéro. »

ACIDE AZOTIQUE ANHYDRE

Les chimistes du XVIIIe siècle crurent avoir obtenu l'acide azotique anhydre. Bernhardt (1765), en distillant un mélange de 10 livres de nitre et autant de vitriol calciné, avec une égale quantité d'eau, trouva, indépendamment de l'acide azotique, un sel cristallin blanc, très volatil et qui répandait à l'air des vapeurs rouges. 240 grains de ces cristaux jetés dans l'eau y produisirent un bruit pareil à celui qu'aurait donné un fer rouge et la convertirent en une eau-forte verte. Bernhardt donna à cette substance solide le nom d'acide *nitreux glacial* ou *cristallisé*.

Priestley, en 1777, imprégna l'acide sulfurique de bioxyde d'azote, et vit le liquide, ainsi obtenu, cristallisé presque en totalité environ six mois après. Les cristaux ressemblaient à de la glace; quelques-uns d'entre eux jetés dans l'eau colorèrent celle-ci en vert, tandis qu'il se dégageait du bioxyde d'azote en abondance. La chaleur les décomposait avec production de vapeurs rutilantes.

Les cristaux obtenus par ces chimistes n'étaient que le composé connu aujourd'hui sous le nom de *cristaux des chambres de plomb*.

L'acide anhydre a été découvert, en 1850, par Sainte-Claire Deville, en décomposant l'azotate d'argent, desséché avec le plus grand soin, par un courant de chlore sec, à la température de 60° :

$$AgO.AzO^5 + Cl = AgCl + AzO^5 + O.$$

L'acide azotique anhydre était recueilli dans un récipient refroidi.

« L'acide nitrique, dit Sainte-Claire Deville, se dépose sous la forme de très gros et très beaux cristaux, qui sont des prismes droits à base rhombe ou en dérivent. Les échantillons les plus volumineux représentaient des prismes à quatre pans, formant entre eux des angles de 60 et 120 degrés à peu près. Les autres, plus petits sont des prismes à six pans, qui sont surmontés d'un solide terminé par une arête horizontale. Cette matière n'est pas susceptible d'une détermination plus précise, puisqu'on ne peut la retirer du tube qui la contient sans la détruire immédiatement. Par la même raison, les autres propriétés physiques ne peuvent être appréciées que d'une manière incertaine. En plongeant une ampoule ouverte dans de l'eau portée successivement à des températures toujours croissantes, on voit les cristaux fondre entre 29 et 30°, et le liquide entrer en ébullition entre 45 et 50°. En même temps, l'atmosphère se colore, ce qui indique une décomposition partielle; car cette décoloration persiste désormais, même lorsqu'en plongeant l'ampoule dans un mélange réfrigérant, on a condensé de nouveau l'acide nitrique sous forme de cristaux très nets.

« Les ampoules pleines d'acide nitrique se sont conservées sans altération pendant un mois dans une chambre peu éclairée, dont la température n'a jamais dépassé 8°; puis, sans cause connue, les cristaux se sont liquéfiés très rapidement, et ont brisé avec explosion leur enveloppe. Une ampoule exposée pen-

dant quelques heures au soleil pendant le mois d'avril, à une température de 25°, n'a pas été détruite: une partie seulement de l'acide était liquéfiée; un peu plus tard, elle a fait explosion. Des échantillons très purs, que M. Dumas a bien voulu mettre sous les yeux de l'Académie des sciences, n'ont pas souffert d'un voyage de cent lieues, mais ont fait explosion après avoir été conservés pendant quetques jours dans une chambre échauffée. L'acide nitrique est donc une substance qu'il faut manier avec précaution. D'après ce que j'ai vu, je serais tenté de croire que sa décomposition est spontanée et s'effectue avec le temps, dans quelque circonstance qu'on le mette.

« L'eau se combine avec l'acide nitrique avec production de chaleur et sans dégagement de gaz : c'est une simple dissolution qui a lieu. »

M. Weber a indiqué un autre mode de préparation de l'acide azotique anhydre, qui consiste à déshydrater l'acide azotique monohydraté par l'acide phosphorique anhydre.

M. Berthelot a simplifié ce procédé et l'a rendu pratique : on ajoute par petites portions, dans de l'acide azotique monohydraté refroidi par un mélange de sel et de glace, de l'acide phosphorique anhydre, en évitant que la température ne s'élève au-dessus de 0°. Lorsque la quantité d'acide phosphorique ajouté dépasse un peu le poids de l'acide azotique, on obtient une masse ayant la consistance d'une gelée; on introduit cette pâte dans une cornue et on chauffe doucement. L'acide azotique anhydre distille et va se condenser dans des flacons entourés de glace. Pendant cette opération, la masse tend à se boursouffler; dès qu'elle menace de déborder, on plonge la cornue dans un mélange réfrigérant.

ACIDE AZOTIQUE

Gerber, alchimiste arabe de la fin du VIIIe siècle, est le premier auteur connu qui ait décrit un procédé pour préparer l'acide azotique. « Prenez, dit-il, une livre de vitriol de Chypre, une livre et demie de salpêtre et un quart d'alun de Jameni; soumettez le tout à la distillation, pour en retirer une liqueur qui a une grande force dissolvante. Cette force est encore augmentée lorsqu'on y ajoute un quart de sel ammoniac; car alors cette liqueur dissout l'or, l'argent et le soufre » (Hœfer, *Histoire de la chimie*).

Albert-le-Grand, au XIIe siècle, a décrit, dans son traité *Compositum de compositis*, très exactement la préparation de l'acide azotique, qu'il appelle *eau-prime* ou eau philosophique au premier degré de perfection; il en indique en même temps les principales propriétés, et surtout celle de séparer l'argent de l'or et d'oxyder les métaux. « Prenez, dit-il, deux parties de vitriol romain, deux parties de nitre et une partie d'alun calciné; soumettez ces matières, bien pulvérisées et mélangées, à la distillation dans une cornue de verre. Il faut avoir soin de fermer exactement toutes les jointures, afin que les esprits ne s'échappent pas. On commence par chauffer d'abord lentement, puis de plus fort en plus fort. Le liquide ainsi obtenu dissout l'argent, sépare l'or de l'argent et trans-

forme le mercure et le fer en chaux. » Il remarque que l'argent, dissous dans cette *eau-prime*, communique à la peau une couleur noire qui s'enlève très difficilement.

Raymond Lulle, au XIIIe siècle, préparait cet acide en distillant un mélange de salpêtre et d'argile ; il lui donna le nom d'*eau-forte*, que l'on a conservé jusqu'à nos jours. Voici comment Lemery décrit ce procédé de préparation : « Prenez et mêlez exactement deux livres de salpêtre de houssaye et six livres d'argile séchée ; mettez ce mélange dans une grande cornue de grès ou de verre lutée, que vous placerez dans un fourneau de réverbère clos ; adaptez-y un grand ballon ou récipient, et donnez dessous un très petit feu pendant quatre ou cinq heures, afin de faire sortir tout le phlegme qui distillera goutte à goutte : lorsque vous verrez qu'il ne distillera plus rien, jetez comme inutile ce qui se trouvera dans le récipient, et l'ayant radapté, il faut luter les jointures et augmenter le feu peu à peu jusqu'au second degré, il sortira des esprits qui rempliront le ballon de nuages blancs : entretenez alors le feu au même degré pendant deux heures, puis l'augmentez jusqu'à la dernière violence, et les vapeurs venant rouges, continuez à pousser le feu jusqu'à ce qu'il n'en sorte plus, l'opération sera faite en quatorze heures. Les vaisseaux étant refroidis, délutez les jointures ; renversez votre esprit de nitre dans une bouteille de grès, laquelle vous boucherez avec de la cire. »

Glauber, au commencement du XVIIe siècle, employa le premier l'acide sulfurique et le nitre pour la préparation de l'acide azotique.

Rouelle a indiqué un procédé ingénieux pour concentrer l'acide azotique ; il consiste à distiller cet acide avec de l'acide sulfurique. « L'acide vitriolique ne sert, dit-il, qu'à concentrer davantage l'acide nitreux (nitrique) et à le dépouiller de la plus grande partie de son phlegme (eau), cet acide ayant plus de rapport avec l'eau que l'acide nitreux ; toutes les fois qu'on mêle un acide vitriolique bien concentré à un acide nitreux phlegmatique (aqueux), le premier se charge du phlegme du second et l'en dépouille. Cela nous offre donc un moyen de porter l'acide nitreux à un état de concentration beaucoup plus considérable que celui auquel on peut espérer de parvenir par la distillation ».

Jean Mayow, en 1669, a le premier étudié la composition de l'acide azotique ; il admettait que cet acide était formé de deux principes, dont l'un est emprunté à l'air et l'autre à la terre. « Bien que l'esprit de nitre ne provienne pas en totalité de l'air, dit-il, il faut cependant admettre qu'une partie en tire son origine.

« D'abord, on m'accordera qu'il existe, quel que soit ce corps, quelque chose d'aérien, nécessaire à l'alimentation de la flamme. Car l'expérience démontre qu'une flamme exactement emprisonnée sous une cloche ne tarde pas à s'éteindre, non pas, comme on le croit communément, par l'action de la suie qui se produit, mais par privation d'un aliment aérien. Dans un verre où l'on a fait le vide, il est impossible de faire brûler, à l'aide d'une lentille, les substances même les plus combustibles, telles que le soufre et le charbon.

« Mais il ne faut pas s'imaginer que l'aliment igno-aérien soit tout l'air lui-même ; non : il n'en constitue qu'une partie, mais la partie la plus active.

« Il faut ensuite admettre que les particules igno-aériennes, nécessaires à l'entretien de la flamme, se trouvent également engagées dans le sel de nitre, et qu'elles en constituent la partie la plus active, celle qui alimente le feu. Car un mélange de nitre et de soufre peut être très bien enflammé sous une cloche vide d'air, par conséquent d'où l'on a extrait cette partie de l'air qui sert à alimenter la flamme. Et ce sont alors les particules igno-aériennes du nitre qui font brûler le soufre.....

« Donc, le nitre renferme en lui-même les particules igno-aériennes nécessaires à l'alimentation de la flamme. Dans la déflagration du nitre, les particules igno-aériennes deviennent libres par l'action du feu, qu'elles alimentent puissamment. »

Ainsi, suivant Mayow, le nitre renferme la partie de l'air qui entretient la combustion.

Hales, en attaquant par l'acide nitrique le minéral de Walton, obtint, comme nous l'avons vu, une certaine quantité d'un air (bioxyde d'azote) qui avait la propriété de rougir au contact de l'air. Priestley, un peu plus tard, montra que ce gaz ne pouvait être obtenu qu'au moyen de l'acide nitrique, et le nomma, en conséquence, *air nitreux*. Il trouva, en outre, qu'en mêlant ce gaz avec de l'oxygène, l'acide nitrique était régénéré. L'oxygène est donc une partie constituante de l'acide nitrique. Cependant, Priestley expliqua ce fait d'une manière différente. Suivant lui, le gaz nitreux est composé d'acide nitrique et de phlogistique : lorsqu'on y ajoute de l'oxygène, ce gaz sépare le phlogistique et précipite l'acide nitrique. Macquer et Fontana adoptèrent cette hypothèse. Mais celle-ci donnait prise à une objection, à laquelle il ne leur fut pas possible de répondre d'une manière satisfaisante. En mêlant ensemble le gaz nitreux et l'oxygène, dans des proportions convenables, le mélange se transforme presque totalement en acide azotique ; le résidu, très peu considérable, provient des impuretés accidentelles contenues dans les deux gaz. Que sont donc alors devenus l'oxygène et le phlogistique? Priestley supposa qu'ils formaient de l'acide carbonique ; mais Cavendish prouva qu'en prenant les précautions voulues, il n'y avait aucune trace de ce gaz.

En 1776 (20 avril), Lavoisier lut devant l'Académie des sciences son *Mémoire sur l'existence de l'air dans l'acide nitreux* (nitrique).

« Je commencerai, dit Lavoisier, avant d'entrer en matière, par prévenir le public qu'une partie des expériences contenues dans ce mémoire ne m'appartiennent pas en propre ; peut-être même, rigoureusement parlant, n'en est-il aucune dont M. Priestley ne puisse réclamer la première idée ; mais, comme les mêmes faits nous ont conduit à des conséquences diamétralement opposées, j'espère que, si on me reproche d'avoir emprunté des preuves des ouvrages de ce célèbre physicien, on ne me contestera pas au moins la propriété des conséquences.

« C'est un fait généralement reconnu aujourd'hui qu'il se dégage, de presque toutes les dissolutions métalliques dans les acides, des émanations élastiques, des espèces d'air dont les propriétés diffèrent suivant la nature des acides à l'aide desquels on est parvenu à les former.

« Ce n'est point du métal que proviennent ces différentes espèces d'air, ainsi que j'aurai plusieurs occasions de le faire voir ; elles sont dues à la décomposition de l'acide lui-même, et j'ai entrevu qu'il pouvait en résulter un moyen simple d'analyser les acides : il m'a semblé, par exemple, qu'en faisant dissoudre du mercure dans l'acide nitreux, en recueillant les différents principes élastiques qui s'échappent de cette combinaison, enfin en observant attentivement les phénomènes qu'elle présente depuis le premier instant de la dissolution jusqu'à ce que le mercure, après avoir successivement passé par l'état de sel mercuriel et de précipité rouge, reparaisse enfin sous sa forme métallique, j'acquerrais infailliblement des lumières sur la nature des principes qui entrent dans la composition de l'acide nitreux.

« Quoique les expériences dont j'ai à rendre compte pussent également réussir avec tout métal, j'ai choisi de préférence le mercure, par la raison que cette substance métallique, ayant la propriété de se réduire sans addition, il m'a paru qu'il en résulterait moins de complication dans la marche des expériences, et que je serais conduit d'une manière plus simple aux conséquences auxquelles je me proposais d'arriver.

« J'ai pris, en conséquence, un petit matras à col long et étroit, que j'ai courbé à la lampe, de manière que l'extrémité de ce col pût s'engager sous une cloche de cristal pleine d'eau et plongée dans un vase plein d'eau ; j'y ai introduit deux onces d'acide nitreux légèrement fumant, dont le poids était à celui de l'eau distillée dans le rapport de 131,607 à 100,000 ; j'y ai ajouté 2 onces 1 gros de mercure et j'ai chauffé légèrement pour accélérer la dissolution.

« Comme l'acide était fort concentré, l'effervescence a été vive et le dégagement très rapide ; j'ai reçu l'air qui se dégageait dans différentes cloches, afin de pouvoir reconnaître les différences qui pourraient se rencontrer entre celui du commencement et celui de la fin de l'effervescence, en supposant qu'il y en eût. Lorsque l'effervescence a été finie et que tout le mercure a été dissous, j'ai continué de faire chauffer dans le même appareil ; bientôt il a succédé à l'effervescence un mouvement d'ébullition pendant lequel la production d'air a continué presque en aussi grande abondance qu'auparavant ; j'ai continué ainsi jusqu'à ce que tout le fluide ayant passé ou par la voie de distillation, ou sous forme de vapeurs élastiques ou d'air, il ne m'est plus resté dans le matras que du sel mercuriel blanc, sous forme pâteuse plus sèche qu'humide et qui commençait à jaunir à la surface. La quantité d'air obtenue jusqu'à cette époque était de 190 pouces cubiques environ, c'est-à-dire de près de quatre pintes ; tout cet air était de nature uniforme, et ne différait en rien de ce que M. Priestley a nommé *air nitreux*.

« En continuant l'opération, je me suis aperçu qu'il s'élevait du sel mercuriel des vapeurs rouges semblables à celles de l'acide nitreux ; mais cette circonstance n'a pas duré longtemps, et bientôt l'air contenu dans la partie vide du matras a recouvré sa transparence. Ayant mis à part l'air qui avait passé pendant la durée des vapeurs rouges, il s'est trouvé 10 à 12 pouces d'un air fort différent de celui qui avait passé jusqu'alors et qui ne paraissait différer de l'air commun que parce que les lumières y brûlaient un peu mieux. En même temps

le sel mercuriel s'était converti en un beau précipité rouge, et, ayant continué de le pousser à un degré de feu modéré, j'en ai obtenu, en sept heures de temps, 224 pouces cubiques d'un air beaucoup plus pur que l'air commun, dans lequel les lumières brûlaient avec une flamme beaucoup plus grande, beaucoup plus large et beaucoup plus vive, et qu'à tous ces caractères je n'ai pu méconnaître pour être le même que j'avais retiré de la chaux du mercure, connue sous le nom de *mercure précipité per se*, et que M. Priestley a retiré d'un grand nombre de substances, en les traitant par l'esprit de nitre. A mesure que cet air s'était dégagé, le mercure s'était réduit, et j'ai retrouvé, à quelques grains près, les 2 onces 1 gros de mercure que j'avais employés dans la dissolution; cette petite perte pouvait provenir d'un peu de sublimé jaune et rouge qui s'était attaché au dôme de la cornue.

« Le mercure étant sorti de cette expérience comme il y était entré, c'est-à-dire sans altération, ni dans sa qualité, ni même sensiblement dans son poids, il est évident que les 426 pouces cubiques d'air que j'avais obtenus ne pouvaient avoir été produits que par la décomposition de l'acide nitreux; j'étais donc en droit d'en conclure que 2 onces d'acide nitreux sont composés : 1° de 190 pouces d'air nitreux ; 2° de 12 pouces d'air commun ; 3° de 224 pouces d'air, meilleur que l'air commun ; 4° de flegme ; mais comme il était prouvé, d'après les expériences de M. Priestley, que la petite portion d'air que j'avais obtenue dans l'état d'air commun ne pouvait être autre chose qu'un air meilleur que l'air commun, dont la qualité supérieure avait été altérée par un mélange d'air nitreux dans la transition ou passage de l'un à l'autre, je puis rétablir la quantité de ces deux airs, telle qu'elle était avant leur mélange, et supposer que les 12 pouces d'air commun que j'ai obtenus étaient dus à un mélange de 36 pouces d'air nitreux, et de 14 pouces d'air meilleur que l'air commun.

« En rétablissant ainsi ces quantités, on aura pour le produit de 2 onces d'acide nitreux :

Air nitreux.	226 pouces.
Air le plus pur.	238 —
Total.	464

Et pour le produit d'une livre du même acide :

Air nitreux	1,808
Air le plus pur.	1.904
	3,712

« Il était donc évident que l'acide nitreux, par sa combinaison avec le mercure, avait été résolu en deux airs, qui séparément n'étaient point acides ; il ne s'agissait plus que de remêler ensemble ces deux airs, et de voir s'il en résulterait un acide, et si cet acide serait celui du nitre. J'ai, en conséquence, rempli d'eau un tube qui était fermé par un bout, et dont la longueur était divisée en portions égales en volume par un trait de lime : j'ai renversé ce tube ainsi rempli d'eau dans un autre vase également rempli d'eau : j'y ai introduit sept parties et un tiers de l'air nitreux ci-dessus, et j'y ai mêlé tout à la fois quatre parties de l'air plus pur que l'air commun, que j'avais mesurées dans un autre tube

séparé ; dans le premier instant du mélange, les onze parties et un tiers d'air ont occupé 12 à 13 mesures, mais, l'instant d'après, les deux airs se sont pénétrés, se sont combinés, il s'est formé des vapeurs très rouges d'esprit de nitre fumant, qui ont été sur-le-champ condensées par l'eau, et, en quelques secondes, les onze parties et un tiers d'air ont été réduites à un tiers de mesure environ, c'est-à-dire à la trente-quatrième partie de leur volume originaire.

« L'eau contenue dans le tube s'est trouvée sensiblement acide à la suite de cette opération, ou plutôt elle n'était autre chose qu'un acide nitreux faible ; en la saturant d'alcali, j'en ai obtenu du véritable nitre par évaporation.....

« Il résulte des expériences contenues dans ce mémoire, que, lorsqu'on dissout du mercure dans l'acide nitreux, cette substance métallique s'empare de la portion d'air pur contenue dans l'acide nitreux et qui constitue son acidité ; d'une part, ce métal combiné avec l'air le plus pur se réduit en chaux ; de l'autre, l'acide dépouillé de ce même air entre en expansion et forme de l'air nitreux ; et la preuve que les choses se passent ainsi dans cette opération, c'est que, si, après avoir ainsi séparé les deux airs qui entraient dans la composition de l'acide nitreux, on les recombine de nouveau, on refait de l'acide nitreux pur, tel qu'on l'avait auparavant, avec cette différence seulement qu'il est fumant. »

Lavoisier montra donc par ces diverses expériences que l'acide azotique est composé d'air nitreux et d'oxygène. Mais on ignorait encore la nature du gaz (bioxyde d'azote) qui se produit dans la décomposition de l'acide azotique par les métaux. Le 2 juin 1785, Cavendish fit connaître à la Société Royale de Londres ses expériences sur l'air. Recherchant quelle pouvait être la cause de la diminution de volume que l'air éprouvait sous l'influence des étincelles électriques, il se convainquit d'abord que ce n'était pas par suite de la formation de l'acide carbonique, comme le croyaient beaucoup de chimistes. Pour déterminer ce qui se passait dans cette opération, il se servit d'un tube en verre, d'un dixième de pouce de diamètre, courbé à angle obtus, rempli de mercure et dont les deux extrémités ouvertes plongeaient dans deux vases contenant du mercure, de sorte que la courbure du tube était la partie la plus élevée de l'appareil. En plaçant celui-ci près d'un conducteur électrique, l'étincelle passait facilement à travers le tube. Il y introduisit, à l'aide d'un siphon, l'air qu'il voulait soumettre à l'action de l'électricité, ainsi que les liquides, eau de chaux ou lessive de potasse caustique, qu'il voulait mettre en contact avec l'air. Celui-ci occupait le haut et la courbure du tube, tandis que la liqueur alcaline, divisée en deux petites colonnes, se trouvait dans chaque branche au-dessus du mercure. Dans ces conditions, l'air, sous l'influence des étincelles électriques, diminua de volume, et il se forma de l'acide azotique ; le tournesol fut rougi, l'eau de chaux ne se troubla pas, la lessive alcaline évaporée après l'opération communiqua au papier la propriété de brûler de la même manière que celui qui a été trempé dans une solution de nitre.

Cavendish répéta cette expérience en opérant sur un mélange d'oxygène et d'azote, et s'assura que, dans certaines proportions de ces deux gaz, le mélange peut être converti totalement en acide azotique.

Dans les premières expériences de Cavendish, il était resté quelques incertitudes tant sur la proportion de l'air ordinaire et du gaz oxygène, qui pouvait produire la plus grande diminution de volume dans un temps donné, que sur la proportion des deux gaz qui disparaissaient sous l'influence de l'électricité. Ces expériences furent répétées deux fois dans l'hiver de 1787 à 1788, par Gilpin, sous la direction de Cavendish, en présence de plusieurs membres de la Société Royale.

La dernière expérience, qu'on peut considérer comme la plus exacte, dura plus d'un mois. On trouva ainsi que l'acide azotique est composé de :

Azote	29,68
Oxygène	70,32
	100,00

Monge, Van Marum et Van Troostwyk répétèrent les expériences de Cavendish et obtinrent à peu près les mêmes résultats.

Un peu plus tard, Dalton et Davy s'occupèrent de la composition de l'acide azotique; mais ce fut Gay-Lussac qui, en 1816, indiqua les proportions exactes d'azote et d'oxygène qui entrent dans la constitution de cet acide.

« Il nous reste maintenant, dit Gay-Lussac, à considérer l'acide nitrique, et à reconnaître par quelle proportion d'oxygène et de gaz nitreux il doit être représenté. M. Dalton admet celle de 100 à 180, et il regarde l'acide formé dans des tubes de 5 millimètres de diamètre, par l'absorption de 100 parties de gaz oxygène et 130 de gaz nitreux, comme étant un acide nitrique *oxygéné*. M. Davy, plutôt d'après le calcul que d'après l'expérience, considère l'acide nitrique comme formé de 100 parties d'oxygène et de 133 de gaz nitreux; et en effet cette proportion revient à celle de 100 d'azote à 250 d'oxygène, que les chimistes paraissent adopter aujourd'hui. J'ai d'abord opéré, comme M. Dalton, dans des tubes de 5 millimètres de diamètre, en employant un excès d'oxygène, et j'ai obtenu à peu près les résultats qu'il indique, savoir, une absorption de 134 à 136 parties de gaz nitreux pour 100 d'oxygène : mais j'ai de plus reconnu qu'on peut employer des tubes d'un diamètre double, pourvu que l'on n'agite point l'eau et qu'on attende quelques minutes. L'absorption obtenue par M. Dalton étant seulement de 130, j'adopterai celle de 133, qui a été aussi adoptée par M. Davy, et il ne s'agira plus que de reconnaître à quel acide elle appartient. Le sulfate rouge de manganèse, dont j'ai déjà recommandé l'usage comme réactif pour s'assurer quand un corps est saturé d'oxygène, remplira parfaitement notre objet; car il est décoloré à l'instant par l'acide nitreux, et il ne l'est point par l'acide nitrique.

« J'ai commencé par produire une absorption de 180 parties de gaz nitreux et de 100 d'oxygène, et j'ai trouvé que l'acide formé, qui, d'après M. Dalton, doit être de l'acide nitrique, décolorait promptement le sulfate rouge de manganèse. Ce sel a encore été décoloré lorsque l'absorption du gaz nitreux a été de 160, de 150, et même de 138; mais il ne l'a pas été dans l'expérience dans laquelle il n'y a eu que 134 parties de gaz nitreux absorbées. Il est donc démontré que l'acide nitrique oxygéné de M. Dalton n'est que de l'acide nitrique ordi-

naire, et qu'il est formé par la proportion de 100 de gaz oxygène à 133 de gaz nitreux, qui revient à celle de :

Azote	100
Oxygène	150

ACIDE PERAZOTIQUE

M. Berthelot, en soumettant à l'action d'effluves à faible tension un mélange d'acide hypoazotique et d'oxygène, a constaté que le mélange se décolorait et reprenait, au bout de quelques heures, la teinte orangée de l'acide hypoazotique. Il se forme, dans ces conditions, un composé plus oxygéné que l'acide azotique, auquel on a donné le nom d'acide perazotique.

MM. Hautefeuille et Chapuis ont obtenu ensuite ce nouveau composé de l'azote, en soumettant l'air à l'action de l'effluve. Il prend naissance, dans ce cas, en même temps que l'ozone, et sa formation atteint un maximum ; à ce moment, il tend à se décomposer en acide hypoazotique et oxygène, en même temps que l'ozone disparaît.

AMMONIAQUE

Les anciens connaissaient le sel ammoniac. « Quant à la Cyrénaïque, dit Pline, elle est célèbre par le sel ammoniac, appelé ainsi parce qu'on le trouve sous le sable (ἄμμος, sable) : il a la couleur de l'alun schiste ; il est en longues aiguilles non très brillantes, d'un goût désagréable, mais utile en médecine. On estime surtout celui qui est transparent, et dont les scissures sont en ligne droite. On rapporte sur ce sel un phénomène remarquable : très léger dans l'endroit où il se forme, il augmente, dès qu'il est exposé au grand jour, en poids d'une manière à peine croyable. La cause en est évidente : la vapeur humide des excavations facilite, comme le ferait de l'eau, l'enlèvement de ce sel ».

Dioscoride, au premier siècle de notre ère, décrit le sel ammoniac. « Ce sel, dit-il, est facile à diviser dans le sens de ses fibres droites ».

Le sel ammoniac était également connu des alchimistes. Geber le préparait en chauffant un mélange de deux parties d'urine humaine, d'une partie de sel marin, et d'une partie et demie de noir de fumée.

Au commencement du XVIIe siècle, Sala arriva, par la synthèse, à déterminer la composition du sel ammoniac. « Si on met ensemble une partie de sel volatil des urines (ammoniaque) avec une proportion convenable d'esprit de sel (acide chlorhydrique), on obtient un produit qui ressemble en tous points au sel ammoniac ordinaire ».

Tachenius, un peu plus tard, dit qu'on peut retirer du sel ammoniac de l'*esprit de sel*, en tout semblable à celui qu'on obtient avec le sel commun, et de l'alcali volatil, identique avec celui que l'on prépare au moyen de l'urine ; en

réunissant ensemble l'acide et l'alcali, on reconstitue le sel ammoniac tel qu'il était.

Mayow affirme que l'urine et le sang développent par la putréfaction un sel semblable au sel ammoniac, car lorsqu'on y plonge du cuivre, ce métal est attaqué comme par le sel ammoniac. « D'ailleurs, dit-il, lorsqu'on mélange de l'urine ou du sang avec des cendres, on obtient par la distillation une grande quantité de sel volatil, à mesure que le sel fixe des cendres absorbe tout l'acide contenu dans l'urine ; de telle façon que le sel volatil libéré des liens de l'acide se dégage facilement, et qu'il se passe ici absolument ce qui arrive lorsqu'on distille un mélange de sel ammoniac et de sel fixe (alcali fixe) ».

Le carbonate d'ammoniaque est signalé, au XIIIe siècle, par Raymond Lulle, qui l'obtenait par la putréfaction de l'urine. Le carbonate d'ammoniaque était préparé en Europe en distillant les os, la corne, etc ; d'où son nom d'*esprit de corne de cerf*.

Pendant longtemps on ignora en France l'origine du sel ammoniac qui y était importé. « Le sel ammoniac qu'on nous apporte présentement, dit Lemery, est formé en pains plats orbiculaires, plus larges qu'une assiette, épais de trois doigts, gris en dehors, blancs en dedans, et disposés dans leur épaisseur en cristaux droits comme des colonnes, sans odeur, ne s'humectant pas beaucoup à l'air, d'un goût fort salé et pénétrant, se dissolvant dans l'eau commune, mais se coagulant aisément en cristaux mols et neigeux, fort froids au toucher.

« Il est étonnant que l'origine de ce sel ammoniac ait été ignorée jusqu'à présent : car on n'est point encore instruit exactement ni du lieu où on le fait, ni des matières qu'on emploie à sa composition ; la commune opinion est, que les Vénitiens le préparent avec cinq parties d'urine, une partie de sel marin, et demi-partie de suie de cheminée qu'on cuit ensemble, et qu'on réduit en une masse, laquelle étant mise dans des pots sublimatoires, et poussée par un grand feu, l'on en fait sublimer un sel en la forme que nous voyons le sel ammoniac ordinaire ; mais on sait que la préparation de ce sel ne se fait pas particulièrement à Venise, et qu'il y a plus d'apparence que c'est un ouvrage des Egyptiens, et de plusieurs autres peuples du Levant, qui se servent pour le faire de l'urine des chameaux et du sel marin, ou d'un autre sel fixe semblable ; mais il est bon de suspendre son jugement sur ce fait, jusqu'à ce que nous en soyons pleinement éclaircis ».

Le Père Sicard, dans une lettre écrite du Caire en 1716 et insérée dans les *Lettres édifiantes* des missions de la compagnie de Jésus, dit que le sel ammoniac le plus estimé de l'Egypte se fait dans un village du Delta, appelé Desmayers, en faisant sublimer dans des ballons de verre, avec un peu de sel marin et d'urine, la suie provenant de la fiente des bestiaux, qui est le seul combustible employé dans cette contrée. En 1719, Le Maire, consul de France au Caire, adressa à l'Académie des sciences une lettre confirmant les faits annoncés par le Père Sicard.

Frédéric Hasselquist, en 1751, publia dans les Mémoires de l'Académie d'Upsal la description de la manière dont le sel ammoniac se prépare en Egypte, au moyen de la suie produite par la combustion de la fiente des quadrupèdes.

« Rien n'est plus simple, dit-il, que le travail que l'on emploie pour obtenir ce sel ; on bâtit avec des briques un fourneau oblong assez grand pour que l'on puisse placer cinquante bouteilles ou matras de verre au-dessus de la voûte du fourneau ; on met ces matras sur cinq rangées, de dix chacune ; chaque matras se place dans un trou qui est pratiqué dans la voûte du fourneau. Les matras sont ronds, ils ont un col étroit à la partie supérieure, ce col a un pouce de long sur deux pouces de diamètre, chaque matras peut contenir environ deux pintes mesure de Suède. On enduit ces matras avec le limon que le Nil dépose, après quoi on les entoure de paille ; on les remplit de suie et on les place dans les trous faits pour les recevoir. On allume le feu dans le fourneau, on le fait avec du fumier séché, on en fait peu d'abord, on l'augmente ensuite, et on l'entretient dans cet état pendant trois fois 24 heures ; lorsque le feu est dans sa plus grande force, on voit une fumée sortir par l'ouverture des matras, et l'on s'aperçoit d'une odeur acide qui n'est point désagréable. Le sel ammoniac s'attache peu à peu à l'ouverture qui est à la partie supérieure du matras, et il ne tarde point à la boucher en s'y amassant continuellement jusqu'à ce que l'opération soit finie ; alors l'on casse les matras et l'on trouve qu'il s'est attaché à leur partie supérieure un gâteau de sel ammoniac, qui est convexe par dessus, plat par dessous, blanchâtre à l'intérieur et noirâtre à l'extérieur ; c'est ainsi qu'on le transporte dans toutes les parties du monde.

« On tire pareillement du sel ammoniac de la suie qui s'est attachée à l'intérieur du fourneau. Près de la fabrique est une verrerie où l'on fait des matras et où l'on refond ceux qui ont été cassés, afin qu'il n'y ait rien de perdu. L'on travaille au sel ammoniac pendant les mois de mars, d'avril et une partie de mai. L'endroit où ces fabriques se trouvent en plus grand nombre est le Delta ; il y en a aussi à Giza, village situé vis-à-vis du Caire, au-delà du Nil ; il n'y en a point au Caire, mais j'en ai vu quelques-unes à Rosette. Ce sont les paysans de ces endroits qui s'occupent de ce travail, vu qu'il ne demande pas beaucoup d'adresse. Ce sont des officiers turcs qui sont les propriétaires de ces ateliers, et cette marchandise n'est point sujette à la chambre des finances du Grand Seigneur comme le senné et la casse.

« Le sel ammoniac se débite à Venise, à Smyrne, à Marseille et dans quelques échelles du Levant. »

L'ammoniaque libre, mais en dissolution, était connu de Basile Valentin, qui la préparait en traitant l'esprit de corne de cerf, c'est-à-dire le sel ammoniac par une terre alcaline.

Kunckel obtenait l'ammoniaque en traitant le sel ammoniac par la chaux.

Le gaz ammoniac fut découvert en 1774 par Priestley, en traitant le sel ammoniac par la chaux et en recueillant le gaz qui se dégageait sur la cuve à mercure. « Après que j'eus fait la découverte de l'*air acide* (ainsi qu'on peut appeler la vapeur de l'esprit de sel), dit Priestley, et que je l'eus soumis aux expériences dont j'ai rendu compte, il me vint en idée que, au moyen d'un procédé semblable à celui par lequel j'avais obtenu un *air acide* de l'esprit de sel, je pourrais tirer un *air alcalin* des substances qui contiennent de l'alcali volatil.

« En conséquence, je mis de l'esprit volatil de sel ammoniac dans une fiole

mince, et l'ayant échauffée avec la flamme d'une chandelle, je trouvai tout de suite qu'il s'en élevait une vapeur abondante. Je la reçus dans un vaisseau rempli de mercure et plongé dans ce métal; elle demeura sous la forme d'un air transparent et permanent, qui ne fut point du tout condensé par le froid; en sorte que je fus aussi en état de faire des expériences sur cet air, que je l'avais été auparavant d'en faire sur l'air acide, les circonstances étant tout aussi favorables.

« J'obtins cet air, avec la même facilité, de l'esprit de corne de cerf et du sel volatil, soit fluide, soit concret, c'est-à-dire des sels alcalis volatils qui sont produits par la distillation du sel ammoniac avec les alcalis fixes. Mais je reconnus bientôt que l'air alcalin que j'obtenais dans ce cas n'était pas pur, car l'air fixe (a. carbonique), qui entrait dans la composition de mes matières, était chassé en même temps que l'air alcalin, et se réunissant dans le tuyau de verre par lequel ils passaient, ils l'engorgeaient et occasionnaient souvent la rupture de mes vaisseaux.

« J'avais cependant besoin d'obtenir cet air en plus grande quantité ; et cette méthode étant dispendieuse, il me vint en idée que je pourrais sans doute obtenir aisément et commodément l'air alcalin, des matériaux mêmes mêlés dans les proportions que les chimistes ont trouvées par expériences les plus favorables à la production de l'esprit volatil de sel ammoniac. Conformément à cette idée, je mêlai une partie de sel ammoniac avec trois parties de chaux éteinte, et ayant rempli une fiole de ce mélange, je trouvai qu'il répondait parfaitement à mon dessein. La chaleur d'une chandelle chassa de ce mélange une prodigieuse quantité d'air alcalin, et les mêmes matériaux (autant qu'il en fallait pour remplir une fiole d'une once) m'ont toujours servi fort longtemps sans être renouvelés, surtout lorsque, au lieu d'une fiole de verre, j'ai fait usage d'un petit tuyau de fer que j'ai trouvé beaucoup plus commode.

« Comme il commence bientôt à s'élever de l'eau dans ce procédé, il est nécessaire, si l'on a l'intention de faire passer l'air parfaitement sec dans le vaisseau plein de mercure, d'avoir un petit vase pour recevoir cette eau, qui est l'esprit volatil ordinaire de sel ammoniac. Ce petit vase sera interposé entre le vaisseau qui contient les matériaux préparés pour la production de l'air, et celui dans lequel l'air doit être reçu. »

Schéele et Bergman sont les premiers chimistes qui cherchèrent à déterminer la composition de l'ammoniaque.

Schéele remarqua que l'ammoniaque est décomposée par l'oxyde d'or, l'oxyde de mercure et certains autres oxydes; il en retira, dans ces différentes décompositions, un *gaz phlogistiqué*. « En général, dit-il, toutes les fois qu'un gaz attire le phlogistique de l'ammoniaque, l'une de ses parties constituantes, on obtient toujours une espèce d'air. »

Bergman conclut de ses propres expériences sur l'or fulminant, et de celles de Schéele, que l'ammoniaque contient du *phlogistique*, et que, lorsque ce principe lui est ôté par une attraction supérieure, il s'en dégage un fluide élastique d'une nature particulière, qui constitue probablement l'autre partie de l'ammoniaque.

Kirvan dit également, dans ses notes sur le *Traité de l'air et du feu* de Schéele, que l'oxyde d'or enlève le phlogistique à l'ammoniaque, et qu'il se forme subitement une sorte d'air qui, en vertu de ses propriétés découvertes par Schéele, est un air phlogistiqué.

Priestley constata qu'on changeait le gaz ammoniac en gaz inflammable par l'étincelle électrique. « En faisant l'explosion électrique dans une petite quantité d'air alcalin, dit-il, j'observai que chaque corps ajoutait considérablement à la quantité d'air ; et lorsque j'y introduisis de l'eau, il resta d'air non absorbé précisément autant que les explosions en avaient ajouté. Je fis alors environ cent explosions de la même jarre dans une plus grande quantité d'air alcalin ; après quoi il en resta assez de non absorbé par l'eau, pour que je pusse examiner ce résidu avec la plus grande précision. Il n'affecta l'air commun ni ne fut affecté par l'air nitreux, et il était aussi fortement inflammable qu'aucun air que j'eusse jamais examiné. »

Ce fut Berthollet qui, en 1785, détermina la composition exacte de l'ammoniaque. « J'ai pensé, dit Berthollet, qu'en revivifiant un oxyde métallique par l'ammoniaque, l'hydrogène, dont l'existence était prouvée dans l'ammoniaque par mes premières expériences, devait former de l'eau en se combinant avec l'oxygène des oxydes métalliques, et que par là l'azote devait être mis en liberté. J'ai dissous du cuivre dans l'ammoniaque ; j'ai fait sécher avec soin le sel résultant de cette combinaison ; je l'ai mis dans un tube de verre scellé à l'une de ses extrémités et recourbé par l'autre, de manière à s'adapter à l'appareil hydro-pneumatique ; en l'exposant ainsi à l'action de la chaleur, il s'en est dégagé de l'eau ; le cuivre s'est complètement revivifié, et j'ai obtenu du gaz azote. L'eau retenait une portion d'ammoniaque non décomposée, qui tenait encore un peu d'oxyde de cuivre en dissolution.....

« Mais j'ai cherché à déterminer les proportions des principes de l'ammoniaque par une méthode plus directe et plus précise. J'ai décomposé l'ammoniaque par le moyen de l'étincelle électrique, ainsi que l'a fait M. Priestley, et comme je désirais mettre beaucoup de précision dans cette expérience, j'ai prié M. Saron de vouloir bien y concourir.

« Nous avons fait du gaz ammoniacal avec un mélange d'une partie de muriate ammoniacal (sel ammoniac) et trois parties de chaux nouvellement calcinée, de manière qu'il devait être dépourvu d'eau : nous avons pris les précautions nécessaires, pour qu'il fût bien pur ; nous l'avons introduit dans un tube de verre garni d'un excitateur ; l'espace qu'il occupait, toutes corrections faites, a été évalué par le moyen de l'eau à dix-sept pouces cubes. On l'a électrisé jusqu'à ce que l'augmentation du volume n'ait plus été sensible : après cela, on a introduit une petite quantité d'eau dans le tube, et on n'y a point reconnu d'absorption, quoi qu'on l'ait agité, de sorte que le gaz ammoniac a paru entièrement décomposé. L'augmentation de son volume a été de seize pouces cubes ; ensuite on a introduit ce gaz dans l'eudiomètre de M. Volta, en mêlant successivement chaque mesure avec de l'air vital, et en faisant détoner après chaque addition de la manière suivante :

1° Deux mesures d'air vital (oxygène).
Une mesure de gaz ammoniac décomposé.
2° Une mesure d'air vital.
Une mesure de gaz.
3° Deux mesures d'air vital.
Une mesure de gaz.
4° Une mesure de gaz.

« En total, cinq mesures d'air vital, et quatre mesures de gaz résidu du gaz ammoniac décomposé par l'électricité.

« Ces neuf mesures ont été réduites à 4,6, de sorte qu'il y a eu 4,4 détruites. On a eu l'attention dans cette expérience de mettre une surabondance d'air vital, pour être sûr de détruire toute la partie combustible ; mais on sait que la combustion fait disparaître à peu près 145 mesures de gaz hydrogène contre 74 d'air vital. Il résulte de là que les 4,4 détruites, en présentaient 2,9 de gaz hydrogène, et 1,5 d'air vital. Donc les 4 mesures du gaz électrisé qu'on essayait, représentaient 2,9 de gaz hydrogène, et 1,1 d'azote. »

Les nombres exacts pour la composition en volume du gaz ammoniac, sont les suivants :

Hydrogène	3 volumes
Azote	1 volume.

Ammonium. — L'amalgame d'ammonium a été découvert en même temps par Berzélius et de Pontin, d'une part, et par Seebeck, de l'autre.

Seebeck d'Iéna, constata en 1808, c'est-à-dire peu de temps après la publication des expériences de Davy sur l'action que le courant électrique exerce sur les alcalis, que le carbonate d'ammoniaque solide et légèrement humecté soumis à l'influence de l'électricité, le mercure touchant le pôle négatif, et le sel le pôle positif, donne un amalgame.

Cette expérience fut reprise par Tromsdorf à Erfurt. Tous deux constatèrent que cet amalgame se décompose au contact de l'eau, moins rapidement que les amalgames des métaux alcalins, et que l'eau renferme ensuite de l'ammoniaque.

Berzélius et de Pontin, en essayant l'action de la pile sur une solution d'ammoniaque, obtinrent le même amalgame ; ils virent qu'au contact de l'eau, cet amalgame donne naissance à de l'ammoniaque et à de l'hydrogène, tandis que le mercure redevient libre. Ils en conclurent que l'ammoniaque était analogue aux oxydes des métaux alcalins, et que l'amalgame ammoniacal était une combinaison de mercure et de la base désoxygénée de l'ammoniaque.

Davy, après avoir reçu communication des expériences de Berzélius et de Pontin, ainsi que de celles de Seebeck, les répéta la même année et modifia le mode de préparation de cet amalgame. « Je fis, dit-il, une cavité dans un morceau de muriate d'ammoniaque (sel ammoniac) ; et j'y introduisis un globule de mercure pesant 50 grains. Le muriate fut ensuite légèrement mouillé, pour le rendre conducteur, et on le plaça sur une lame de platine mise à l'état positif dans le circuit d'une forte batterie. Le mercure fut porté à l'état négatif par

le moyen d'un fil de platine. Alors l'action du sel commença immédiatement ; il se manifesta une forte effervescence avec beaucoup de chaleur. Le globule, en peu de minutes, se trouva agrandi au quintuple de ses premières dimensions, et ressemblait à un amalgame de zinc ; des cristallisations métalliques en partaient comme d'un centre et rongeaient le corps du sel. Elles y formaient une sorte d'arborisation qui se colorait souvent à ses points de contact avec le muriate, et qui, lorsque la communication était détruite, disparaissait rapidement en émettant des fumées ammoniacales, et reproduisant le mercure.....

« Plus on considère les propriétés de l'amalgame obtenu de l'ammoniaque, et plus elles paraissent extraordinaires.

« Le mercure, par sa combinaison avec environ $\frac{1}{12000}$ de son poids d'une matière nouvelle, est rendu solide ; cependant sa pesanteur spécifique diminue de 13,5 à moins de 3, et il conserve tous ses caractères métalliques : sa couleur, son éclat, son opacité, son pouvoir conducteur, restent inaltérés.

« Il est à peine concevable qu'une substance formant avec le mercure un si parfait amalgame ne soit pas métallique dans sa propre nature ; je la nommerai *ammonium*, dans la vue de faciliter la discussion qui la concerne.

« Mais de quoi les propriétés métalliques de l'ammonium dépendent-elles ?

« L'hydrogène et l'azote sont-ils des métaux en état aériforme, ou des corps du même caractère aux températures ordinaires de l'atmosphère, qu'auraient le zinc et le mercure à la chaleur de l'ignition ?

« Ou bien ces gaz, dans leur forme ordinaire, sont-ils des oxydes qui deviennent métaux par désoxydation ?

« Ou encore, sont-ils de simples corps non-métalliques dans leur propre nature, mais capables de former un métal dans leur état désoxygéné, et un alcali dans leur état oxygéné ?

« Ces problèmes, dont le second m'a été proposé par M. Cavendish, et le dernier appartient à M. Berzélius, offrent les plus importants objets de recherches. »

Davy chercha à isoler l'ammonium, en soumettant l'amalgame à la distillation à l'abri de l'air, mais il ne put jamais en retirer que du mercure, de l'hydrogène et de l'ammoniaque. Il attribuait son insuccès à la destruction de l'ammonium par une quantité d'eau imperceptible ; c'est ainsi qu'il expliquait la production de l'hydrogène et de l'ammoniaque dans la distillation de l'amalgame.

Considérant l'ammoniaque comme un oxyde d'ammonium, il pensa que l'on pourrait peut-être obtenir ce métal par l'action d'un réducteur tel que le potassium. En effet, il constata que l'amalgame pouvait prendre naissance, sans l'intervention du courant électrique, par l'action de l'amalgame de potassium sur le chlorhydrate d'ammoniaque, l'amalgame liquide étant versé dans une coupelle de ce sel légèrement humecté.

Dès que la théorie de Davy fut connue en France, Berthollet fils fit des expériences pour savoir si l'ammoniaque contenait réellement de l'oxygène, mais il ne put trouver dans cet alcali que de l'hydrogène et de l'azote (1808).

En 1809, Gay-Lussac et Thénard répétèrent les expériences de Davy, et cherchèrent à déterminer la nature de l'amalgame d'ammonium d'après les produits

de sa décomposition. « Après avoir reproduit l'amalgame ammoniacal, disent-ils, nous nous sommes occupés de rechercher des moyens pour en déterminer la nature. Les plus directs et les plus exacts que nous ayons trouvés, sont de bien sécher l'amalgame aussitôt qu'il est fait, et de le verser dans un petit flacon de verre long et étroit, bien sec et rempli d'air, et de l'y agiter pendant quelques minutes ; par ce moyen on le détruit sur le champ. Les corps qui le constituent se séparent et reprennent leur état ordinaire ; l'un de ces corps est déjà connu, c'est le mercure, qu'on voit tout de suite redevenir liquide et très dense ; les deux autres sont l'hydrogène et l'ammoniaque qui repassent à l'état de gaz, se mêlent avec l'air du flacon sans l'altérer en aucune manière, ainsi que nous nous en sommes assurés au moyen de l'eudiomètre de Volta. On doit donc conclure de là, que l'amalgame ammoniacal formé de mercure, d'hydrogène et d'ammoniaque, ne peut exister que sous l'influence électrique, et que par conséquent ses principes constituants ont peu d'affinité les uns pour les autres.

« Ces expériences suffisent sans doute pour prouver que l'amalgame d'ammoniaque n'est point une combinaison de mercure et d'un métal, base de l'ammoniaque ; car s'il n'en était pas ainsi, où ce métal aurait-il pris l'oxygène nécessaire pour reformer l'ammoniaque ? Est-ce dans l'air, comme le prétend M. Davy ; mais nous avons fait voir précédemment que l'air n'est point décomposé par l'amalgame d'ammoniaque ; est-ce dans un peu d'eau qui pourrait rester adhérente à l'amalgame, comme le prétend encore M. Davy ; mais l'amalgame ayant la consistance de beurre, on peut n'en prendre que les portions intérieures, surtout en abaissant sa température à zéro, et les résultats sont encore les mêmes. »

Gay-Lussac et Thénard admirent que l'amalgame d'ammonium était composé de mercure, d'hydrogène et d'ammoniaque.

Davy leur répondit que l'oxygène, qui se fixait sur le métal pour reproduire l'ammoniaque, provenait d'une petite quantité d'eau qu'il était impossible, malgré tous les soins, de séparer de l'amalgame ; l'hydrogène de cette eau se mêlait alors avec l'ammoniaque reconstituée.

Gay-Lussac et Thénard cherchèrent ensuite à déterminer quantitativement les principes constituants de l'amalgame d'ammonium, et notamment l'hydrogène. Mais ils n'obtinrent d'abord que des résultats inexacts. A la suite de la réponse de Davy, ils reprirent cette détermination sur l'amalgame préparé avec le chlorhydrate d'ammoniaque solide, en évitant avec le plus grand soin la présence de l'eau dans les vases. Ils obtinrent ainsi des résultats plus rapprochés, soit 2 vol., 5 de gaz ammoniac pour 1 d'hydrogène.

Si l'amalgame d'ammonium renferme véritablement de l'ammonium AzH^4, il doit par sa décomposition donner 4 vol. de gaz amnoniac et 2 vol. d'hydrogène.

M. Landolt a cherché récemment à déterminer le rapport de l'hydrogène au gaz ammoniac, tels qu'ils existent dans l'amalgame d'ammonium obtenu par l'électrolyse.

Il traita cet amalgame, rapidement lavé à l'eau froide, par de l'acide sulfurique titré, en recueillant le gaz hydrogène qui se dégage et titrant la quantité d'acide non saturé par l'ammoniaque. Il trouva ainsi $2^{vol.},15$ à $2^{vol.},40$ de gaz ammoniac pour 1 vol. d'hydrogène, nombres qui se rapprochent de ceux

obtenus par Gay-Lussac et Thénard; la différence qu'ils présentent avec les nombres indiqués par la théorie, tient à ce que l'eau qui sert à laver l'amalgame dissout toujours un peu d'ammoniaque, tandis qu'une petite quantité d'hydrogène se dégage.

Il faut donc admettre que ces gaz sont combinés au mercure dans le rapport qui correspond à la composition de l'ammonium AzH^4.

CHLORURE D'AZOTE

Le chlorure d'azote a été découvert, en 1811, par Dulong; cette découverte coûta un œil et un doigt au chimiste français. « J'ai obtenu, dit Dulong, pour la première fois, cette substance dans le mois d'octobre 1811. Les suites de l'accident grave qui m'arriva en la préparant, ne me permirent de reprendre mes travaux que dans le courant de février 1812. J'en déterminai alors la nature, et je fis les expériences qui sont rapportées dans ce mémoire [1]. A cette époque, j'en communiquai les résultats à MM. Berthollet, Gay-Lussac et Thénard, et à plusieurs autres personnes. La chaleur de la saison m'empêcha de continuer mes recherches pendant l'été ; je voulais reprendre ce sujet pour le compléter, dans le mois d'octobre dernier; mais ayant été blessé pour la seconde fois avant d'avoir pu terminer une seule expérience, je me suis décidé à publier les résultats des observations que j'ai faites l'hiver précédent. »

Voici les principaux passages du mémoire de Dulong :

« Lorsque l'azote et l'acide muriatique oxygéné (chlore) sont tous deux à l'état de gaz, on ne peut parvenir à les combiner par aucun moyen. Mais si l'on présente l'azote, déjà engagé dans une combinaison, à l'acide muriatique oxygéné dissous dans l'eau, ces deux corps se trouvant alors dans les circonstances les plus favorables à l'union de deux fluides élastiques, entrent en combinaison, si la température n'est pas trop élevée. Toutes ces conditions se trouvent remplies dans l'expérience suivante.

« J'ai fait passer un courant de gaz acide muriatique oxygéné dans une dissolution de 100 gr. de muriate d'ammoniaque (sel ammoniac) dans 20 parties d'eau. Le gaz était beaucoup plus rapidement absorbé qu'il ne l'aurait été par l'eau pure. Le liquide prit bientôt la couleur d'une dissolution d'acide oxymuriatique (chlore); on vit alors une grande quantité de bulles s'élever de toutes les parois du vase. Deux heures environ après le commencement de l'expérience, on aperçut des nuages blancs qui s'étendaient dans toute la masse; le liquide se troubla de plus en plus et finit par devenir tout à fait opaque. On remarqua bientôt sur le fond du vase des globules d'un liquide jaune qui se rassemblaient en une seule masse, et qui ne se mêlaient point avec la dissolution.

« Si le gaz ne passe pas trop rapidement, il est entièrement absorbé; celui qui

[1] *Mémoire sur une nouvelle substance détonante*, lu à l'Institut le 7 janvier 1813 et inséré dans les *Mémoires de la Société d'Arcueil*, tome III.

se dégage à l'extrémité de l'appareil est incolore et répand une odeur très différente de celle de l'acide muriatique oxygéné.

« La température la plus convenable au succès de l'expérience est de 7 à 8° centigrades ; à une température plus élevée, la liqueur se détruit trop promptement ; à une température plus basse, l'acide muriatique oxygéné se congèle et n'agit plus. Les proportions d'eau et de sel ci-dessus indiquées sont aussi celles qui réussissent le mieux.

« Cette substance se présente constamment sous la forme d'une huile d'une couleur jaune fauve. Sa pesanteur spécifique est plus grande que celle de l'eau, et même que celle d'une dissolution saturée de muriate de soude.

« Exposée à l'air, elle s'évapore assez promptement sans laisser aucun résidu. Lorsqu'on respire l'air chargé de cette vapeur, on ressent dans les narines, la gorge et les yeux une cuisson insupportable, et la respiration devient promptement douloureuse...

« Soumise à une température de 30 à 35° cent., elle détone avec une violence extrême. Un décigramme de cette substance produit dans l'air libre une explosion plus forte que celle d'un mousquet. »

Dulong détermina de la façon suivante la composition de ce corps :

« On a placé au fond d'un bocal rempli d'eau quelques morceaux de fil de cuivre roulés en spirale. Le bouchon du flacon portait deux tubes, l'un destiné à recueillir les gaz, et l'autre à introduire la liqueur détonante. Pour prévenir tout accident, l'appareil était tellement disposé, que la liqueur ne pouvait être en contact avec le métal que par une surface peu étendue.

« De cette manière, la décomposition s'est opérée lentement, et l'on a pu recueillir les produits. Tant qu'il y a eu de la liqueur visible, il s'est dégagé du gaz azote pur. L'eau du flacon est devenue d'un vert-bleuâtre ; elle avait toutes les propriétés d'une dissolution de muriate de cuivre au maximum. Enfin, il y avait au fond du flacon une substance blanche pulvérulente qui a été reconnue pour du muriate de cuivre au minimum. »

Au mois de septembre 1812, H. Davy reçut une lettre d'Ampère dans laquelle il lui annonçait la découverte du chlorure d'azote. « Vous avez sans doute appris, lui disait-il, la découverte qu'on a fait à Paris, il y a près d'un an, d'une combinaison de gaz azote et de chlorine (chlore), qui a l'apparence d'huile, plus pesante que l'eau, et qui détone avec toute la violence des métaux fulminants à la simple chaleur de la main, ce qui a privé d'un œil et d'un doigt l'auteur de la découverte. » Davy conçut alors la pensée d'exécuter une suite d'expériences dans le but de préparer le chlorure d'azote ; mais avant qu'il les eût commencées, Children lui rappela que Burton, à Cambridge, avait observé, environ un an auparavant, la formation d'une substance huileuse, en faisant passer un courant de chlore dans une dissolution d'azotate d'ammoniaque. Davy dirigea alors ses expériences dans cette voie ; il obtint le chlorure d'azote et examina ses propriétés.

Dulong, à la fin de son mémoire, annonce que, par suite de la perte de temps que lui ont causé ses deux accidents et du danger qui accompagne les expériences sur cette substance, il renonce à de nouvelles recherches. « Je regrette

d'autant moins, ajoute-t-il, de ne pas les avoir poussées plus loin, que j'ai appris, il y a quelques jours, par des lettres particulières, que MM. Berthollet et Gay-Lussac ont eu la bonté de me communiquer, que M. Davy ayant eu connaissance du procédé par lequel j'ai obtenu cette substance, ce célèbre chimiste en avait fait l'objet de ses recherches. On doit attendre d'un observateur aussi habile un examen beaucoup plus approfondi de cette matière. »

IODURE D'AZOTE

« L'azote ne se combine pas directement avec l'iode, dit Gay-Lussac dans son célèbre Mémoire sur l'iode (1814); ce n'est qu'au moyen de l'ammoniaque qu'on obtient cette combinaison, dont on doit la découverte à M. Courtois, et que je désignerai par le nom d'iodure d'azote. Elle a été analysée par M. Colin, et je vais exposer succinctement, d'après lui, les circonstances de sa formation et sa nature.

« Si l'on fait arriver du gaz ammoniacal sec sur l'iode, il se forme sur-le-champ un liquide visqueux très éclatant, d'un brun noir qui, à mesure qu'il se sature d'ammoniaque, perd de son éclat et de sa viscosité. Il ne se dégage aucun gaz pendant la formation de ce composé qu'on doit désigner par le nom d'iodure d'ammoniaque. Il n'est point fulminant, et en le dissolvant dans l'eau, une portion de l'ammoniaque se décompose : son hydrogène donne naissance à de l'acide hydriodique, et son azote se combine à une portion d'iode et forme la poudre fulminante. On obtient directement l'iodure d'azote en mettant l'iode en poudre très fine dans une dissolution d'ammoniaque ; c'est même le meilleur moyen de le préparer. Puisque l'eau ne se décompose pas, il paraît qu'elle ne concourt dans la production de cet iodure qu'en déterminant par son affinité la formation de l'hydriodate d'ammoniaque.

« L'iodure d'azote est pulvérulent et d'un brun noir, il détone par le plus léger choc et par la chaleur, avec une faible lumière violette. Souvent je l'ai vu détoner spontanément lorsqu'il a été bien préparé. En le mettant dans la potasse, il se dégage aussitôt de l'azote, et l'on obtient dans la dissolution les mêmes produits que donne l'iode avec cet alcali. L'hydriodate d'ammoniaque qui a la propriété de dissoudre beaucoup d'iode, décompose peu à peu la poudre fulminante et laisse dégager l'azote. L'eau même a cette propriété, quoiqu'à un degré beaucoup plus faible, et M. Courtois l'avait reconnu depuis longtemps. Les éléments de l'iodure d'azote sont donc très peu condensés ; ce n'est qu'avec de grandes précautions qu'on doit le préparer, et il est prudent de n'en point conserver. »

PHOSPHORE

Le phosphore fut découvert accidentellement, en 1669, par Brand, chimiste de Hambourg, en s'occupant des moyens de trouver, dans l'urine humaine, un liquide capable de convertir l'argent en or.

Kunckel, chimiste allemand, se rendit sur ces entrefaites à Hambourg, et se mit en rapport avec Brand. Nous allons emprunter à l'*Histoire de la chimie* du Dr Hœfer la narration faite par Kunckel lui-même, des relations qu'il eut à Hambourg avec Brand.

« Quelques semaines après la découverte du phosphore de Baudoin (azotate de chaux calciné), je fus obligé de faire un voyage à Hambourg. J'avais emporté avec moi un de ces têts luisants, pour le montrer à un de mes amis. Celui-ci, sans paraître étonné, me dit : « Il y a dans notre ville un homme qui se nomme le docteur Brand ; c'est un négociant ruiné qui, se livrant à l'étude de la médecine, a dernièrement découvert quelque chose qui luit constamment dans l'obscurité ». Il me fit faire connaissance avec Brand. Comme celui-ci venait de donner à un de ses amis la petite quantité de phosphore qu'il avait préparée, il fallait me rendre chez cet ami pour voir le corps luisant récemment découvert. Mais plus je me montrais curieux d'en connaître la préparation, plus ces hommes se tenaient sur la réserve. Dans cet intervalle, j'envoyai à M. Krafft, à Dresde, une lettre par laquelle je lui fis part de toutes ces nouvelles. Krafft, sans me répondre, se met aussitôt en route, arrive à Hambourg, et, sans que je me doute seulement de sa présence dans cette ville, il achète le secret de la préparation du phosphore pour 200 thalers (environ 750 francs), à la condition de ne point me le dire, à moi. Je me présentai plus tard chez Brand, précisément au moment où il était en conférence avec Krafft. Brand sortit de sa chambre et s'excusa de ce qu'il ne pouvait pas me recevoir, alléguant que sa femme était malade, et qu'il y avait encore une autre personne chez lui. « D'ailleurs il me serait, ajouta-t-il, impossible de vous communiquer mon procédé ; car, ayant depuis essayé plusieurs fois, je n'ai plus réussi ». Il fallut donc, bon gré mal gré, me préparer à quitter Hambourg sans avoir rien obtenu.

« Avant mon départ, je rencontre par hasard M. Krafft, auquel je raconte naïvement tout ce qu'il m'était arrivé. Celui-ci m'assura que je n'obtiendrai jamais rien de M. Brand, qui est, me disait-il, un homme très entêté. Je ne savais pas alors que Brand s'était déjà engagé envers Krafft, par un serment, à ne communiquer son procédé à personne. Je partis donc comme j'étais venu.

« De Wittemberg j'écrivis à Brand, en le priant itérativement de me faire connaître son secret. Mais il me répondit qu'il ne pouvait plus le retrouver. Je lui écrivis encore une fois, en insistant de nouveau. Il me répondit alors qu'il avait, par l'inspiration divine, retrouvé son art ; mais qu'il lui était impossible de me le communiquer. Enfin, je lui adressai une dernière lettre dans laquelle je lui apprenais que j'allais moi-même, de mon côté, me livrer à des recherches assidues, et que, si j'arrivais à mon but, je ne lui en aurais aucune reconnaissance.

Car je savais que Brand avait travaillé sur l'urine, et que c'était de là probablement qu'il avait tiré son phosphore.

« A cette lettre il me fit la réponse suivante : « J'ai reçu la lettre de monsieur, « et je vois avec regret qu'il est d'assez mauvaise humeur, etc. J'ai vendu ma « découverte à Krafft pour la somme de 200 thalers. J'ai appris depuis lors que « Krafft a obtenu une gratification de la cour de Hanovre. Si je ne suis pas content « de lui, je m'empresserai de traiter avec vous. Dans le cas où vous iriez vous-« même découvrir mon secret, je vous rappellerai votre promesse, votre serment».

« Cela avait-il le sens commun ? Jamais de la vie je n'avais sollicité un homme avec des prières aussi instantes que ce M. Brand, qui se donne le titre de *doctor medicinæ et philosophiæ*, et il a encore l'audace de me demander une somme d'argent, si je parvenais moi-même à faire la découverte que je l'avais tant supplié de me communiquer !

« Enfin, de guerre lasse, je me mis moi-même à l'œuvre. Rien ne me coûta ; et, au bout de quelques semaines, je fus assez heureux pour trouver, à mon tour, le phosphore de Brand. Voilà, mon cher lecteur, toute l'histoire du phosphore : on voit par là que Brand ne m'en a pas enseigné la préparation.

« J'ai, depuis ce temps, appris que ce docteur tudesque s'est exhalé en invectives contre moi. Mais que faire d'un si pauvre docteur qui a complètement négligé ses études, et qui ne sait pas même un mot de latin ? Car je me rappelle un jour que son enfant s'étant fait une égratignure au visage, je recommandai au père de mettre sur la plaie *oleum ceræ*. Qu'est-ce que cela ? me dit-il. — Du cérat, lui répondis-je. — Ben, ben, reprit-il dans son patois hambourgeois (bas-Saxon), j'aurai dû y penser plutôt. — C'est pour cela que je l'appelle le *docteur tudesque*. Son secret devint bientôt si vulgaire, qu'il le vendit, par besoin, à d'autres personnes, pour 10 thalers (environ 35 fr.). Il l'avait, entre autres, fait connaître à un Italien qui, étant venu à Berlin, l'apprenait à son tour à tout le monde pour 5 thalers (environ 18 fr.).

« Quant à moi, je fais ce que personne ne sait encore : mon phosphore est pur et transparent comme du cristal, et d'une grande force.

« Mais je n'en fais plus maintenant, parce qu'il peut donner lieu à beaucoup d'accidents. »

Comme Kunckel ne décrit pas, dans son *Laboratorium*, la préparation du phosphore, ajoute le Dr Hœfer, afin de ne pas devenir, ainsi qu'il le dit lui-même, la cause indirecte de beaucoup d'accidents, nous allons décrire, d'après Homberg, *la manière de faire le phosphore brillant de Kunckel*. Voici en quels termes Homberg décrit le procédé de Kunckel, qu'il répéta dans le laboratoire de l'Académie des sciences :

« Prenez de l'urine fraîche, tant que vous voudrez ; faites-la évaporer sur un petit feu jusqu'à ce qu'il reste une matière noire qui soit presque sèche. Mettez cette matière noire putréfier dans une cave durant trois ou quatre mois, et puis prenez-en deux livres et mêlez-les bien avec le double de même sable ou de bol. Mettez ce mélange dans une bonne cornue de grès lutée ; et, ayant versé une pinte ou deux d'eau commune dans un récipient de verre qui ait le col un peu long, adaptez la cornue à ce récipient et placez-là au feu nu. Donnez au com-

mencement un petit feu pendant deux heures, puis augmenter le feu peu à peu, jusqu'à ce qu'il soit très violent, et continuez ce feu violent trois heures de suite. Au bout de ces trois heures, il passera dans le récipient d'abord un peu de phlegme, puis un peu de sel volatil, ensuite beaucoup d'huile noire et puante ; et enfin la matière du phosphore viendra en forme de nuées blanches qui s'attacheront aux parois du récipient comme une petite pellicule jaune, ou bien elle tombera au fond du récipient en forme de sable fort menu. Alors il faut laisser éteindre le feu et ne pas ôter le récipient, de peur que le feu ne se mette au phosphore, si on lui donnait de l'air pendant que le récipient qui le contient est encore chaud. Pour réduire ces petits grains en morceaux, on les met dans une petite lingotière de fer blanc ; et, ayant versé de l'eau sur ces grains, on chauffe la lingotière pour les faire fondre comme de la cire. Alors on verse de l'eau froide dessus, jusqu'à ce que la matière du phosphore soit coagulée en un bâton dur qui ressemble à de la cire jaune ».

De son côté, Boyle, par des travaux habilement dirigés, prépara aussi le phosphore, sans avoir eu connaissance du procédé de Krafft, quoique celui-ci eut déclaré à Stahl avoir communiqué son secret au célèbre chimiste anglais.

« Mais, dit Thomson, l'assertion d'un trafiquant de secrets, qui avait trompé son ami, ne peut pas prévaloir sur l'affirmation de Boyle, qui était non seulement un des plus grands philosophes, mais encore un des hommes les plus vertueux de son siècle ; et Boyle assure positivement qu'il a fait la découverte du phosphore avant d'avoir eu connaissance du procédé de Brand. »

« Krafft montra (c'est Boyle qui parle) à Sa Majesté (Charles II) deux espèces de phosphores : l'un était solide, de l'aspect d'une gomme jaune ; l'autre était liquide ; celui-ci ne me paraissait être qu'une dissolution du premier... Après avoir vu moi-même ce corps singulier, je me mis à songer par quel moyen on pourrait parvenir à la préparer artificiellement. M. Kraft ne me donna, en retour d'un secret que je lui avais appris, qu'une légère indication, en me disant que la principale matière de son phosphore était quelque chose qui appartenait au corps humain. »

Après de nombreuses recherches inutiles, Boyle parvint à se procurer quelques petits fragments de ce nouveau corps ; ils étaient de la grosseur d'un pois, transparents et incolores. Pour le préparer, Boyle avait évaporé, jusqu'à consistance d'extrait, de l'urine humaine putréfiée, puis soumis le résidu à la distillation avec trois fois son poids de sable très fin, dans une forte cornue à laquelle était adapté un grand récipient en partie rempli d'eau. Après avoir luté les jointures, il chauffa à feu nu pendant cinq ou six heures, afin de chasser d'abord l'eau ; il poussa ensuite le feu pendant cinq ou six heures à un degré très intense. D'abondantes vapeurs blanches, semblables à celles qui se forment pendant la distillation de l'huile de vitriol, prirent naissance ; enfin, au moment du maximum de chaleur, il passa dans le récipient une substance assez dense, qui se rassembla, sous forme solide, au fond du récipient.

« Voilà, dit le Dr Hœfer, comment Boyle rend compte du procédé qu'il avait employé pour préparer le phosphore. Comme il est le premier qui ait fait connaître publiquement la préparation de ce corps, à l'aide d'un procédé que per-

sonne ne lui avait appris, on pourrait, avec quelque justice, réclamer pour lui l'honneur de la découverte du phosphore. »

Boyle, avant de publier son procédé, l'avait révélé à son assistant, Godfrey-Hankwitz, apothicaire à Londres, qui continua pendant longtemps de fournir le phosphore à toute l'Europe ; c'est pour cette raison que ce corps fut pendant longtemps nommé par les chimistes *phosphore d'Angleterre*. D'autres chimistes avaient en vain cherché à préparer le phosphore. Quoique Homberg eût décrit, dans les Mémoires de l'Académie des sciences de 1692, le procédé de Kunckel, la préparation du phosphore n'était pas pratiquée dans les laboratoires. Mais, en 1737, un étranger vint à Paris et prépara le phosphore devant Hellot, Dufay, Geoffroy et Duhamel. Le gouvernement lui accorda une récompense pour la communication de son procédé, qui fut décrit avec détails dans les Mémoires de l'Académie des sciences (1737) par Hellot. Rouelle l'aîné fit du phosphore dans les cours qu'il ouvrit à Paris quelques années après 1737.

Le procédé de Kunckel, de Boyle et de Homberg était long, répugnant et dispendieux ; en outre, il ne donnait qu'une petite quantité de phosphore. Margraf, qui s'était livré, vers la même époque, à la recherche de ce corps, publia, peu de temps après (1743), un procédé plus prompt et plus productif, dont il devait la première idée à Henkel, qui consistait à mêler un sel de plomb avec l'urine épaissie. Il démontra, le premier, que c'était l'acide phosphorique (jusqu'alors inconnu) qui fournissait le phosphore par la calcination avec des substances réductrices. Il fonda sur cette observation le procédé de préparation suivant : l'urine putréfiée évaporée en consistance d'extrait (9 à 10 parties) est mélangée avec le chlorure de plomb, résultant de la calcination d'un mélange de 4 parties de minium avec 2 parties de sel ammoniac et avec $^1/_4$ partie de charbon pulvérisé. Ce mélange est chauffé dans un vase en fonte, en agitant constamment, jusqu'à transformation en une poudre noire. Celle-ci est ensuite soumise, dans une cornue en grès, à la distillation.

Trente années se passèrent ensuite sans qu'aucune modification remarquable fut apportée à l'extraction du phosphore ; on n'en préparait que rarement, difficilement et en petites quantités dans les laboratoires; il n'était encore qu'un simple objet de curiosité. Mais, en 1774, Gahn constata la présence de l'acide phosphorique dans les os, et Schéele indiqua un procédé commode de l'en extraire (publié, en 1775, dans la *Gazette sanitaire de Bouillon*). Ce mode de préparation consistait à dissoudre les os calcinés dans l'acide nitrique faible, à précipiter la chaux par l'acide sulfurique, à filtrer, à évaporer en séparant avec soin la petite quantité de sulfate de chaux dissous qui se précipitait, à mélanger la liqueur sirupeuse avec du charbon pulvérisé, à dessécher et calciner dans une cornue de grès.

Ce procédé fut modifié avantageusement par Nicolas, et ensuite par Pelletier. Ils traitaient une demi-partie d'os calciné par une partie d'acide sulfurique étendu de 8 à 10 parties d'eau ; après séparation du sulfate de chaux, la solution était évaporée presque jusqu'à siccité, mélangée avec du charbon pulvérisé, et le tout était calciné dans une cornue en terre.

Creil, Chaptal, Richter indiquèrent, un peu plus tard, quelques recettes qui ne différaient de la méthode précédente que par les proportions d'acide sulfurique et de charbon.

En 1797, Fourcroy et Vauquelin montrèrent qu'aucun acide, même l'acide sulfurique, ne peut enlever toute la chaux à l'acide phosphorique ; que le liquide acide, séparé du sulfate de chaux, était encore un phosphate calcaire, mais avec excès d'acide phosphorique, *un phosphate acidulé de chaux*, et que ce n'était que cet excès d'acide phosphorique qui était réduit par le charbon. Ils proposèrent alors de traiter 100 parties d'os calcinés et pulvérisés par 400 parties d'eau et 40 parties d'acide sulfurique, de laisser reposer pendant 24 heures, de filtrer, de laver le sulfate de chaux et de précipiter la liqueur claire par une solution d'acétate de plomb. Le précipité de phosphate de plomb bien lavé était séché et mélangé avec $^1/_6$ ou $^1/_8$ de son poids de charbon en poudre. Le tout était enfin calciné au blanc dans une cornue dont le col plongeait un peu au-dessous de la surface de l'eau du récipient.

Allumettes. — Le feu est une des choses les plus indispensables à l'homme, et l'allumette chimique, qui permet de nous procurer rapidement du feu, est une des merveilles de la civilisation moderne. Nous ne prenons pas assez garde à ce petit engin si commode, parce que nous sommes habitués dès notre enfance à son usage, mais si nous jetons un coup d'œil sur les différentes façons employées successivement par l'homme pour se procurer du feu, nous apprécierons mieux l'importance et les avantages de l'allumette chimique.

L'homme primitif obtenait du feu en frottant vivement deux morceaux de bois l'un contre l'autre. Il faisait tourner rapidement le bout pointu d'un bâton dans la cavité d'une pièce de bois sec étendu à plat sur le sol, en le roulant entre ses mains. L'extrémité du bâton fixé dans le trou de la planchette finissait par prendre feu. Il allumait ainsi des broussailles et des feuilles sèches amoncelées d'avance près du bâton tournant.

Un autre procédé pour obtenir la rotation de la baguette était celui-ci : l'opérateur se courbait vers la terre en plaçant une baguette flexible entre le sol et son corps, de manière à faire prendre à la baguette la forme d'un arc. Appliquant alors la main au centre de l'arc, il imprimait à la baguette un mouvement rapide de rotation, comme un charpentier qui fait agir un vilbrequin. Un dernier moyen, plus perfectionné que les précédents, consistait à enrouler une courroie autour de la baguette de bois, puis, tenant dans les mains les deux extrémités de la courroie et les tirant alternativement, à imprimer à cette baguette un mouvement rapide de rotation, absolument comme un serrurier fait marcher son archet.

Ces méthodes primitives, encore employées aujourd'hui par les sauvages pour se procurer du feu, sont fort pénibles et peu commodes.

Le briquet, connu de toute antiquité, l'emporte de beaucoup par la facilité de son emploi, sur les moyens indiqués ci-dessus. Ce petit instrument est resté en usage pour obtenir du feu jusqu'aux premières années du siècle actuel. Il se compose de trois parties essentielles : 1° d'une lame d'acier ; 2° d'un fragment de silex ; 3° d'une substance facilement combustible, telle que des morceaux d'étoffe carbonisée ou de l'amadou.

Lorsqu'on bat le briquet, c'est-à-dire lorsqu'on passe rapidement la lame d'acier sur le silex, les aspérités tranchantes de la pierre détachent du métal de

petites parcelles, lesquelles, échauffées par le frottement jusqu'à l'incandescence, brûlent dans l'air en s'oxydant et en formant des étincelles qui tombent sur l'amadou et l'enflamment. Au XVIe siècle, comme nous l'apprend Agricola, on se servait pour le briquet de mèches soufrées. « On fabrique, dit-il, des mèches soufrées qui, après avoir reçu l'étincelle provenant de la friction du fer et du caillou, nous servent à allumer les bois secs et les chandelles. Ces mèches soufrées consistent en fil de lin et de chanvre, en bois mince enduit de soufre. »

Cependant, le briquet n'est pas un instrument parfait. Quand il est sec, il ne faut qu'un peu d'adresse et de persévérance pour obtenir du feu ; mais, lorsqu'il est humide, il ne fonctionne plus.

En 1823, on chercha à se procurer facilement du feu au moyen du briquet à hydrogène ; mais cet appareil n'est pas aisément transportable, aussi ne parvint-il pas à remplacer le briquet à silex.

On eut alors l'idée d'utiliser la propriété que possède le phosphore de s'enflammer facilement à l'air sous l'action d'un léger frottement, et on construisit le briquet phosphorique. Cet appareil se composait d'un petit tube en verre, dans lequel on coulait du phosphore mélangé à des matières inertes, comme la magnésie, la poudre de liège, etc., qui avaient simplement pour but de le diviser. Pour obtenir du feu, on prélevait une parcelle du mélange à l'aide d'une petite tige de bois soufrée, qu'on frottait ensuite sur une surface légèrement rugueuse.

L'invention des *briquets chimiques*, que l'on fabriquait à Vienne dès 1812, constitue une phase intéressante de l'histoire des allumettes. C'était tout simplement des tiges de bois dont une extrémité était enduite de soufre et recouverte d'un mélange de chlorate de potasse et de sucre ordinaire (coloré avec du cinabre) qui, en détonant lorsqu'on les trempait dans l'acide sulfurique concentré, produisait l'inflammation de la couche de soufre sous-jacente, inflammation qui se communiquait ensuite au bois. On se servait, pour cet usage, de petits vases de verre qui renfermaient de l'amiante imbibée d'acide sulfurique. L'auteur de la découverte de ces briquets qui, jusqu'en 1844, furent les seuls en usage en Europe, est Chancel, préparateur de Thénard.

En 1830 on vendait en Angleterre, sous le nom de *Prometheans*, des préparations, dont le principe était le même. Dans un rouleau de papier mince, analogue à une cigarette, se trouvait un mélange de chlorate de potasse et de sucre ; le rouleau contenait, en outre, un petit tube en verre fermé aux deux bouts et renfermant de l'acide sulfurique. Lorsqu'on écrasait le tube de verre entre deux corps durs, l'acide sulfurique arrivait au contact de la masse inflammable et en déterminait l'inflammation. L'écrasement se faisait, en général, à l'aide d'une pierre que l'on achetait avec la préparation. Mais les *Prometheans* coûtaient cher, aussi leur usage ne se répandit-il pas beaucoup.

Les premières véritables allumettes à friction apparurent en 1832 sous le nom de *briquets à la Congrève ;* elles renfermaient sur une couche de soufre un enduit composé de une partie de chlorate de potasse et de deux parties de sulfure d'antimoine, fixé à l'aide de colle ou de gomme arabique. Pour les enflammer, on les faisait passer entre deux feuilles de papier de verre, que l'on pressait

entre les doigts. Elles n'étaient guère commodes, car souvent la préparation se détachait du petit morceau de bois et détonait entre les feuilles de papier sans allumer le bois.

On ne sait pas au juste le nom de celui qui eut le premier l'idée de substituer le phosphore au sulfure d'antimoine. D'après les recherches de Nicklès, il est certain que le phosphore fut employé à Paris dès 1805 pour confectionner des briquets. Derepas, en 1809, chercha à diminuer la grande inflammabilité du phosphore en le mélangeant avec de la magnésie, qui avait pour but, comme nous l'avons dit plus haut, de le diviser. On prétend aussi que Derosne serait le premier qui, en 1816, aurait préparé des allumettes phosphoriques à friction.

Quoi qu'il en soit, les allumettes phosphoriques apparurent, vers 1833, dans différents pays. Preshel, de Vienne, fabriqua, en 1833, des allumettes phosphoriques. Moldenhauer, de Darmstadt, fabriqua aussi des allumettes vers la même époque. En Allemagne, on considère Kammerer comme l'auteur de la découverte des allumettes phosphoriques. En Angleterre, on attribue cette invention à John Walker.

Les pâtes inflammables alors employées se composaient essentiellement de chlorate de potasse et de phosphore ; elles étaient donc excessivement inflammables, et leur transport présentait certains dangers ; en outre, elles donnaient lieu, au moment de leur inflammation, à une sorte d'explosion qui avait pour effet de projeter au loin la pâte en combustion. Aussi leur usage et leur fabrication furent-ils interdits dans certaines contrées de l'Allemagne. En 1835, le chlorate de potasse fut partiellement remplacé, par Trévany, par un mélange de minium et de peroxyde de manganèse. Preshel, en 1837, le remplaça entièrement par le peroxyde de plomb brun, et Bottger, par un mélange de minium et de salpêtre, ou par un mélange de peroxyde et d'azotate de plomb.

Pour obtenir du feu avec une allumette chimique, il suffit de la frotter sur une surface sèche quelconque ; le frottement produit assez de chaleur pour enflammer le phosphore, qui, à son tour, enflamme le soufre, lequel allume le bois.

C'est le frottement qui détermine, dans tous les procédés mis en œuvre par l'homme pour se procurer du feu, l'inflammation de la matière destinée à cet usage. Mais quels progrès accomplis depuis les premiers âges de l'humanité ! Le sauvage est obligé de faire un travail pénible pour déterminer par le frottement l'inflammation d'une baguette de bois. Aujourd'hui, le bout de bois porte à son extrémité un petit fragment de phosphore, et le plus léger frottement suffit pour obtenir son inflammation.

Les allumettes ordinaires présentant certains inconvénients, on a songé à remplacer le phosphore ordinaire par le phosphore rouge. On obtient ainsi des allumettes non vénéneuses et qui ne peuvent s'enflammer que sur un frottoir spécial ; les risques d'incendie et d'empoisonnement sont donc de beaucoup diminués. C'est en Suède qu'ont été fabriquées pour la première fois les allumettes au phosphore rouge ; aussi sont-elles encore aujourd'hui désignées sous le nom d'*allumettes suédoises*.

ACIDE PHOSPHORIQUE

Lorsqu'on fait brûler du phosphore dans l'air, il se forme des fumées blanches qui présentent les caractères d'un acide. Stahl croyait que cet acide était l'acide chlorhydrique. Suivant lui, le phosphore est composé d'acide chlorhydrique et de phlogistique; sa combustion n'est que la séparation de ce dernier principe. Aussi déclarait-il que, pour faire du phosphore, il suffisait de combiner l'acide chlorhydrique avec le phlogistique.

En 1740, Margraff s'efforça de produire du phosphore par la combinaison de l'acide chlorhydrique avec le phlogistique; mais, de quelque manière qu'il variât son procédé, dans quelque état qu'il présentât l'acide au phlogistique, et par quelque substance que celui-ci fût fourni, tous ses essais furent inutiles, et il se vit forcé de renoncer à la possibilité de cette combinaison. En examinant l'acide qui se forme pendant la combustion du phosphore, il trouva que ses propriétés diffèrent essentiellement de celles de l'acide chlorhydrique, et, par conséquent, que c'était une substance particulière distincte, à laquelle il donna le nom d'acide phosphorique. On supposa alors que le phosphore était un composé de cet acide uni au phlogistique, et cette opinion persista, quoique Margraff eut observé que l'acide phosphorique est plus lourd que le phosphore d'où il provient, et que Boyle eut reconnu, longtemps auparavant, que le phosphore ne brûle pas sans le contact de l'air, jusqu'au moment où Lavoisier publia ses expériences célèbres, qui répandirent un si grand jour sur la nature et la composition des acides, c'est-à-dire jusqu'en 1778.

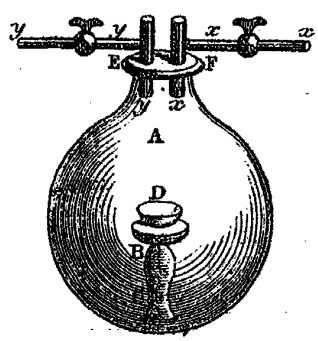


Fig. 42.
Extrait du Mémoire de Lavoisier.

« J'ai pris, dit Lavoisier, un grand ballon de verre A (fig. 42) dont l'ouverture EF avait trois pouces de diamètre. Cette ouverture se recouvrait avec une plaque de cristal usée à l'émeri, laquelle était percée de deux trous pour le passage des tuyaux *yyy*, *xxx*.

« Avant de fermer le ballon avec sa plaque, j'y ai introduit un support BC surmonté d'une capsule de porcelaine D, qui contenait 150 grains de phosphore : tout étant ainsi disposé, j'ai adapté la plaque de cristal sur l'ouverture du matras, et j'ai luté avec du lut gras, que j'ai recouvert avec des bandes de linge imbibées de chaux et de blanc d'œuf : lorsque ce lut a été bien séché, j'ai suspendu tout cet appareil au bras d'une balance, et j'en ai déterminé le poids à un grain ou à un grain et demi près. J'ai ensuite adapté le tuyau *xxx* à une petite pompe pneumatique, et j'ai fait le vide ; après quoi, ouvrant un robinet adapté au tuyau *yyy*, j'ai introduit du gaz oxygène dans le

ballon. J'observerai que ce genre d'expériences se fait avec assez de facilité et surtout avec beaucoup d'exactitude, au moyen de la machine hydro-pneumatique dont nous avons donné la description, M. Meusnier et moi, dans les mémoires de l'*Académie*, année 1782 (1); qu'on peut à l'aide de cet instrument, auquel M. Meusnier a fait depuis des additions et des corrections importantes, connaître d'une manière rigoureuse, la quantité de gaz oxygène introduite dans le ballon, et celle qui s'est consommée pendant le cours de l'opération.

« Lorsque tout a été ainsi disposé, j'ai mis le feu au phosphore avec un verre ardent. La combustion a été extrêmement rapide, accompagnée d'une grande flamme et de beaucoup de chaleur; à mesure qu'elle s'opérait, il se formait une grande quantité de flocons blancs qui s'attachaient sur les parois intérieures du vase, et qui bientôt l'ont obscurci entièrement. L'abondance des vapeurs était même telle, que quoiqu'il rentrât continuellement de nouveau gaz oxygène qui aurait dû entretenir la combustion, le phosphore s'est bientôt éteint. Ayant laissé refroidir parfaitement tout l'appareil, j'ai commencé par m'assurer de la quantité de gaz oxygène qui avait été employée, et par peser le ballon avant de l'ouvrir. J'ai ensuite lavé, séché et pesé la petite quantité de phosphore qui était restée dans la capsule, et qui était de couleur jaune d'ocre, afin de la déduire de la quantité totale de phosphore employée dans l'expérience. Il est clair qu'à l'aide de ces différentes précautions, il m'a été facile de constater : 1° le poids du phosphore brûlé; 2° celui des flocons blancs obtenus par la combustion; 3° le poids du gaz oxygène qui s'était combiné avec le phosphore. Il a résulté que le phosphore en brûlant, absorbait un peu plus d'une fois et demie son poids d'oxygène, et j'ai acquis de plus la certitude que le poids de la nouvelle substance produite était égal à la somme du poids du phosphore brûlé et de l'oxygène qu'il avait absorbé : ce qu'il était au surplus facile de prévoir *à priori*.....

« La combustion du phosphore réussit également dans l'air de l'atmosphère, avec ces deux différences seulement : 1° que la combustion est beaucoup moins rapide, attendu qu'elle est ralentie par la grande proportion de gaz azote qui se trouve mêlé avec le gaz oxygène; 2° que le cinquième de l'air, tout au plus, est seulement absorbé, parce que cette absorption se faisant toute aux dépens du gaz oxygène, la proportion du gaz azotique devient telle vers la fin de l'opération, que la combustion ne peut plus avoir lieu.

« Le phosphore par sa combustion, soit dans l'air ordinaire, soit dans le gaz oxygène, se transforme, comme je l'ai déjà dit, en une matière blanche floconneuse très légère, et il acquiert des propriétés toutes nouvelles; d'insoluble qu'il était dans l'eau, non seulement il devient soluble, mais il attire l'humidité contenue dans l'air avec une étonnante rapidité, et il se résout en une liqueur beaucoup plus dense que l'eau, et d'une pesanteur spécifique beaucoup plus grande. Dans l'état de phosphore, et avant sa combustion, il n'avait presqu'aucun goût; par sa réunion avec l'oxygène il prend un goût extrêmement aigre et piquant : enfin, de la classe des combustibles, il passe dans celle des substances

(1) Voir p. 424 de ce volume.

incombustibles, et il devient ce qu'on appelle un acide. » (*Traité élémentaire de chymie*).

Hydratès de l'acide phosphorique. — C'est en 1835 que parut dans les *Annales de chimie* un résumé fait par Gay-Lussac du célèbre mémoire de Graham sur l'*isomérie de l'acide phosphorique*. Ce mémoire produisit dans la science une sensation considérable : on y trouvait, en effet, des idées absolument nouvelles.

« On sait que l'acide phosphorique ordinaire, aussi bien que plusieurs de ses sels, éprouvent par la calcination un changement dans leurs propriétés qui a excité une grande attention de la part de tous les chimistes. Le phosphate de soude ordinaire est un sel qui s'effleurit facilement, possède une réaction fortement alcaline, qui, d'après son analyse, contient 2 atomes de soude pour 1 atome d'acide, mais donne avec les sels d'argent un précipité jaune, dont la composition ne correspond pas au sel de soude, ainsi qu'on devrait s'y attendre, car il contient 3 atomes d'oxyde d'argent au lieu de 2. En outre, cet acide phosphorique dissout le blanc d'œuf coagulé, et ne précipite pas l'albumine récente.

« Mais l'acide qui a été calciné fournit avec la soude un sel tout différent, qui renferme beaucoup moins d'eau de cristallisation, ne s'effleurit pas, et dont la dissolution n'a pas une réaction alcaline. Le même sel se produit lorsqu'on calcine le phosphate de soude ordinaire : l'acide et le sel calciné ont reçu le nom, l'un d'acide pyrophosphorique, l'autre de pyrophosphate de soude. Une dissolution de ce dernier agit sur les sels d'argent, tout différemment que le phosphate ordinaire; le pyrophosphate d'argent n'est plus jaune, mais blanc; il ne contient pas 3 atomes d'oxyde d'argent comme le jaune, mais 2 seulement; et, par conséquent, ce précipité a une composition proportionnelle au sel de soude.

« On a de plus observé que l'acide pyrophosphorique, au lieu de dissoudre l'albumine, la coagule au contraire en flocons blancs et épais.

« Voilà où en sont les expériences que l'on a faites sur ces changements de propriétés.

« On n'a pas trouvé la moindre différence dans l'analyse des deux acides, et il était naturel d'imaginer que ces anomalies devaient être attribuées à une disposition particulière des atomes déterminée par l'action de la chaleur.

« Les amples et exactes recherches de M. Graham, ne laissent point de doute sur la cause véritable, et cette réaction aussi singulière que remarquable, s'explique avec une surprenante facilité.

« Les points principaux auxquels peuvent se réduire les résultats de ses recherches sont ceux-ci :

« Il n'existe qu'un seul acide phosphorique, mais bien trois combinaisons de cet acide avec l'eau ; cette eau joue le rôle de base et peut être remplacée par des bases fixes.

« L'un de ces acides phosphoriques (l'acide ordinaire, celui de Berzélius) renferme 3 atomes d'eau ; il est caractérisé par sa tendance à prendre également 3 atomes de base pour former tous ses sels. Dans le sel d'argent, ce sont 3 atomes d'oxyde d'argent; dans le sel de soude, 2 atomes de soude et 1 atome

d'eau qui remplace le troisième atome de soude, et que l'on peut remplacer par un atome de soude ; dans ses sels acides, il contient 1 atome de base fixe et 2 atomes d'eau. L'atome d'eau du sel de soude peut être éliminé par la calcination, mais non sans faire éprouver par là une altération à l'acide, car en le perdant, il se change en acide pyrophosphorique.

« Le second acide phosphorique, l'acide pyrophosphorique, contient 2 atomes d'eau ; toutes ses combinaisons salines renferment 2 atomes d'une base fixe ; ses sels acides, 1 atome de base fixe et 1 atome d'eau ; ainsi, dans toutes les circonstances, l'oxygène de la base ou des bases est à celui de l'acide comme 2 : 5.

« M. Graham a observé que c'est à tort que l'on a attribué à l'acide pyrophosphorique la propriété de précipiter l'albumine et le chlorure de baryum ; car cette propriété appartient à un nouvel acide qu'il nomme *métaphosphorique*, et qui a pour caractère distinctif que tous ses sels ne contiennent qu'un atome de base.

« La formule du phosphate de soude ordinaire est :

$$2NaO + H^2O + P^2O^5 ;$$

Si on le mêle avec du nitrate d'argent, il s'opère la décomposition suivante :

3 base $\left\{\begin{matrix}\text{2 atomes de soude}\\ \text{1 atome d'eau}\end{matrix}\right\}$ + 1 atome d'acide phosphorique.

3 atomes d'oxyde d'argent + 3 atomes d'acide nitrique.

« Il se forme du phosphate jaune basique d'argent, $3AgO + P^2O^5$, et les 3 atomes de base du sel de soude s'unissent aux 3 atomes d'acide nitrique ; mais il n'y a que 2 atomes de sa base qui enlèvent à l'acide nitrique ses propriétés acides, tandis que le troisième atome, qui est de l'eau, forme un hydrate avec l'acide nitrique ; c'est pour cela que la liqueur, bien que le phosphate de soude ait une réaction alcaline, est cependant acide après sa décomposition.

« La formule du phosphate acide de soude est $NaO + 2H^2O + P^2O^5$; sa décomposition avec le nitrate d'argent se fait comme il suit :

3 base $\left\{\begin{matrix}\text{1 at. de soude}\\ \text{2 at. d'eau}\end{matrix}\right\}$ + 1 at. d'acide phosphorique.

3 at. d'oxyde d'argent + 3 at. d'acide nitrique.

« On voit qu'il se forme également ici du phosphate jaune basique d'argent, qu'un seul atome d'acide nitrique est neutralisé, tandis que 2 atomes d'hydrate d'acide nitrique sont mis en liberté.

« Si l'on ajoute de la soude caustique à du phosphate de soude ordinaire, et qu'on évapore, on obtient un sel jusqu'alors inconnu, composé de 1 atome d'acide et de 3 atomes de soude ; il est clair que, dans ce cas, 1 atome d'eau du sel ordinaire a été éliminé et remplacé par 1 atome de soude. La formule de ce sel est :

$$3\,NaO + P^2O^5 ;$$

« Sa décomposition par le nitrate d'argent reproduit du phosphate basique d'argent; mais le liquide, après la décomposition, n'est ni acide, ni alcalin : elle s'opère de la manière suivante :

3 at. de soude + 1 at. d'acide phosphorique.
3 at. d'oxyde d'argent + 3 at. d'acide nitrique.

« Si l'on calcine au rouge du phosphate de soude, dont la composition à l'état sec est celle-ci :

2 soude, 1 eau } 3 base.
1 acide phosphorique.

le sel éprouve un changement, dans ce sens, qu'un atome d'eau est éliminé; on a alors un sel, du pyrophosphate de soude, renfermant deux atomes de soude pour un double atome d'acide phosphorique, et donnant avec les sels d'argent et d'autres sels une série de précipités dont la composition est la même. Dans la décomposition réciproque, la liqueur reste neutre; elle s'opère ainsi par exemple dans le sel d'argent :

2 soude, 1 acide phosphorique.
2 oxyde d'argent, 2 acide nitrique.

« L'acide, dans ces sels, même séparé des bases, conserve sa propriété de s'unir toujours à deux atomes de base; il reste quelque temps sans s'altérer, mais dissous dans l'eau il passe à l'état d'acide phosphorique ordinaire. On peut à peine douter que cette transformation repose sur une absorption d'eau; car si, lorsqu'il est libre, il prend 2 atomes d'eau pour former un hydrate, lesquels sont remplacés dans ses sels par 2 atomes de base; il faut pour qu'il passe à l'état d'acide phosphorique ordinaire, qu'il prenne peu à peu un troisième atome d'eau. L'expérience montre, en effet, que lorsqu'on chauffe de l'acide phosphorique sirupeux au-dessus d'une certaine limite, il passe à l'état d'acide pyrophosphorique en perdant de l'eau.

« On a une preuve rigoureuse de l'exactitude de ce résultat dans la manière dont se comporte le phosphate basique de soude. Il est formé de $3\,NaO + P^2O^5$, et ne peut être changé en pyrophosphate que par une forte calcination. La raison en est que, dans ce sel, l'acide reste combiné avec 3 atomes de base, même après la calcination, ce qui fait qu'il conserve toujours la faculté de se combiner avec 3 atomes de base.

« Maintenant si l'on mêle du pyrophosphate de soude, qui renferme donc $2\,NaO + P^2O^5$, avec de la soude caustique, et qu'on évapore à siccité, son acide passe entièrement à l'état d'acide phosphorique ordinaire; il se produit $3NaO + P^2O^5$.

« Le phosphate des os est un phosphate basique, qui contient plus de 2 atomes de chaux pour 1 atome d'acide phosphorique; une forte calcination ne le convertit pas plus que le phosphate de soude basique, en acide pyrophosphorique; mais si l'on ajoute à 8 parties d'os 2 parties d'acide sulfurique, et que l'on calcine de nouveau, il y a soustraction d'une partie de chaux, et le reste se

change en pyrophosphate, de la même manière que le sel de soude lorsqu'on lui enlève un atome d'eau.

« Si l'on fait chauffer le phosphate acide de soude, dont la formule est $NaO + 2H^2O$ P^2O^5, jusqu'à 190 ou 200°, il perd un des 2 atomes d'eau basique qu'il renferme, et sa composition devient :

$$\left.\begin{array}{l}\text{2 atomes soude}\\ \text{1 atome eau}\end{array}\right\} + \text{1 atome acide phosphorique.}$$

« Comme ne contenant plus en tout que deux atomes de base, il est changé par le fait en pyrophosphate acide, car l'acide pyrophosphorique n'est saturé qu'à moitié par la soude, l'une des bases, tandis que l'eau, c'est-à-dire l'autre base, ne lui enlève pas, comme on sait, ses propriétés acides. Avec les sels d'argent, de baryte, etc., on obtient des précipités qui sont identiques avec les pyrophosphates, car la liqueur dans laquelle ils se forment devient acide.

« Si l'on expose à la chaleur rouge ce pyrophosphate acide de soude ($NaO + H^2O + P^2O^5$), ou bien le sel acide ordinaire ($NaO + 2H^2O + P^2O^5$), ils éprouvent un changement nouveau et très remarquable ; il se produit un sel de soude nouveau différent dans ses propriétés de ceux connus jusqu'à présent. M. Graham le nomme *métaphosphate de soude*.

« En exposant à une chaleur rouge l'un ou l'autre de ces deux phosphates acides de soude, ils fondent en perdant toute leur eau, et prennent l'aspect d'un verre transparent qui est déliquescent à l'air ; la dissolution a une réaction très faiblement acide. L'acide phosphorique, renfermé dans ces sels, peut être séparé en précipitant le sel de soude avec un sel de plomb, et décomposant le précipité formé par de l'hydrogène sulfuré. Cet acide, qui est l'acide métaphosphorique, produit dans le chlorure de baryum un précipité floconneux, blanc d'opale, et qui se produit également avec des dissolutions très étendues ; il coagule l'albumine, propriété que ne possède aucun des deux autres acides phosphoriques, et que l'on a attribuée à tort à l'acide pyrophosphorique.

L'acide phosphorique ordinaire, chauffé jusqu'à la chaleur rouge, possède également ces deux propriétés ; ainsi, l'on ne peut douter que, par la calcination, il n'éprouve la même modification.

« Le métaphosphate de soude s'est produit comme il suit : le phosphate acide de soude $NaO + 2H^2O + P^2O^5$, ou bien le pyrophosphate acide de soude $NaO + H^2O + P^2O^5$ ont perdu, l'un ses 2 atomes d'eau, l'autre 1 atome seulement ; de sorte que le métaphosphate de soude est représenté par $NaO + P^2O^5$; on ne peut donner le nom de sel acide à cette composition, mais, d'après ses réactions, c'est un sel d'un genre à part, dont les propriétés sont dépendantes de la modification de l'acide phosphorique qui s'y trouve ; ses combinaisons, ainsi que le sel de soude, ne renferment qu'un atome de base.

« La dissolution de métaphosphate de soude précipite les sels d'argent en flocons gélatineux, qui s'agglomèrent lorsqu'on les dessèche à la chaleur de l'eau bouillante ; ce sel d'argent contient, comme celui de soude, 1 atome d'oxyde d'argent et un double atome d'acide phosphorique ; le métaphosphate de baryte a la même composition.

« Le métaphosphate de soude en dissolution conserve pendant un mois ses propriétés sans s'altérer ; si on l'évapore dans le vide sur de l'acide sulfurique, on obtient d'abord une masse gluante, qui, ensuite, devient cassante et semblable à une gomme, sans trace de cristallisation ; à l'état sec, il retient un peu plus d'un atome d'eau.

« Chauffé à 200° et maintenu pendant quelque temps à cette température, il se convertit en pyrophosphate de soude en perdant 2,63 p. 100 d'eau.

« Si on le fait *bouillir* avec de la soude caustique, ses propriétés n'éprouvent pas d'altération ; si, dans cet état, on l'évapore à siccité, ou si on le calcine légèrement, il se change en phosphate de soude basique $3NaO+P^2O^5$. »

ACIDE HYPOPHOSPHORIQUE (*ancien acide phosphatique*).

L'oxydation lente du phosphore à l'air humide et à la température ordinaire fournit un liquide acide, obtenu pour la première fois par Sage, mais étudié par Pelletier en 1785. Thénard et Dulong en firent l'analyse. Dulong le considérait comme un acide intermédiaire entre l'acide phosphoreux et l'acide phosphorique ; il lui donna le nom d'*acide phosphatique*. Cependant en faisant agir les bases sur cet acide, on n'avait jamais obtenu de sels particuliers ; aussi le considérait-on, jusqu'à ces derniers temps, comme un simple mélange d'acide phosphoreux et d'acide phosphorique. Mais M. Ph. Salzer est arrivé à obtenir des sels particuliers avec cet acide ; il existe donc bien réellement un acide intermédiaire entre l'acide phosphorique et l'acide phosphoreux, auquel on a donné le nom d'acide hypophosphorique.

Anhydre, il aurait pour formule PhO^1 ; comme il est bibasique, on peut le représenter par la formule $PhO^1.2HO$.

Sage préparait cet acide en mettant sur un entonnoir des bâtons de phosphore et en recueillant le liquide qui s'écoulait ; mais, par cette méthode, il arrivait souvent que le phosphore s'enflammait par suite d'une oxydation trop rapide. Pelletier modifia le procédé de Sage.

« Je suis parvenu, dit-il, à préparer une grande quantité d'acide phosphoreux (a. hypophosphorique) par le procédé de M. Sage, avec cette différence que je mets chaque cylindre de phosphore dans un petit tube de verre, dont l'extrémité inférieure est fermée en entonnoir, avec une petite ouverture pour laisser couler les petites gouttes d'acide phosphoreux qui se produit. J'ai environ 40 tubes qui contiennent chacun un seul cylindre de phosphore, et tous ces tubes sont mis dans un grand entonnoir placé sur un bocal ; je dispose cet appareil sur une assiette où j'ai soin de mettre de l'eau, afin d'avoir un air toujours humide qui accélère beaucoup la décomposition ou combustion insensible du phosphore ; je couvre l'appareil d'une cloche, pour le garantir de la poussière, mais d'une cloche tubulée pour permettre à l'air extérieur d'y entrer et de renouveler celui dont la portion d'air pur a été absorbée ; et s'il arrivait que la décomposition du phosphore fut trop prompte, comme cela a lieu quelque-

fois au commencement de l'opération, alors je ferme les ouvertures latérales de la cloche ; et comme le phosphore a absorbé tout l'air pur qui y était contenu, il n'y reste plus que de l'azote ou air impur qui n'est plus propre ni à la combustion ni à l'acidification du phosphore ; je laisse l'appareil un instant fermé, jusqu'à ce que la température se soit mise en équilibre avec celle de l'air atmosphérique : alors j'ouvre les ouvertures de la cloche, pour permettre à l'air qui y est enfermé de se renouveler.

« L'acide obtenu par ce procédé est bien différent de celui que l'on obtient en traitant le phosphore par l'acide nitreux (a. nitrique). Ce dernier est désigné dans la nouvelle nomenclature sous le nom d'acide phosphorique ; le premier, celui qui est obtenu par le *deliquium* du phosphore, est désigné sous le nom d'acide phosphoreux : il peut en effet s'unir à une plus grande quantité d'air pur, et en l'échauffant il fournit du gaz hydrogène phosphoré ».

ACIDE PHOSPHOREUX.

Anhydre. — Sage, en 1777, obtint l'acide phosphoreux anhydre en faisant passer très lentement un courant d'air bien sec dans un tube contenant des fragments de phosphore maintenus à une basse température. L'acide phosphoreux se dépose à l'état de flocons blancs.

Hydraté. — L'acide phosphoreux hydraté a été préparé, pour la première fois, à l'état de pureté par Davy, en 1812. Lorsque, dans un tube de verre, on sublime du phosphore à travers du sublimé corrosif en poudre, on obtient un liquide incolore qui est du chlorure de phosphore. Ce liquide mêlé à l'eau fournit de l'acide chlorhydrique et de l'acide phosphoreux, par suite de la décomposition de l'eau :

$$Ph\,Cl^3 + 6HO = PhO^3\,3HO + 3H\,Cl.$$

On chasse ensuite l'acide chlorhydrique en évaporant rapidement la dissolution jusqu'à consistance sirupeuse.

ACIDE HYPOPHOSPHOREUX.

Cet acide a été découvert par Dulong, en 1816. « L'acide au minimun d'oxygène, que je propose de nommer *acide hypo-phosphoreux*, dit Dulong, est produit par la réaction de l'eau sur les phosphures alcalins.

« Lorsque ceux-ci sont convenablement préparés, il résulte de la décomposition qu'ils font éprouver à l'eau, du gaz hydrogène phosphoré à proportions variables, et deux acides qui neutralisent exactement la base du phosphure. L'un de ces acides est l'acide phosphorique, l'autre est l'acide hypophosphoreux. En employant le phosphure de baryte, on peut obtenir très facilement ce dernier acide dans son état de pureté. Il suffit pour cela de séparer, par le filtre, le phosphate insoluble, de l'eau qui tient en dissolution l'hypophosphite de ba-

ryte, et de précipiter la base de ce sel par une quantité convenable d'acide sulfurique. La dissolution acide qui reste peut être concentrée par l'évaporation ; il ne se dégage que de l'eau pure, et l'on obtient un liquide visqueux, fortement acide et incristallisable. Par une chaleur plus forte, on le décompose ; il se développe du gaz hydrogène phosphoré, un peu de phosphore de sublime, et il reste dans la cornue de l'acide phosphorique en grande partie combiné avec le verre ».

HYDROGÈNES PHOSPHORÉS.

L'hydrogène phosphoré spontanément inflammable a été découvert par Gengemble, en 1783, en faisant bouillir, dans un tube de verre soufflé en boule à son extrémité, une dissolution de potasse ou de soude caustiques avec du phosphore coupé en petits morceaux.

En 1791, Raymond, l'un des élèves de Fourcroy, indiqua un moyen pour obtenir ce gaz en plus grande quantité ; ce procédé consiste à chauffer le phosphore avec de la chaux vive légèrement humectée dans une cornue en grès, dont le col porte un tube qui se rend sous une éprouvette rempli de mercure.

Pearson, professeur de chimie à Londres, donna dans un mémoire publié en 1792, le résultat de ses études sur la combinaison du phosphore avec la chaux vive. Il fit chauffer 240 grains de chaux vive et 60 grains de phosphore, dans un tube de verre luté, pendant 20 minutes, à la température du rouge. Ayant ensuite cassé le tube refroidi, il trouva un mélange d'une poudre noirâtre et d'une poudre blanche, qui pesait 30 grains. Pearson prit un peu de la poudre noirâtre pour en déterminer le goût et vit avec surprise qu'elle faisait explosion sur sa langue. Il en mit alors quelques grains dans l'eau, elle devint noire, et il se dégaga des bulles d'hydrogène phosphoré qui s'enflammait spontanément à l'air.

Pelletier, en 1790, obtint un gaz très analogue au précédent, mais qui n'était pas spontanémnnt inflammable à l'air, en soumettant l'acide phosphoreux à l'action de la chaleur. H. Davy montra ensuite que le gaz non spontanément inflammable est, comme l'autre, de l'hydrogène phosphoré.

En 1826, Dumas fit des expériences pour déterminer la composition de ces deux hydrogènes phosphorés. Ses analyses le conduisirent à assigner la formule $Ph\,H^3$ à l'hydrogène phosphoré non spontanément inflammable, et la formule $Ph\,H^2$ à l'hydrogène phosphoré spontanément inflammable.

Rose, à la suite de nombreux travaux, crut pouvoir conclure que les deux gaz hydrogènes phosphorés sont isomères et ont tous deux la composition représentée par la formule $Ph\,H^3$. Cette théorie a été pendant fort longtemps admise en Allemagne.

Graham admettait, d'après les expériences de Rose, que les deux gaz hydrogènes phosphorés avaient la même composition $Ph\,H^3$, mais il attribuait l'inflammabilité spontanée de l'un au mélange de corps étrangers.

Enfin, en 1835, l'astronome Le Verrier, reprenant cette question, découvrit l'hydrogène phosphoré solide ; il l'obtenait en exposant à la lumière diffuse l'hydrogène phosphoré gazeux spontanément inflammable. Il fit ensuite l'analyse des deux gaz hydrogènes phosphorés en les chauffant en présence du cuivre métallique, de manière à recueillir et à mesurer le volume d'hydrogène dégagé. Il constata ainsi que la composition de l'hydrogène phosphoré non spontanément inflammable, provenant de la décomposition de l'acide phosphoreux, correspond à la formule $Ph\ H^3$, tandis que l'hydrogène phosphoré spontanément inflammable contient toujours un petit excès de phosphore, plus ou moins considérable suivant que le gaz est plus ou moins inflammable. En exposant ce dernier gaz à la lumière du soleil, en présence de l'eau, il vit sa composition se modifier et devenir la même que celle de l'hydrogène non spontanément inflammable obtenu par la décomposition de l'acide phosphoreux.

Le Verrier essaya de caractériser les circonstances qui déterminent l'altération du gaz inflammable.

« Il me suffira à cet effet, dit-il, de rétablir l'action d'un agent sur lequel il ne paraît pas qu'on ait porté une attention suffisante ; je veux parler de la lumière. On sait depuis longtemps que les rayons directs du soleil peuvent altérer rapidement le gaz inflammable. Or cette propriété doit s'étendre à la lumière diffuse avec quelques modifications, et ce fait si simple fera disparaître de l'histoire du gaz inflammable les anomalies qu'elle présente.

« Prenons deux ballons en verre mince, et remplissons-les d'eau rigoureusement privée d'air, ce qui exige qu'on la fasse bouillir dans les ballons minces ; faisons-y ensuite passer du gaz bien inflammable ; plongeons profondément les cols dans le mercure, afin d'éviter toute communication avec l'air, et plaçons aussitôt ces ballons dans une obscurité complète : ils pourront rester dans cette situation autant de jours qu'on le voudra, sans donner le plus petit dépôt d'hydrure, sans que le gaz perde en rien la propriété de s'enflammer spontanément au contact de l'air.

« Mais retirons un de ces ballons, et plaçons-le à une lumière diffuse, même assez faible, tandis que le second restera dans l'obscurité ; au bout de deux heures, l'eau du premier sera devenue entièrement jaune. Cette altération qui commencera par le gaz dissous s'étendra ensuite aux autres portions, et selon que la lumière sera forte ou faible, il suffira de quelques heures ou il faudra plusieurs jours pour que le gaz ait perdu entièrement la propriété de s'enflammer au contact de l'air. Cependant le gaz du ballon qui est resté plongé dans l'obscurité n'aura rien éprouvé dans cet intervalle, et on pourra le conserver ainsi indéfiniment.

« Si la lumière diffuse était trop faible, et si le ballon dans lequel on expose le gaz était en verre un peu épais, l'expérience pourrait ne pas réussir. Ainsi dans un flacon épais, à la lumière diffuse et sur l'eau privée d'air, j'ai conservé en hiver du gaz inflammable pendant trois mois ; mais au mois de mai, la lumière étant devenue plus intense, le gaz a fini par s'altérer.

« Ces diverses remarques montrent que l'eau privée d'air ne peut, sans le secours de la lumière, altérer le gaz inflammable. L'action de la lumière est à son

tour singulièrement favorisée par la présence de l'eau, quoique celle-ci ne paraisse pas tout à fait indispensable à la production du phénomène. On sait depuis longtemps que le gaz inflammable bien sec n'éprouve aucune altération à la lumière diffuse. J'ai d'ailleurs, pendant le mois de juin, conservé plusieurs jours, sous une forte lumière directe dont la durée peut être évaluée à soixante heures, du gaz inflammable *bien sec*, sans qu'il ait subi d'altération. L'intérieur de la cloche se recouvrait cependant d'une légère couche jaune, et plus tard le gaz a fini par ne plus brûler, mais il a toujours continué à répandre des vapeurs blanches au contact de l'air, et le soleil n'a pu le purifier entièrement qu'après l'addition d'une petite quantité d'eau. Si, au contraire, on introduit l'eau dès le commencement de l'essai, le gaz peut cesser de brûler au bout de deux ou trois heures; il pourra suffire de huit à dix heures pour qu'il ne donne plus de fumée au contact de l'air; l'influence de l'eau n'est donc pas douteuse. Sans la lumière elle ne peut rien, mais sans elle la lumière diffuse ne peut rien à son tour, et la lumière directe n'agit qu'avec difficulté et incomplètement.

« En répétant ces expériences, on doit prendre garde que la couche jaune qui tapisse l'intérieur du ballon ne vienne à préserver le gaz de l'action de la lumière ; car, si à cette époque, le gaz jouit encore de la propriété de s'enflammer à l'air, et qu'on opère à la lumière diffuse, l'altération pourra bien ne pas continuer. Pour remédier à cet inconvénient, qui empêcherait d'opérer avec sécurité dans la préparation de l'hydrure de phosphore, il est convenable de ne pas remplir entièrement les ballons de gaz, mais d'y laisser un peu d'eau. En les agitant alors de temps à autre, l'eau enlève la couche formée, et une autre se dépose. On évite par là des explosions dont le moindre inconvénient serait d'introduire de l'oxyde de phosphore dans la préparation.

« L'action de l'eau aérée dans l'obscurité mérite aussi d'être remarquée. Comme elle ne peut attaquer que les portions successives du gaz qui se dissolvent, elle agit beaucoup plus lentement que la lumière ; peu à peu elle brûle une portion de l'hydrure de phosphore, et précipite l'autre. Le gaz phosphure trihydrique ne paraît pas attaqué dans cette circonstance.

« Revenant actuellement sur nos pas, rapprochons des analyses des gaz phosphorés les circonstances qui donnent lieu à la précipitation de l'hydrure de phosphore, et qui sont les mêmes que celles dans lesquelles s'altère le gaz inflammable. La réunion de ces faits nous portera naturellement à penser que l'inflammation spontanée au contact de l'air est dû à la présence d'un phosphure hydrique particulier qui, par l'action de la lumière, laisse précipiter de l'hydrure de phosphore. D'après des expériences dues à M. Gay-Lussac, la lumière paraît agir dans beaucoup de cas comme une température de 150 à 155 degrés, et il semble en être à peu près ainsi dans la question qui nous occupe. L'hydrure de phosphore est d'abord précipité par la chaleur, puis, par une chaleur plus forte, le gaz phosphoré trihydrique s'altère lui-même.

« On peut encore se demander si l'hydrure de phosphore prend naissance par l'action de la lumière, ou bien s'il était préalablement formé et simplement tenu en suspension, et comme dissous par du gaz phosphure trihydrique. Cette dernière hypothèse nous semble inadmissible. Il paraîtrait en effet bizarre qu'un

corps solide qui se décompose par la chaleur avant sa volatilisation, pût être ainsi, à la température ordinaire, tenu en suspension par un gaz : et de plus il faudrait supposer que ce même corps qui, dans l'état d'isolement, ne s'enflamme qu'à une température élevée, peut, tenu en suspension, s'enflammer à la température ordinaire. Nous croyons, au contraire, pouvoir admettre que l'hydrure de phosphore n'existe point tout formé dans le gaz inflammable, et qu'il ne prend naissance que par l'action de la lumière. Les considérations suivantes nous semblent, à défaut de preuves directes, donner à cette opinion un grand degré de probabilité.

« L'analyse indiquant toujours un excès notable de phosphore dans le gaz inflammable, il est impossible de supposer que ce corps soit un composé unique et homogène ; il dérogerait aux lois simples des rapports chimiques. La faiblesse du précipité produit par la lumière vient à l'appui de cette assertion. Il faut donc que dans le gaz inflammable le gaz phosphure trihydrique soit mélangé avec un phosphure moins hydrogéné que lui. Ce phosphure ne pouvant être le phosphure monohydrique qui est solide, on est conduit à penser que ce doit être le phosphure bihydrique dont la formule atomique est PhH^2. Ce phosphure qui correspondrait à l'acide hypophosphoreux, serait gazeux et susceptible de s'enflammer au contact de l'air. Soumis à l'action de la lumière, il se décomposerait en phosphure monohydrique et en phosphure trihydrique. Ce serait donc un composé très peu stable, comme l'oxyde nitrique auquel il correspond.

« Il ne paraît pas facile d'opérer la séparation des gaz bihydrique et trihydrique qui sont compris dans le gaz inflammable ; car ces deux composés doivent avoir la plus grande analogie. On peut cependant se former une idée approchée des quantités respectives de ces gaz qui entrent dans le gaz inflammable, en admettant que celui-ci donne $\frac{2}{30}$ de son poids d'hydrure de phosphore. Il doit contenir environ $\frac{1}{15}$ de son poids de gaz bihydrique, proportion qui varie toutefois suivant la température à laquelle le gaz a été formé. »

Le Verrier conclut en admettant que l'hydrogène est susceptible de former avec le phosphore les combinaisons suivantes :

« 1° Un hydrure solide dont la composition est PhH.

« 2° Un gaz altérable à la lumière, spontanément inflammable au contact de l'air, et qui n'a pu encore être isolé : sa formule atomique est PhH^2.

« 3° Un gaz inaltérable à la lumière, non inflammable au contact de l'air, et dont la formule est PhH^3.

« 4° Enfin, d'après Henri Rose, le phosphure de plomb cristallisé donne par la chaleur un gaz pentahydrique dont la formule est PhH^5.

L'hydrure solide a, en réalité, la formule PhH^3, et non PhH comme le croyait Le Verrier. Ce fut M. Paul Thénard qui isola ce phosphure d'hydrogène, en 1845.

M. Paul Thénard opérait sur du gaz spontanément inflammable, obtenu en traitant par l'eau du phosphure de calcium bien pur.

Il soumit ce gaz aux expériences suivantes :

« On prit un demi-litre environ de gaz spontanément inflammable bien sec ; une partie fut immédiatement employée à doser l'hydrogène libre qu'il contenait : l'autre fut mise au soleil et abandonnée plusieurs jours. (C'était pendant l'été au mois de juillet, par un temps magnifique).

« Au bout de quelques jours, la cloche fut tapissée d'une matière jaune, très adhérente aux parois, et demi-transparente à cause du peu d'épaisseur de la cloche.

« Une petite partie du gaz fut mise dans une éprouvette dont le verre était bien net ; celle-ci ne fut plus tapissée de matière jaune ; le gaz fut essayé ; il n'était plus spontanément inflammable, et la quantité d'hydrogène libre n'avait pas varié.

II. — « Dans 250 cent. cubes de gaz hydrogène phosphoré spontanément inflammable, bien sec, on fit passer un cent. cube de gaz chlorhydrique : aussitôt, il y eut un dépot de matière jaune, et le gaz devint non spontanément inflammable. La quantité d'hydrogène libre n'avait pas varié. Le volume du gaz était resté sensiblement le même ; peut-être était-il un peu augmenté.

« Quand, au lieu de gaz spontanément inflammable, on employait du gaz non spontanément inflammable, il n'y avait aucune variation dans le volume, ni aucun dépôt de matière jaune.

« Du reste, après le traitement, les deux gaz se ressemblaient tout à fait, ils avaient les mêmes propriétés ; l'acide chlorhydrique n'existait dans chacun d'eux qu'à l'état de mélange, et il était facile de l'en retirer sans altérer en rien le phosphure hydrogéné.

III. — « Dans l'acide chlorhydrique liquide, on a fait passer du gaz spontanément inflammable ; il y a eu production instantanée de matière jaune, qu'on a recueillie, et le gaz n'était plus spontanément inflammable.

« Le gaz non spontanément inflammable, placé dans les mêmes circonstances, n'a donné lieu à aucun dépôt de matière.

IV. — On a fait passer 1 cent. cube de gaz bien spontanément inflammable, dans du gaz qui ne l'était pas et qui provenait, soit de l'acide phosphoreux, soit de l'abandon du gaz spontanément inflammable à la lumière solaire, ou de son traitement par l'acide chlorhydrique ; aussitôt le mélange devenait spontanément inflammable.

« Les traitements comparatifs des gaz phosphorés par le potassium, le sodium, le fer, le cuivre, l'étain, le plomb, le zinc ; les chlorures de mercure, de cuivre ; les sulfures de nickel, de fer, de cobalt, n'ont rien donné de précis.

« Des expériences précédentes, il résulte les faits suivants :

« 1° Le gaz spontanément inflammable donne un dépôt de matière jaune, tandis que le gaz non spontanément inflammable n'en donne jamais.

« 2° Quand le gaz spontanément inflammable ne donne plus de matière jaune, il n'est plus spontanément inflammable et ressemble tout à fait au gaz qui ne l'a jamais été.

« 3° La variation de volume du gaz spontanément inflammable, en perdant cette propriété, est à peine sensible.

« 4° La quantité d'hydrogène libre ne varie jamais dans le gaz spontanément inflammable, par le dépôt de matière jaune.

« 5° Si, par anticipation, nous admettons que la matière jaune est un phosphure d'hydrogène composé, non pas d'équivalents égaux de phosphore et d'hydrogène, comme l'a dit M. Le Verrier, mais de 2 équivalents de phosphore et 1 d'hydrogène ; si nous nous rappelons que le gaz spontanément inflammable a pour densité 1,761, tandis que 1,214 est la densité du gaz non spontanément inflammable, comme l'a démontré M. Dumas ; alors il nous sera bien difficile d'admettre la théorie de l'isomérie.

« En effet, la différence entre les densités nous apprend que si les éléments des deux phosphures hydrogénés sont dans la même proportion, toutefois la condensation des gaz doit être plus grande dans le gaz spontanément inflammable que dans l'autre. Par conséquent, quand la modification spontanément inflammable passe à l'état non spontanément inflammable, il doit y avoir une augmentation dans le volume, ce qui est contraire à l'expérience. On ne peut donc dire que les deux gaz ne diffèrent que par la condensation.....

« Il est aisé de voir combien la théorie de l'isomérie était défectueuse ; avec elle, il était impossible d'expliquer tous ces faits et quelques autres que je passe sous silence ; j'avoue que la détruire n'était pas résoudre la question, c'était seulement apprendre qu'on ne savait pas. Tous les phénomènes semblaient, au contraire, s'expliquer, en admettant que le gaz spontanément inflammable était absolument le même que celui qui ne l'était pas, à cela près qu'il contenait une très petite quantité d'un gaz particulier, intermédiaire entre le phosphure solide et l'hydrogène phosphoré non spontanément inflammable.

« Mais pourquoi ce gaz intermédiaire était-il là en si petite quantité ? Comment s'y trouvait-il ? Quand prenait-il naissance ? Pourquoi n'était-il pas en proportion définie et semblait-il se séparer de toutes les lois générales de la chimie ?

« J'essayai d'approfondir ce mode d'envisager la question et je m'efforçai de voir si ce n'était pas seulement en apparence que les lois générales étaient changées : bientôt j'en acquis la presque certitude. L'expérience m'avait appris que 1 centième de gaz spontanément inflammable suffisait pour communiquer cette propriété à celui qui ne l'était pas. Examinant ensuite les résidus de la préparation des gaz spontanément et non spontanément inflammables, au moyen de phosphures de chaux et de l'eau pour le premier ; du phosphure de chaux et de l'acide chlorhydrique pour le second, je retrouvai une grande quantité de phosphure solide.

« Ce corps, si intimement lié à la cause de l'inflammabilité, ne se formait donc plus en quantité presque microscopique ; il se produisait, au contraire, en abondance.

« Il est aisé de concevoir quel intérêt devait avoir cette observation ; le fait devait être étudié avec soin ; il fallait rechercher toutes les circonstances qui se rattachaient à la formation, à la composition et à la décomposition de phosphure de chaux, avant d'entamer la question des hydrogènes phosphorés. C'est la marche que j'ai suivie. »

M. Paul Thénard fit alors une étude particulière du phosphure de calcium, et

de toutes les circonstances qui se rattachent à sa composition et à sa décomposition.

D'après ses analyses, le phosphure de calcium a pour formule

$$2\,(Ph\,O^5.\,2\,Ca\,O) + 5\,Ca^3.\,Ph$$

Ce composé traité par l'acide chlorhydrique se divise en deux parties : pour 3 équivalents de l'hydrure gazeux $Ph\,H^3$, il donne un équivalent d'hydrure solide $Ph^3\,H$.

M. Paul Thénard, d'après ses expériences, fut conduit à prévoir l'existence d'un phosphure intermédiaire entre le phosphure gazeux et le phosphure solide, auquel était dû l'inflammabilité du gaz hydrogène phosphoré.

« Il est à remarquer, en effet, que le phosphure solide, ajouté au phosphure gazeux qui se dégage lorsqu'on traite le phosphure de chaux par l'acide chlorhydrique, donnerait un corps intermédiaire, de composition simple, dans lequel l'hydrogène remplacerait le calcium dans le phosphure de calcium.

« Une multitude de substances, comme les acides bromhydrique, chlorhydrique, le protochlorure de phosphore, l'acide arsénieux, le sulfate de chaux en poudre, décomposaient ce corps par de simples effets de contact, de même qu'ils précipitent instantanément du phosphure solide quand on les met dans du gaz spontanément inflammable, et lui font perdre cette propriété.....

« Quel est l'état probable de ce nouveau corps ? S'il était gazeux, il paraît certain que (lorsqu'on décompose le phosphure de calcium par l'eau) il s'en produirait de grandes quantités, surtout au commencement de l'expérience ; son abondance serait alors accusée par le dépôt d'une grande quantité de matière jaune. S'il était solide, il semblerait trop peu volatil à la température de l'expérience pour être dissous et entraîné par le gaz, et lui communiquer des propriétés si singulières.

« Mais liquide, il remplissait toutes les conditions ; sa tension lui permettait d'être entraîné par un courant de gaz ; cependant il resterait, pour la plus grande partie, exposé à l'action décomposante de l'eau, de la chaux, du phosphure de calcium lui-même.

« Si j'ajoute, qu'en projetant peu à peu dans de l'acide chlorhydrique très faible du phosphure de calcium, il se déposait quelquefois une matière poisseuse qui, par le contact de l'air, prenait feu tout à coup, et qui ne pouvait être que du phosphure d'hydrogène, l'admission d'un phosphure intermédiaire et liquide ne paraîtra plus dénuée de fondement ; je devais tenter de le produire et déterminer les meilleures conditions de sa formation.

« Il est évident que le choix d'un lieu obscur devait être favorable ; je devais ensuite rechercher le point où le gaz hydrogène phosphoré spontanément inflammable était doué de cette propriété au plus haut degré, afin d'en retirer le nouveau phosphure.

« Pour cela, je préparai du gaz spontanément inflammable, en chauffant l'appareil producteur à dives degrés : 20° et 100°, 40° et 80°, 60° et 70°, et me mettant d'ailleurs pour chaque changement de température dans des conditions de production tout à fait identiques ; puis je déterminai la quantité minimum

de gaz qu'il fallait dans chaque cas pour rendre spontanément inflammable un même volume de gaz hydrogène libre. C'est ainsi que je trouvai qu'entre 60 et 70 degrés le gaz possédait cette propriété au plus haut point.

« Je dois dire que dans une de ces expériences, ayant perdu de vue l'appareil pendant un instant, j'aperçus à mon retour un liquide incolore déposé en petites gouttelettes sur la paroi intérieure du tube à dégagement. Ce liquide réfractait si vivement la lumière qu'il attira mon attention; bientôt je le vis devenir jaune, puis opaque, et finir par faire place à du phosphure solide; c'était le phosphure d'hydrogène que je cherchais. »

M. Paul Thénard étudia ensuite les propriétés de ce phosphure liquide, son mode de formation, sa préparation, etc. Il lui assigna pour formule $Ph\,H^3$, ou mieux $5\,Ph\,H^3$.

ARSENIC.

L'arsenicum (ἀρσενικόν) des anciens n'était pas l'arsenic métallique, mais bien l'*orpiment* et la *sandaraque* (sulfures d'arsenic). « L'arsenic, dit Pline, se compose de la même matière que la sandaraque. Le meilleur est de la couleur du plus bel or; celui qui est plus pâle, ou semblable à la sandaraque, est moins estimé. Il en est un troisième, qui participe du jaune de l'or et de la couleur de la sandaraque. Les deux dernières espèces sont écailleuses; la première est sèche, pure, et se fend selon la direction de ses veines très déliées. »

Aristote, Théophraste et Dioscoride parlent également de l'orpiment et de la sandaraque.

Strabon nous apprend qu'on exploitait une mine de *sandaraque* dans la province du Pont. « Sous le nom de Sandaracurgium on désigne une montagne dans laquelle on a pratiqué de profondes excavations et de longues galeries donnant accès aux ouvriers mineurs, que les fermiers chargés de l'exploitation sont réduits à recruter parmi les esclaves vendus comme malfaiteurs; car, indépendamment des fatigues attachées à ce genre de travail, on assure que l'air qui circule dans ces mines est rendu irrespirable et mortel par l'odeur infecte des terres qui contiennent le minerai, ce qui abrège nécessairement la vie des ouvriers. Et le fait est qu'on est souvent obligé d'interrompre les travaux devenus complètement improductifs, parce que le nombre des ouvriers, qui en temps ordinaire est de plus de deux cents, est sans cesse diminué par les maladies et les décès. »

On ignore quel est le chimiste qui prépara le premier l'arsenic métallique. Peut-être est-ce Albert-le-Grand qui l'obtint en traitant une partie d'orpiment avec deux parties de savon. Paracelse dit que l'arsenic traité à la sublimation avec la chaux d'œufs devient blanc comme de l'argent; il semble donc avoir connu l'arsenic métallique.

Cependant, d'après M. Berthelot, l'arsenic métallique aurait été connu bien auparavant. « On savait, dit-il, changer les sulfures d'arsenic en acide arsé-

nieux par des grillages ménagés, précédés par l'action de divers réactifs (vinaigre, sel, etc.), ainsi que le montre une description détaillée d'Olympiodore, auteur du Ve siècle.

« En voici le résumé : « L'arsenic (sulfuré) est une espèce de soufre qui se volatilise promptement... Prenant de l'arsenic lamelleux couleur d'or 14 onces, tu « le coupes en morceaux, tu le phorphyrises... : puis tu fais tremper dans du vinaigre, pendant 2 ou 3 jours et autant de nuits, la matière renfermée dans un « vase de verre à col étroit, afin qu'elle ne se dissipe pas... décante ensuite et lave « avec de l'eau pure jusqu'à ce que l'odeur de vinaigre soit disparu... Laisse la « masse se dessécher et se contracter à l'air ; mélange et broie avec 5 onces de sel « de Cappadoce... Opère ensuite dans un vase de verre luté, vase imaginé par « Africanus (auteur du IIIe siècle), et muni d'un double couvercle luté, afin que « l'arsenic brûlé ne se dissipe pas. Fais-le donc brûler à plusieurs reprises et pulvérise-le, jusqu'à ce qu'il soit devenu blanc. On obtient ainsi de l'alun blanc et « compact ».

« On voit que l'acide arsénieux est désigné dans ce passage *sous le nom d'alun*: ailleurs, il est appelé *céruse*. Mais la description ne laisse aucun doute sur sa nature.

« En faisant réagir soit l'acide arsénieux, soit les sulfures d'arsenic sur les métaux purs ou alliés, par fusion dans un creuset, ou par évaporation et cémentation dans un appareil de digestion, les alchimistes communiquaient aux métaux diverses teintures superficielles ou profondes, de façon à obtenir soit des alliages blancs, analogues au tombac, soit des alliages dorés ; alliages qu'ils cherchaient ensuite à faire passer pour de l'or ou de l'argent véritable.

« Ces teintures des métaux, analogues à celles que développent le mercure, jointes à la volatilité de l'arsenic et de ses composés, les conduisirent à assimiler l'arsenic lui-même au mercure et à le regarder comme un second mercure, mercure tiré de l'arsenic (sulfuré) ou de la sandaraque, par opposition au mercure ordinaire tiré du cinabre. L'aptitude de l'arsenic métallique à se sublimer à la façon du mercure, dans des conditions de température et de désulfuration analogues, ainsi que sa faculté de ramollir les métaux et de former avec eux des alliages fusibles et colorés ; enfin, l'existence du réalgar, souvent confondu avec le cinabre, en raison de sa couleur, donnaient une force apparente à cette assimilation.

« Fixez le mercure tiré de l'arsenic (sulfuré) ou de la sandaraque, dit le Pseudo-Démocrite, projetez-le sur le cuivre et le fer traité par le soufre, et le métal « deviendra blanc ». Ailleurs, dans un fragment, attribuable à Zosime, sous le titre de « Fabrication du mercure », on lit : « Prenant de la céruse et de la « sandaraque par parties égales, délaie avec du vinaigre jusqu'à ce que la masse s'épaississe ; ensuite, mettant dans un vase non étamé, recouvre avec un « couvercle de cuivre ; lute tout autour et fais chauffer doucement sur des « charbons. Lorsque tu présumes que l'opération est à point, découvre légèrement, et, avec une barbe de plume, enlève le mercure ».

« Cette préparation est fort claire, ajoute M. Berthelot, à quelques détails près ; elle répond à une préparation d'arsenic métallique sublimé. Les traités des alchimistes grecs renferment un grand nombre d'indications analogues ».

Schroeder, dans sa *Pharmacopée* publiée en 1649, indique un procédé pour obtenir le régule d'arsenic en décomposant l'orpiment au moyen de la chaux, ou l'acide arsénieux par le charbon.

En 1675, Lemery fit connaître la méthode suivante : « Pulvérisez et mêlez exactement une livre d'arsenic avec six onces de cendres gravelées ; incorporez cette poudre dans une livre de savon mou, et faites une pâte que vous mettrez dans un grand creuset, et vous le couvrirez d'un couvercle de terre qui ait un trou au milieu ; placez votre creuset dans un fourneau à vent, et donnez un petit feu au commencement, puis l'augmentez assez fort, afin que la matière se mette en fusion bien claire ; jetez-la dans un mortier graissé avec du suif ou dans un culot : frappez un peu autour avec des pincettes, et laissez refroidir la matière, puis la renversez, vous trouverez au fond du mortier un régule d'arsenic que vous séparerez des scories. »

Brandt, en 1733, fit une étude spéciale de l'arsenic. Macquer en 1745, Monnet en 1773, Bergman, en 1777, et Schéele complétèrent les recherches de Brandt. Brouwall est le premier qui ait classé l'arsenic parmi les *métaux*, en se fondant principalement sur l'aspect extérieur, l'éclat et le densité de ce corps. Il reconnut, en outre, que l'arsenic et le soufre se trouvent dans presque tous les minerais.

ACIDE ARSÉNIEUX

L'acide arsénieux était connu depuis fort longtemps sous le nom d'arsenic blanc ; Dioscoride, en effet, en fait déjà mention. Mais ce fut Brandt, qui, en 1773, le considéra le premier comme une chaux (oxyde) métallique.

Au moyen-âge les empoisonnements avaient lieu surtout avec l'arsenic *sublimé*, c'est-à-dire avec l'acide arsénieux. Charles le Mauvais, roi de Navarre, chargea, en 1384, le ménestrel Woudremer d'empoisonner Charles VI, roi de France, le duc de Valois, son frère, et ses oncles les ducs de Berri, de Bourgogne et de Bourbon. Voici les instructions qu'il lui donna à ce sujet : « Il est une chose qui se appelle *arsenic sublimat*. Si un homme en mangeait aussi gros que un poiz, jamais ne vivrait. Tu en trouveras à Pampelune, à Bordiaux, à Bayonne et par toutes les bonnes villes où tu passeras, à hotels des apothicaires. Prends de cela et fais en de la poudre, et quand tu seras dans la maison du roy, du comte de Valois, son frère, des ducs de Berry, Bourgoigne et Bourbon, tray-toi près de la cuisine, du dréçouer, de la bouteillerie et de quelques autres lieux où tu verras mieulx ton point ; et de cette poudre met ès potages, viandes ou vins, au cas que tu le pourras faire à ta seureté ; autrement ne le fay point. » Voudremer fut pris, jugé et écartelé en place de Grèves, en 1384.

C'est avec l'acide arsénieux que la Toffana composait, à la fin du XVIIe siècle, le poison qu'on nommait alors *aqua Toffana acquetta di Napoli*, et avec lequel elle fit périr, dit-on, plus de six cents personnes, entre autres, deux papes, Pie III et Clément XIV. En 1718, le procès de la Toffana fut instruit à Rome. Soumise à la question, elle déclara qu'elle ne ferait connaître son secret qu'au pape

et à l'empereur Charles VI, qui se trouvait alors en Italie. L'empereur le communiqua ensuite à Garelli, son médecin, qui en fit part à son ami Hoffmann, dont l'ouvrage publié en 1729 revéla le secret de la Toffana.

L'acide arsénieux était le poison favori des Borgia et de la Brinvillers.

ACIDE ARSÉNIQUE

L'acide arsénique a été découvert par Schéele, en 1775. « On prend, dit-il, deux onces d'arsenic blanc réduit en poudre très fine dans un mortier de verre; on les met dans une cornue de verre : on verse dessus sept onces d'acide muriatique pur; on adopte le récipient et on fait bouillir doucement le mélange jusqu'à ce que l'arsenic soit dissous. Avant que la dissolution soit refroidie, on y ajoute 3 $^1/_2$ onces d'acide nitreux pur (a. nitrique); on remet dans la cornue l'acide qui avait déjà passé dans le récipient; on ajuste de nouveau le récipient, mais sans luter cette fois les jointures. Le mélange commence à bouillonner, et il s'élève un esprit de nitre plus volatil et plus rouge; on continue à distiller doucement jusqu'à ce qu'on ne voye plus de vapeurs rouges; on ajoute alors une once d'arsénic bien pulvérisé; on place le récipient et on fait bouillir jusqu'à ce qu'elle soit dissoute. Après cela on verse dans la cornue 1 $^1/_2$ once d'acide nitreux, qui occasionne une nouvelle effervescence et des vapeurs rutillantes; le récipient étant ajusté, on distille jusqu'à siccité; il reste une masse blanche; à la fin on augmente le feu jusqu'à ce que la matière soit rouge partout. L'acide qui a passé dans le récipient peut être employé plusieurs fois pour la même opération. Quand la cornue est refroidie on la casse pour en tirer la masse blanche, que l'on met dans un flacon ».

Schéele a décrit les principales propriétés de l'acide arsénique, et en a fait le premier une histoire presque complète.

HYDROGÈNE ARSÉNIÉ

Ce gaz fut découvert par Schéele, en 1775, dans le cours de ses expériences sur l'acide arsénique. « Le zinc, dit-il, est le seul de tous les métaux et demi-métaux qui, étant traité à la digestion avec l'acide arsenical, fasse effervescence; il devient noir, et l'acide est rendu opaque par la quantité de poudre noire... L'air trouvé dans la vessie vide qui avait été liée sur le matras pendant la dissolution, donne les résultats suivants : 1° il n'est pas absorbé par l'eau et ne précipite pas l'eau de chaux; 2° mêlé avec deux parties d'air commun, il n'a pas été diminué; 3° ayant présenté une chandelle allumée à l'orifice du flacon, il s'alluma avec détonation, la flamme s'étendit sur la main et la couvrit d'une couleur brune; c'était du régule d'arsenic, et qui laissa une odeur arsenicale désagréable; l'intérieur du vaisseau était couvert d'une croûte noire. C'est donc du gaz inflammable qui tient en dissolution de l'arsenic. »

Proust fit la même remarque en traitant de l'étain arsénifère par l'acide chlorhydrique.

Ce gaz fut analysé par Gay-Lussac et Thénard.

Gehlen, en 1815, indiqua une nouvelle méthode pour la préparation de l'hydrogène arsénié. « Pour voir, dit-il, comment l'arsenic se comporterait avec la potasse caustique, on en mit 200 grains avec trois fois autant de lessive de potasse caustique, dans un appareil distillatoire propre à recueillir les gaz. Dans le commencement il ne se dégagea que de l'air des vaisseaux, et on ne recueillit ensuite aucun gaz, jusqu'à ce que la plus grande partie de l'eau fût évaporée, que la lessive se fût épaissie et eût commencé à se boursouffler. Alors commença un dégagement de gaz qui se soutint avec rapidité, jusqu'à ce que la masse fut desséchée; et, sur la fin, on donna un coup de feu assez violent pour faire rougir le fond de la retorte. J'avais l'intention de placer celle-ci dans un bain de sable pour la chauffer plus fortement ; mais il fallut y renoncer parce qu'elle avait des félures dans le fond. Le gaz qui s'était développé n'était point odorant, et il brûlait avec la flamme légère et à peine perceptible du gaz hydrogène, sans donner aucune odeur. Le résidu dans la retorte occupait un grand espace; quand on l'eut retiré, on reconnut qu'il était poreux, d'un brun rouge foncé dans la partie inférieure, tirant au noir dans la partie supérieure, dans les cavités de laquelle on observait de petits cristaux octaèdriques d'arsenic. La masse attira promptement l'humidité de l'air, et sa couleur passa du brun rouge au noir brunâtre. Arrosée avec de l'eau, elle s'y délaya promptement, s'échauffa et montra un boursoufflement rapide, mais qui s'arrêta bientôt. Le gaz qui se développa avait une odeur d'ail, ayant quelque chose de particulier, et ressemblant un peu à celle du gaz hydrosulfurique. Après qu'on eut séparé tous les morceaux de verre et lavé les plus beaux cristaux d'arsenic, on filtra la partie liquide, qui était très alcaline, et le résidu fut lavé sur le filtre. »

Gehlen, au cours de ses expériences, périt au bout de neuf jours de cruelles souffrances, pour avoir respiré imprudemment une quantité très faible de ce gaz. En faisant une expérience qui devait produire de l'hydrogène arsenié, comme le gaz ne se dégageait pas, il flaira les bouchons pour reconnaître si l'appareil perdait. Il dut en respirer très peu, et, cependant, au bout d'une heure, il fut pris de vomissements violents accompagnés de frissons et d'une faiblesse extrême. Tous les soins qui lui furent prodigués ne purent rien contre le poison énergique qu'il avait respiré.

L'appareil, connu sous le nom *d'appareil de Marsh*, pour la recherche de l'arsenic dans les cas d'empoisonnement, a été imaginé, en 1836, par James Marsh, employé de l'arsenal de Londres.

CHAPITRE V

MÉTALLOÏDES DE LA QUARTIÈME FAMILLE ET LEURS PRINCIPAUX COMPOSÉS

Carbone. — Bore. — Silicium.

CARBONE

DIAMANT

Le diamant est connu dans l'Inde depuis la plus haute antiquité. Les *Védas*, le *Rámáyana*, le *Mahabharata* et surtout les *Puranas* en parlent fréquemment. En Occident, au contraire, le diamant ne fut connu qu'assez tard. Homère, en décrivant la toilette de Junon, au moment où cette déesse s'apprête à aller trouver Jupiter sur le Gargare, dit « qu'elle suspend à ses oreilles un triple diamant (ἀδάμας), dont les feux l'embellissent encore. » Mais, comme le fait remarquer M. Boutan, dans sa *monographie du diamant* publiée dans l'*Encyclopédie chimique*, si la pierre dont parle Homère avait été un véritable diamant, il serait difficile de s'expliquer comment la notion de cette gemme si précieuse se fût perdu ensuite chez un peuple qui avait le goût du beau si développé, et que Platon n'eût rien laissé de précis non seulement sur ses propriétés, mais sur son existence même.

Théophraste, dans son *Traité des pierres précieuses*, ne comprend pas l'*adamas* dans sa liste des gemmes, et n'y fait allusion qu'incidemment comme à une substance incombustible ; n'est-il pas évident qu'il ne l'eût pas omis pour peu que le diamant eût été connu de ses contemporains. Il est donc fort probable qu'au temps de Théophraste, c'est-à-dire trois siècles avant notre ère, on ne connaissait pas encore le diamant véritable ; tout ce qui est désigné sous ce nom par les auteurs plus anciens que lui n'était sans doute qu'une pierre dure, peut-être le corindon.

« C'est entre Théophraste et Pline, dit M. Boutan, c'est-à-dire du IIIe siècle avant notre ère au siècle d'Auguste, que le diamant paraît avoir fait pour la première fois, au moins d'une façon incontestable, son entrée en Europe, et l'on est autorisé à croire que ce fut à la suite des expéditions d'Alexandre et de Séleucus, qui amenèrent des relations fréquentes entre les ports de la mer Rouge et ceux de la côte de Malabar, surtout après la découverte des moussons par

Hippalos. Ces relations ne furent d'ailleurs pas interrompues lorsque la domination romaine eut remplacé la domination macédonienne, car on rapporte que deux rois indiens envoyèrent des députations à Auguste, et que Claude reçut un peu plus tard une ambassade du rajah de Ceylan. Il n'y a malheureusement que les noms des minéralogistes de cette époque, grecs pour la plupart, qui soient parvenus jusqu'à nous : leurs ouvrages, s'ils avaient été conservés, auraient probablement jeté quelque jour sur l'époque de l'introduction du diamant en Occident ; mais tous, où à peu près tous, ont complètement disparu. »

D'après M. King, la première mention indiscutable du diamant se trouve dans Manilius, auteur contemporain d'Auguste, qui dit en parlant de cette pierre précieuse :

Sic adamas, punctum lapidis, pretiosor auro.

Il le caractérise par sa petite taille et par sa valeur.

Dans son *Histoire naturelle*, Pline parle longuement du diamant. « A la tête, non seulement des pierreries, mais encore de toutes les richesses humaines, figure le diamant, que longtemps les rois seuls, et peu de rois, connurent. Comme il ne se trouvait que dans les mines d'or, et en très petite quantité, on en avait conclu qu'il n'accompagnait que l'or et qu'il ne naissait que dans son sein. Selon les anciens, on n'en trouvait que dans les mines de l'Ethiopie, entre le temple de Mercure et l'île de Méroé : gros à peine comme un pépin de concombre, il le rappelait aussi par la couleur.

« On en connaît aujourd'hui six espèces. Le diamant de l'Inde prend naissance non point dans l'or, mais dans un minéral voisin du cristal, auquel d'ailleurs il ressemble, soit par sa transparence, soit par ses six côtés terminés en pointe : quelquefois il paraît formé de deux moitiés opposées qui ressemblent à deux cônes réunis par la base. Sa grosseur est celle d'un noyau d'aveline. Le diamant d'Arabie lui ressemble, et se trouve dans la même gangue, mais il est plus petit ; d'autres ont la pâleur de l'argent et ne se trouvent que dans l'or de la première qualité. On les éprouve sur l'enclume, et ils résistent si bien aux coups que le fer rebondit de part et d'autre, et que souvent l'enclume se fend : en effet, la dureté du diamant défie toute description : il est d'ailleurs inaltérable au feu et ne brûle jamais. C'est de cette force indomptée que lui vient le nom grec d'*adamas*. L'espèce dite *cenchros* n'a que la grosseur d'un grain de millet. Ceux de Macédoine se trouvent dans les mines d'or de Philippes et sont de la grosseur d'un grain de concombre. Vient ensuite le diamant trouvé à Cypre, qui tire sur l'azur ; on verra plus loin que c'est le plus utile en médecine. Le diamant *sidérite* à l'éclat métallique du fer : plus pesant que les autres espèces, il en diffère aussi en nature : les coups de marteau le brisent, un autre diamant le perce ; ce qui arrive aussi au diamant de Cypre. Aussi les regarde-t-on comme inférieurs et n'ont-ils du diamant que le nom ».

Comme on le voit par cette citation, Pline confondait d'autres pierres avec le véritable diamant. A côté de l'octaèdre, assez bien défini, se trouve indiqué une autre forme cristalline qui n'appartient pas au diamant, mais qui se rapproche, comme le dit Pline lui-même, de celle du cristal de roche. Le diamant de Cypre

paraît n'être qu'un saphir: la sidérite n'était probablement qu'une variété de corindon de couleur noirâtre. Quelques-uns des gisements indiqués par le naturaliste latin sont certainement erronés ; il est à peu près certain que ni l'Ethiopie, ni l'Arabie, ni la Macédoine n'ont produit de diamant à aucune époque. Il est probable, comme le dit M. Boutan, que ces contrées désignaient non pas les gisements, mais bien plutôt les marchés qui fournissaient les diverses qualités de diamant énumérées plus haut.

Pline ajoute un peu plus loin. « Lorsqu'on réussit à casser le diamant, il se brise en fragments si petits qu'on les aperçoit à peine ; ils sont recherchés par les graveurs qui les enchassent dans le fer, et, par ce moyen, entament aisément les substances les plus dures ».

Le diamant, suivant les anciens, était doué de propriétés merveilleuses. D'après Pline, le diamant a une si grande antipathie pour l'aimant, que mis auprès il ne lui permet pas d'attirer le fer, ou bien si l'aimant a déjà attiré le métal, le diamant saisit le fer et le lui enlève. De plus, le diamant neutralise les poisons, dissipe les troubles d'esprit, chasse les vaines terreurs.

Les connaissances acquises sur le diamant, et elles étaient peu nombreuses, restèrent stationnaires jusqu'au XVIIe siècle.

En 1673, Boyle, suivant Henckel, vit s'élever des vapeurs âcres et abondantes d'un creuset, dans lequel il avait mis des pierres précieuses avec des diamants. Mais cette expérience, sur laquelle Boyle ne s'explique point, ne semble pas bien importante.

En 1694 et 1695, Averani et Targioni, de l'Académie *del cimento*, procédèrent, sur les ordres et avec l'aide du grand duc de Toscane, Cosme III de Médicis, à des expériences intéressantes sur le diamant et différentes pierres précieuses.

« Il fit mettre, dit le baron d'Holbach, pour environ six mille florins de diamants et de rubis dans des vaisseaux ou des creusets de forme conique, que l'on tint pendant 24 heures dans le feu le plus violent.

« Lorsqu'au bout de ce temps, on vint à ouvrir ces vaisseaux, on trouva que les rubis n'avaient éprouvé aucune altération ; mais les diamants avaient entièrement disparu, au point qu'on n'en trouva pas les moindres vestiges.

« Ces expériences furent reprises à Florence à l'aide d'un verre ardent de Tschirnhausen, qui avait deux tiers d'aune de Florence de diamètre, et dont le foyer était à deux de ces aunes et demie de distance ; pour augmenter sa force on y joignit encore une seconde lentille ; par ces expériences le diamant résista beaucoup moins à l'action des rayons du soleil que toutes les autres pierres précieuses. Au bout de trente secondes un diamant de deux denari un quart (environ vingt grains) perdit sa couleur, son éclat et sa transparence, devint blanchâtre comme une calcédoine ; au bout de cinq minutes on remarqua qu'il se formait des bulles à sa surface, et bientôt il se brisa en petits morceaux qui se répandaient ça et là, au point qu'on ne retrouva qu'un petit fragment triangulaire équilatéral, qui s'écrasa sous la lame d'un couteau et se réduisit en poudre si fine qu'on ne put l'apercevoir sans le secours du microscope. En un mot, les diamants sur lesquels on fit ces expériences ont toujours commencé par se gercer, s'éclater et ont fini par disparaître entièrement .. »

De ces expériences, les savants italiens conclurent que le diamant s'évapore ou se volatilise à la chaleur, sans cependant se douter qu'il est combustible.

Ce fut Newton qui émit nettement, en 1704, dans son *Optique*, l'hypothèse que le diamant devait être combustible. Cette idée passa inaperçue, et fut en quelque sorte, comme le remarque M. Boutan, découverte plus tard, dans ses œuvres, par Haüy qui la communiqua à Lavoisier.

« Newton, dit Haüy, ayant entrepris de comparer les puissances réfractives des différents corps diaphanes avec leurs densités, trouva qu'en général elles étaient à peu près en rapport les unes avec les autres, mais que les corps considérés sous ce point de vue, formaient deux classes distinctes, l'une de ceux qu'il appelle *fixes*, comme les pierres, l'autre de ceux qu'il appelle *gras, sulfureux* et *onctueux*. tels que les huiles, le succin, etc. Dans chaque classe la puissance réfractive variait à peu près dans le rapport de la densité; mais les corps de la seconde classe, à densité égale, avaient une puissance réfractive beaucoup plus grande que ceux de la première.

« Or, le diamant, à raison de sa grande puissance réfractive, se trouvait placé parmi les corps onctueux et sulfureux ; et dans la table où Newton a présenté la série des rapports entre les puissances réfractives et les densités, le diamant est à côté de l'huile de térébenthine et du succin, deux substances éminemment inflammables. Newton avait conclu de ce rapprochement, que le diamant devait être une *substance onctueuse coagulée*, expression qui dans le sens que lui-même y attachait, en se conformant aux principes chimiques admis de son temps, doit être synonyme d'*inflammable*. »

La vérité, remarque à ce sujet Delafosse, est que la compétence de l'illustre savant était des plus hasardée, et que de nos jours elle eût paru fort peu vraisemblable.

Il existe, en effet, des substances naturelles qui ont presque le même pouvoir réfringent que le diamant, et qui ne sont nullement de nature combustible : tel est l'anatase par exemple.

Darcet répéta, le premier, en 1771, l'expérience du grand duc de Toscane. Il prit deux creusets en porcelaine et mit dans chacun d'eux un diamant; il ferma l'un des creusets, et laissa l'autre ouvert. Il les plaça ensuite dans un fourneau de coupelles ordinaire. Les deux diamants disparurent. Il recommença l'expérience en fermant les creusets avec plus de soins, mais le résultat fut le même. Il plaça alors un diamant dans une boîte sphérique en porcelaine, formée de deux hémisphères, luta la jointure de ceux-ci et exposa l'appareil dans un four à porcelaine ; l'intérieur de la petite chambre où se trouvait le diamant fut enduite d'une espèce de fumée noire ; le diamant ne perdit cependant pas sensiblement de son poids : il avait la même dureté, retaillé il reprit le même éclat. Le même diamant remis au feu s'y volatilisa presque complètement. Darcet répéta ces expériences plusieurs fois et trouva toujours le même résultat.

Macquer les renouvela en présence de Darcet, Bucquet, Rouelle et Godefroy, et observa qu'avant la volatilisation le diamant était brillant et comme phosphorique, et qu'il y avait autour de lui comme une flamme pendant le temps de sa destruction.

« Malgré les résultats concordants ainsi obtenus, un joaillier, nommé Leblanc, ne voulant pas ajouter foi à la volatilisation du diamant, et prétendant que le feu était sans action sur lui, voulut en faire la preuve devant un public nombreux ; ayant pris une pierre d'une assez grande valeur, il la mit dans un creuset entouré d'un mélange de chaux et de poussière de charbon, et l'exposa à un feu violent. Le diamant disparut complètement » (Boutan).

Tel était l'état de la question, lorsque Lavoisier résolut de s'en occuper. Il communiqua les résultats de ses expériences à l'Académie des sciences le 29 avril 1772. Lavoisier exécuta successivement ses opérations à l'air libre et dans des creusets fermés, remplis de charbon en poudre, etc. Il trouva des différences sensibles entre ses résultats et ceux de Darcet ; il en conclut que ces différences peuvent tenir à la nature des vaisseaux employés, à la fermeture non hermétique, à ce que la porcelaine était une subtance peut-être plus poreuse qu'on ne le pensait généralement, et qui ne défendait pas d'une façon absolue le corps qu'elle renfermait du contact de l'air extérieur.

Un joaillier, Maillard, plaça des diamants dans le fourneau d'une pipe à tabac remplie de charbon en poudre fine, ferma exactement la pipe avec une petite lame de tôle, la recouvrit, l'enveloppa de toutes parts d'un lut et la mit dans un creuset enduit de craie sèche, lequel était lui-même contenu dans deux autres creusets abouchés l'un à l'autre. Le creuset fut soumis pendant deux heures à un feu très vif ; les diamants qu'il contenait ne furent en rien altérés et ne perdirent pas de leur poids.

Darcet et Rouelle exécutèrent ensuite une série d'expériences systématiques, et de cet ensemble Lavoisier conclut :

« 1° Que le diamant, qui se détruit en si peu de temps à l'air libre et par un degré de feu inférieur à celui nécessaire pour fondre l'argent, est au contraire un corps très réfractaire lorsqu'on le garantit du contact de l'air ;

« 2° Qu'il peut, même sans intermède et dans une boule de porcelaine cuite, soutenir sept heures du feu le plus violent sans être sensiblement altéré ;

« 3° Que cependant cette extrême violence du feu, continuée pendant plusieurs jours, l'altère à la longue lorsqu'il est sans intermède, en diminue sensiblement le poids et l'évapore enfin entièrement ;

« 4° Que ce même diamant, lorsqu'il est environné d'une suffisante quantité de poudre de charbon, devient tellement fixe qu'il peut résister pendant huit jours au feu du fourneau de porcelaine sans souffrir la moindre altération ;

« 5° Que lorsque l'intérieur des boules de porcelaine est d'un trop petit diamètre et que le diamant ne peut pas être environné d'une quantité de poudre de charbon suffisante, il n'est pas alors aussi fixe, mais que l'extrême violence du feu lui fait subir à la longue quelque altération ;

« 6° Que lorsque le diamant a été attaqué par le feu, quoique environné de poudre de charbon, communément le charbon lui-même a subi quelque altération, de sorte qu'on peut regarder le degré de fixité du diamant comme à peu près égal à celui du charbon ;

« 7° Enfin, que le diamant réduit en vapeur passe à travers les boules et les

creusets de la porcelaine même la mieux cuite, lorsqu'ils sont rouges et embrasés, à moins qu'on n'aime mieux croire qu'il se fait jour à travers les jointures, quelque exactement lutées qu'elles soient. »

Dans un deuxième mémoire, Lavoisier rend compte des expériences de combustion qu'il a renouvelées, mais cette fois au foyer d'un verre ardent et sous une cloche, tantôt en la laissant remplie d'air, tantôt après avoir fait le vide ou y avoir introduit le gaz des effervescences (acide carbonique).

Il trouve que dans le premier cas le volume de l'air diminue, que cet air précipite maintenant l'eau de chaux, et que ce précipité fait effervescence avec les acides. Il en conclut que l'air s'est rapproché jusqu'à un certain point de la nature du fluide élastique ou gaz qui se dégage des effervescences.

Il répéta alors ces mêmes expériences sur le charbon ordinaire (braise de boulanger réduite en poudre) qui donna les mêmes résultats, et conclut ainsi :

« On n'aurait pas pu soupçonner qu'il eût pu se trouver quelque rapport entre le charbon et le diamant, et il serait déraisonnable sans doute de pousser cette analogie trop loin, elle n'existe que parce que l'un et l'autre semblent devoir être rangés dans la classe des corps combustibles et qu'ils sont à peu près ceux qu'on peut regarder comme les plus fixes de cette classe, lorsqu'on les garantit du contact de l'air. »

Et plus loin, il ajoute : « Le lecteur ne manquera pas de demander après avoir lu ce mémoire, peut-être trop long, qu'est-ce que le diamant?

« J'avoue qu'il est encore impossible de répondre d'une manière très satisfaisante à cette question, et peut-être même ne sera-t-il jamais possible d'y répondre : cependant pour résumer ce que nous avons de connaissance à cet égard, il semble qu'on peut regarder comme à peu près prouvé : 1° que le diamant est un corps combustible, à un degré de chaleur à peine capable de fondre l'argent; 2° que comme la plupart des corps combustibles il donne une substance noire et comme charbonneuse à sa surface ; 3° que lorsque les circonstances s'opposent à sa combustion, il devient presque aussi fixe que le charbon ; 4° que cependant on peut, par un degré de chaleur très violent et supérieur même à celui des fourneaux de porcelaine, parvenir à le volatiliser, et qu'il se réduit alors, au moins en partie, en vapeur incoercibles, en une espèce de gaz qui précipite l'eau de chaux et qui a beaucoup de ressemblance avec le gaz dégagé des effervescences, des fermentations et des réductions métalliques. »

Il résulte des conclusions mêmes de Lavoisier, qu'on savait, en 1772, que le diamant est combustible et qu'il a de grandes analogies avec le charbon, mais on ignorait encore que tous deux ont la même composition chimique.

Bergman s'occupa, sans y réussir, de déterminer la nature du diamant. Comme résumé de ses expériences, il dit : « L'action lente de l'alcali peut faire penser qu'il tient un peu de quartz, mais très fortement enchaîné ; les précipités annoncent une terre soluble dans les acides, dont il faut déterminer les caractères, en opérant sur des quantités plus considérables ; la présence d'une matière inflammable est indiquée par la déflagration, par la fumée et par les pellicules noires, à moins qu'on ne préfère les attribuer à quelques matières étrangères qui se seraient trouvées accidentellement dans l'égrisé du commerce. »

En 1797, Smitson Tennant, ayant fait brûler un diamant au moyen du nitre dans un étui d'or fermé à un bout et terminé à l'autre par un tube en verre pour recevoir le gaz dégagé, obtint une quantité d'acide carbonique qu'il jugea égale à celle que produirait un même poids de charbon; il en conclut que le diamant était constitué uniquement par du carbone.

Guyton-Morveau a tiré la même conséquence de ses expériences sur le diamant ; en fondant au feu de forge du fer avec de la poudre de diamant, il obtint de l'acier, c'est-à-dire que le fer, après cette opération, était devenu susceptible d'acquérir des pôles par le contact d'un aimant.

Clouet, Welter et Hachette répétèrent cette expérience dans le laboratoire de l'Ecole polytechnique.

En 1812, Guyton entreprit une nouvelle série d'expériences sur la combustion du diamant pour reconnaître si cette gemme contenait de l'hydrogène; mais il n'en trouva aucun indice.

Davy, en 1814, établit que l'acide carbonique était le seul produit de la combustion du diamant, en faisant brûler du diamant dans de l'oxygène pur à l'aide de lentilles et en mesurant la quantité d'acide carbonique produit. Ayant fait absorber ce gaz par l'eau de chaux, il constata que le précipité formé dégageait par l'action des acides la même dose d'acide carbonique qu'un poids semblable de carbonate de chaux naturel. Il vérifia que dans la combustion du diamant, il ne se forme pas d'eau, et que par conséquent il ne renferme pas d'hydrogène.

On était donc à peu près fixé, à cette époque, sur la nature du diamant.

En 1817, dans son *Traité des pierres précieuses*, Haüy écrit que « le diamant a passé dans la classe des substances inflammables, comme étant uniquement composé de charbon. » Cependant cette affirmation n'était pas encore acceptée d'une manière générale, car Caire dit encore en 1826 que « si les dernières expériences sur le diamant indiquent que sa base est le carbone, on n'est cependant pas bien assuré encore s'il est pur ou combiné avec l'oxygène. »

En 1840, Dumas rendit compte des expériences qu'il avait entreprises avec Stas pour déterminer le poids atomique du carbone. Il annonça que le poids de l'acide carbonique dégagé par la combustion d'un poids donné de diamant, déduction faite du poids des cendres, est le même que celui fourni par un poids égal de charbon pur, ce qui démontre, à cause de la rigueur des expériences, d'une manière irrévocable, l'identité des deux substances.

On a sans doute remarqué ces mots « déduction faite des cendres ». Tous les diamants laissent, en effets, des cendres après leur combustion. « Tous les diamants que nous avons brûlés, disent Dumas et Stas, ont laissé un résidu, une cendre, si l'on peut s'exprimer ainsi. Ce résidu consiste tantôt en un résidu spongieux d'une teinte jaune rougeâtre, tantôt en parcelles jaune-paille et cristallines, tantôt en fragments incolores et cristallins aussi.....

« Cette portion du diamant qui n'est pas du carbone pur, ne consiste pas en parcelles adhérentes à la surface des cristaux brûlés ou mêlées avec eux. Nous avons retrouvé les mêmes résidus dans des combustions faites sur des cristaux très gros, bien brossés et bouillis longtemps avec de l'eau régale.

« Ces matières minérales appartiennent donc au cristal lui-même ; elles ont été emprisonnées entre ses propres lames au moment de sa formation, et de leur détermination précise ressort, comme conséquence inévitable, l'exacte connaissance de la situation géologique des gîtes de diamant. la nature ayant déposé dans les cristaux mêmes de cette belle substance leur certificat d'origine, tant et si vainement cherché....

« D'après leur aspect divers et leur nature générale, on pouvait prévoir que les cendres du diamant varieraient de proportion. Nous en avons obtenu au moins 1 partie pour 2000 de diamant, et quelquefois 1 partie pour 500. Nous ne doutons pas que les diamants les plus purs, ceux dont la couleur et la transparence ne laissent rien à désirer, ne puissent brûler sans résidu. Mais les diamants brûlés ou taillés, que leur plus bas prix nous avait fait choisir, ont tous laissé quelque matière minérale appréciable.... »

Pour opérer la combustion de ces diamants, Dumas et Stas les mirent dans le tube à analyse organique ordinaire, muni des tubes à acide sulfurique et à potasse que Boussingault avait employé pour l'analyse de l'air.

MM. Friedel et Chatrian répétèrent plus tard les expériences sur la combustion du diamant ; ils ont trouvé, par la combustion de 0gr, 4705 de diamant très blanc, un résidu pesant 0 gr, 0007 ; et par celle de 0gr, 8621, un résidu pesant 0 gr, 0005.

On est donc aujourd'ui complètement fixé sur la composition chimique du diamant ; le diamant absolument pur est constitué exclusivement de carbone.

Cette pierre si précieuse et si belle ne diffère donc du charbon de terre, du graphite et du noir de fumée que par l'arrangement de ses atômes.

Les principales mines de diamants sont les suivantes :

Mines de l'Inde. — Ces mines sont connues depuis fort longtemps : Pline en fait déjà mention.

Tavernier, qui fit plusieurs voyages aux Indes, vers le milieu du XVIIe siècle, nous a laissé la description de quelques mines de diamants de cette contrée. Voici ce qu'il en dit :

« Tout autour du lieu (Raolconde, à cinq journées de marche de Golconde), où se trouvent les diamants, la terre est sablonneuse et pleine de roches et de taillis, à peu près comme aux environs de Fontainebleau. Il y a dans ces roches plusieurs veines, tantôt d'un demi-doigt de large et tantôt d'un doigt entier, et les mineurs ont de petits fers crochus par le bout, lesquels ils fourrent dans ces veines pour en tirer le sable ou la terre qu'ils mettent dans des vaisseaux, et c'est ensuite parmi cette terre qu'on trouve les diamants. Mais parce que ces veines ne vont pas toujours droites, et que tantôt elles montent, tantôt elles baissent, ils sont contraints de casser ces roches en suivant néanmoins toujours la trace des veines. Après qu'ils les ont toutes ouvertes, et qu'ils ont ramassé la terre ou le sable qui y pouvait être, alors ils se mettent à la laver pendant deux ou trois fois et cherchent parmi cette terre ce qu'il peut y avoir de diamants. C'est à cette mine que se trouvent les pierres les plus nettes et les plus blanches d'eau ; mais le mal est que pour tirer plus aisément le sable de ces roches, ils donnent de si grands coups d'un gros levier de fer, que cela *étonne* le diamant

et y met des glaces. C'est ce qui fait qu'on trouve à cette mine quantité de pierres faibles, car dès que les mineurs voyent une pierre où la glace est un peu grande, ils se mettent à la cliver, c'est-à-dire à la fendre, à quoi ils sont beaucoup plus stylés que nous.

« Il y a, à cette mine, quantité de diamantaires, et chacun n'a qu'une roue qui est d'acier et à peu près de la grandeur ordinaire de nos assiettes. Ils ne mettent qu'une pierre sur chaque roue et arrosent incessamment la roue avec de l'eau jusqu'à ce qu'ils aient trouvé le chemin de la pierre. Le chemin étant trouvé, ils prennent de l'huile et n'épargnent pas la poudre de diamant comme étant à grand marché, pour faire courir la pierre plus vite, et ils la chargent aussi bien plus que nous ne faisons. J'ai vu mettre sur une pierre 150 livres de plomb...

« A sept journées de Golconde, tirant droit au Levant, il y a une autre mine de diamants appelée Gani dans la langue du pays, et Coulour en langue persienne.

« La première fois que je fus à cette mine, on pouvait compter jusqu'à 60.000 personnes qui y travaillaient, tant hommes que femmes et enfants qui y sont employés à divers offices, les hommes à bêcher, et les femmes et les enfants à porter la terre, car on cherche la pierre à cette mine de toute autre manière qu'à celle de Raolconde. Après que les mineurs ont reconnu la place où ils veulent travailler, ils aplanissent tout proche une autre place, de pareille étendue et même un peu plus grande, autour de laquelle ils font une enceinte de muraille d'environ deux pieds de haut. Au pied de ce petit mur, ils font, de deux en deux pieds, des ouvertures pour écouler l'eau, lesquels ils ferment jusqu'à ce qu'il soit temps que l'eau s'écoule ». . . . . .

Les ouvriers accomplissent alors certaines cérémonies religieuses plus ou moins bizarres : puis,

« Le repas fini, chacun commence à travailler ; les hommes à fouiller la terre et les femmes et les enfants à la porter dans la place qui a été préparée comme je l'ai dit ci-devant. Ils fouillent jusqu'à dix ou douze ou quatorze pieds de profondeur, mais dès qu'ils ont trouvé l'eau, il n'y a plus rien à espérer. Toute la terre étant portée dans cette place, hommes, femmes et enfants prennent avec les cruches l'eau qui est dans les creux qu'ils ont faits et la jettent sur la terre qu'ils en ont ôtée pour la détremper, la laissant ainsi un jour ou deux, selon la dûreté de la terre, jusqu'à ce qu'elle vienne en bouillie. Cela étant fait, ils ouvrent les trous qu'ils ont faits à la muraille pour donner passage à l'eau, et en jettent encore d'autre par dessus, afin que cela entraîne tout le limon, de sorte qu'il n'y reste que le sable. Il y a telle terre qu'il y a besoin de laver deux ou trois fois. Ensuite ils laissent sécher le tout au soleil, ce qui est bientôt fait à cause de sa grande ardeur. Ils ont de certains paniers faits à peu près comme un van, dans lesquels ils mettent de cette terre, laquelle ils secouent comme quand nous voulons nettoyer le blé. La menue poussière s'en va et le gros demeure, qu'ils remettent après sur cette terre. Toute cette terre étant ainsi vannée, ils l'étendent avec une manière de rateau et la rendent la plus unie qu'il leur est possible. Alors ils se mettent tous ensemble sur cette terre avec chacun un billot de bois en forme de

gros pilon large par le bas d'un demi pied et ils en battent la terre, en allant d'un bout à l'autre toujours battant par deux ou trois fois. Après ils la remettent dans des paniers et la vannent comme ils ont fait la première fois; puis ils l'étendent encore et ils se mettent enfin tous ensemble à un des bords pour manier cette terre et chercher le diamant. »

Tavernier raconte ensuite comment on recueille les diamants dans le Gouël, rivière qui va se jeter dans le Gange et qui passe au pied du Soumelpour :

« Voici de quelle manière on cherche le diamant dans cette rivière. Après que les grandes pluies sont passées, ce qui est d'ordinaire au mois de décembre, on attend encore tout le mois de janvier que la rivière s'éclaircisse, parce qu'en ce temps là, en plusieurs endroits, elle n'a pas plus de deux pieds, et qu'elle laisse beaucoup de sable tout découvert. Sur la fin de janvier ou au commencement de février, tant du bourg de Semelpour que d'un autre qui est à vingt costes au-dessus sur la même rivière, et de quelques petits villages de la plaine, il sort environ 8.000 personnes de tous âges capables de travailler. Ceux qui sont experts connaissent au sable s'il y a quelques diamants dedans, quand ils voyent parmi le sable quelques petites pierres qui ressemblent fort à celles que nous appelons pierres de tonnerre. On commence à chercher dans la rivière au bourg de Soumelpour et on va toujours en remontant jusqu'aux montagnes d'où elle sort, et qui sont éloignées du bourg d'environ cinquante costes. Aux endroits où on croit qu'il y a des diamants, on tire le sable de cette manière :

« On entoure ces endroits-là de pierres, de fascines et de terre, comme quand on veut faire l'arche d'un pont, afin d'épuiser l'eau et de mettre la place à sec. Alors on tire tout le sable et on ne fouille pas plus que la profondeur de deux pieds. Tout ce sable est porté et étendu sur une grande place préparée au bord de la rivière et entourée d'une petite muraille haute d'un pied et demi environ. On fait des trous au pied, et quand on a rempli cette place d'autant de sable qu'on juge à propos, on y jette de l'eau, on le lave et on le brosse, et tout le reste se fait comme à la mine que j'ai décrite plus haut. »

Mines du Brésil. — La découverte du diamant au Brésil est due à Sébastien Lene do Prado ; elle eut lieu en 1725, dans le torrent nommé Ribeiro-Manso, affluent du fleuve Jiquitinhouha. Les premières gemmes furent trouvées par les sauvages dans les torrents qui descendent de la chaîne Mantiqueia, dans les environs du lieu nommé Tejuco, où a été bâtie la ville de Diamantina.

Mines du Cap. — Ces mines ont été découvertes en 1867. « Bien que, dit M. Boutan, d'après MM. Jacobs et Chatrian, ces gisements aient été signalés dès 1750 sur une carte dressée par des missionnaires français, et que d'ailleurs il fût parvenu quelques diamants en Europe par la voie de la côte orientale, la tradition s'en était complètement perdue, et c'est seulement à cette époque qu'un enfant, en jouant sur les bords du Vaal, sur le terrain de la ferme de *Kalk*, située à quelques lieues au Nord de la ville de Hope-Town, trouva le premier échantillon.

« Il arriva, disent les auteurs que je viens de citer, que deux trafiquants et un chasseur d'autruches de passage ayant obtenu l'hospitalité dans la maisonnette d'un fermier Boer, nommé Jacobs, remarquèrent la pierre brillante que tenait

entre ses mains l'enfant pendant que, le soir arrivé, on faisait, comme c'est la coutume, la lecture d'un chapitre dans la grosse vieille bible de famille qui se trouve sur la table de la chambre à coucher commune pour toute la famille. O' Reilly, l'un doux, se dit que ce pourrait bien être une de ces pierres dont parlent les livres saints et il demanda à l'enfant s'il voulait la lui donner. Celui-ci, sans difficulté, remit à son hôte ce qu'il semblait si vivement désirer.

« O' Reilly montra bientôt après la pierre au docteur Guibon Atherstone, à Grahams-Town, qui la reconnut pour un véritable diamant : elle fut achetée 500 livres sterling par le gouverneur de la colonie du cap, sir Philipp Woodhouse, et figura à l'Exposition universelle de 1867 à Paris : son poids était de 21 carats $^{9}/_{16}$; O'Reilly retourna encore chez le Boer et y trouva un second diamant, qu'il vendit au même gouverneur pour 200 livres.

« Les fermiers du bord du fleuve se mirent alors naturellement à fouiller le terrain environnant, et plusieurs diamants ayant été découverts, la nouvelle s'en répandit peu à peu et les *diggers* commencèrent à affluer. En 1868, il y en avait déjà un assez grand nombre sur les bords de la rivière, et on y fit des trouvailles importantes, notamment celle de la fameuse Etoile de l'Afrique du Sud (Star of south Africa) du poids de 83,5 carats, acheté 400 livres au nègre qui l'avait trouvée et revendue 11.500 livres à MM. Haut et Cie, les joalliers de Londres. On comprend que le bruit de ces heureuses fortunes ne tarda pas à se propager au loin et à arriver au Cap notablement amplifié par la voix et la crédulité publiques : ce fut alors, à travers le pays désolé qui, de la mer, s'étend sur une longueur de mille à douze cents kilomètres jusque vers le confluent du Vaal et de l'Orange, un exode analogue à celui qui s'était produit au milieu de notre siècle vers les champs aurifères de la Californie. Il serait impossible de compter le nombre des malheureux qui périrent de faim et de soif dans ce vaste désert qu'on mettait plusieurs semaines à traverser ; tout manquait en effet, et sur la route et sur les lieux mêmes, les objets de première nécessité faisaient complètement défaut, mais la soif de l'or et l'espérance de fortunes colossales soutenaient le courage de ces malheureux aventuriers dont un si grand nombre jalonna de ses ossements la route des *Diamond fields* !

« La population augmenta cependant bien vite, et les rives du Vaal furent fouillées avec ardeur : bientôt on poussa les travaux jusque sur les collines avoisinantes, et, en 1869, deux ans après la découverte, près de dix mille blancs étaient occupés à la recherche du diamant dans les environs des villes de Pariel et de Klipdrift, nouvellement fondées.

« En décembre 1870 seulement, et cette fois non plus sur les bords du fleuve, mais à 40 kilomètres environ dans l'intérieur des terres, un mineur du Vaal, de passage à la ferme de Vooruitzicht, vit entre les mains des enfants du fermier un assez grand nombre de petits diamants qu'ils avaient ramassés dans les environs : on fit sur ses conseils quelques recherches, bientôt couronnées de succès, et c'est ainsi que la mine de *Du Toit's Pan* fut découverte. C'était la première de ces mines sèches (*Dry diggings*), si étonnantes, si extraordinaires, ne présentant aucune analogie avec un seul des gisements diamantifères précédemment connus, et dont l'exploitation n'a été qu'une lutte continuelle contre

une situation exceptionnellement difficile et des obstacles à peine surmontables, tandis que leurs résultats ont bouleversé le commerce des diamants, tout en donnant la vie à un recoin complètement désert de l'Afrique.

« Il ne fut pas possible de garder longtemps le secret : tous les *diggers* plus ou moins malheureux des bords du Vaal accoururent : un an après, en 1871, Du Toit's Pan était une véritable ville de tentes avec ses hôtels, ses églises et ses journaux, et le pauvre fermier hollandais, débordé de tous côtés par une population de plusieurs milliers de personnes qui étaient venues camper chez lui et fouiller son propre terrain sans permission, vendit son droit de propriété à la *London and South Africa Exploration C°* pour le prix de 125.000 francs.

« En même temps les recherches se multipliaient de tous côtés : pendant le mois de mars, on découvrait la mine de *Bultfontein*, et presque en même temps celle d'*Old de Beer's*, puis, en juillet, celle de *Kimberley*, la plus importante et la plus célèbre de toutes, appelée d'abord de Beer's New Rush, puis Colesberg Kopje, et dont les premiers résultats furent tellement extraordinaires, qu'ils firent immédiatement abandonner toutes les autres.

« On ne saurait, dit M. Moulle d'après les témoignages des premiers exploitants, se faire une idée de l'immense quantité de diamants qui fut fournie, dès le commencement, par la seule mine de Kimberley. En quelques semaines, une ville nouvelle fut créée, et 4 à 5.000 mineurs fouillaient. Beaucoup des premiers travailleurs firent fortune en moins d'un mois : l'un d'eux trouva en 15 jours pour plus de 250.000 francs de diamants.

« En 1872, 30.000 personnes, blancs ou gens de couleur, étaient déjà rassemsemblées sous des tentes autour de la mine ; pendant ce temps, des milliers de gens se répandaient également dans le pays environnant pour chercher de nouveaux gîtes dont la richesse égalât ou surpassât celle de Kimberley, mais leurs efforts furent vains ; là devait s'arrêter, au moins pour longtemps, le succès des prospecteurs ; on découvrit bien d'autres mines, mais à part celles de *Jagersfontein* et *Coffeefontein*, situées dans l'Etat libre d'Orange, et d'ailleurs notablement moins riches que les précédentes, les autres ne fournirent qu'une très petite quantité de diamants et furent bientôt délaissées. »

TAILLE DU DIAMANT.

Les anciens, qui ignoraient l'art de tailler le diamant, ne recherchaient que ceux que l'on trouve, dans la nature, doués d'éclat et de transparence ; on les appelle diamants bruts ingénus. Celles de ces pierres précieuses qui offrent naturellement une figure pyramidale, se nomment *pointes naïves* ; ils les montaient de façon à ce qu'elles présentassent une de ces pointes en avant.

On attribue généralement la découverte de la taille du diamant à Louis de Berquen, qui l'aurait faite à Bruges en 1476 ; mais cette croyance n'est fondée que sur l'affirmation d'un de ses descendants, Robert de Berquen, qui publia à Paris, en 1669, un *Traité des Pierres précieuses*, dans lequel on trouve le passage suivant :

« Louis de Berquen, l'un de nos aïeuls, a désabusé le monde sur cela (les différentes opinions sur la taille du diamant). C'est lui qui, le premier, en mil quatre cent soixante-seize, imagina de les tailler avec la poudre du diamant même, et en voici l'histoire à peu près : Auparavant qu'on eût jamais pensé de pouvoir tailler les diamants, lassé qu'on était d'avoir essayé plusieurs manières pour en venir à bout, on fut contraint de les mettre en œuvre tels qu'on les rencontrait aux Indes ; c'est à savoir des pointes naïves qui se trouvent au fond des torrents, quand les eaux se sont retirées, et dans les pierres à fusil, tout à fait bruts, sans ordre et sans grâce, sinon quelques faces au hasard, irrégulières et mal polies, tels enfin que la nature les produit et qu'ils se voient encore aujourd'hui sur les vieilles châsses et reliquaires de nos églises. Le ciel doua Louis de Berquen, qui était natif de Bruges, comme un autre Bezellé, de cet esprit singulier ou génie pour en trouver de lui-même l'invention et en venir heureusement à bout. »

Nous passons ici toute une page, dans laquelle Robert de Berquen ne cherche qu'à prouver la noble origine de son aïeul.

« Ce Louis de Berquen fit l'épreuve de ce qu'il s'était mis en pensée dans le commencement de ses études ; il mit deux diamants sur le ciment et après avoir égrisés l'un contre l'autre, il vit manifestement que par le moyen de la poudre qui en tombait et à l'aide du moulin, avec certaines roues de fer qu'il avait inventées, il pourrait venir à bout de les polir parfaitement, même de les tailler en telle manière qu'il voudrait. En effet il l'exécuta si heureusement que cette invention, dès sa naissance, eut tout le crédit qu'elle a eu depuis, qui est l'unique que nous ayons aujourd'hui. Au même temps, Charles, dernier duc de Bourgogne, à qui on en avait fait récit, lui mit trois grands diamants entre les mains, pour les tailler avantageusement selon son adresse. Il les tailla dès aussitôt, l'un épais, l'autre faible, et le troisième en triangle, et il y réussit si bien que le duc ravi d'une invention si surprenante, lui donna 3000 ducats de récompense. Puis ce prince, comme il les trouvait tout-à-fait beaux et rares, fit présent de celui qui était faible au pape Sixte quatrième, et de celui en forme de triangle et d'un cœur réduit dans un anneau et tenu de deux mains, pour symbole de foi, au roi Louis XI, duquel il recherchait alors la bonne intelligence, et quant au troisième, qui était la pierre épaisse, il le garda pour soi et le porta toujours au doigt, en sorte qu'il l'y avait encore quand il fut tué devant Nancy, un an après qu'il les eut fait tailler, savoir est en l'année mil quatre cent soixante-dix-sept (Robert de Berquen, marchand orfèvre à Paris. *Les Merveilles de l'Inde. Traité des pierres précieuses*, Paris, in-4°, 1669, page 12). »

Mais, d'après M. de Laborde, il y avait dès le XIVe siècle une corporation de tailleurs de diamants, et, en effet, dans les trésors des églises, bien avant le XVe siècle, il existait des diamants taillés. En outre, l'inventaire de Louis duc d'Anjou, dressé de 1360 à 1368, signale un diamant plat à six côtés, un diamant en forme de losange, etc., enfin un reliquaire, dans lequel est enchassé un diamant taillé en écusson.

Il y a plus encore, dans sa description de Paris, Guillebert de Metz (1407)

parle de plusieurs artificieux ouvriers qui, polissaient *dyamans de diverses formes*, et il cite, avec éloge, l'un d'entre eux qui s'appelait Herman.

Pouget, orfèvre, publia aussi, en 1762, un *Traité des pierres précieuses* : il connaissait évidemment l'ouvrage de Robert de Berquen, cependant il n'est pas du même avis que ce dernier sur la date de l'invention de la taille du diamant; voici, en effet, ce qu'il dit à ce sujet :

« Il y a environ quatre cents ans que l'on taille les diamants en pierre épaisses, c'est-à-dire en table, avec quatre faces autour : ce qu'on appelle encore taille des Indes. Il y a deux cents ans qu'on les taille en rose, et ce n'est que sous le règne de Louis XIV, il y a environ un siècle, qu'on a trouvé la façon de les tailler en brillant, qui est la plus belle et la plus avantageuse de toutes les tailles. C'est le cardinal Mazarin qui fit tailler les premiers : ils sont encore parmi les pierreries de la couronne, et on les appelle les douze Mazarins. »

Il est donc fort probable que Louis de Berquen n'a pas inventé la taille du diamant, mais qu'il contribua seulement aux progrès très sensibles que cet art fit pendant le XVe siècle.

En 1526, un lapidaire florentin, Matheo del Nessaro, construisit sur la Seine, à Paris, le premier moulin à polir les pierres précieuses ; depuis longtemps déjà les villes de Bruges, d'Anvers, d'Amsterdam, avaient le monopole de la taille.

Cependant ce ne fut que sous Mazarin que les ateliers de diamantaires prirent de l'importance à Paris : c'est lui qui fit tailler les plus gros diamants que possédait la couronne de France; mais malheureusement ils sont dispersés depuis longtemps. La mort de Mazarin fit décliner cette industrie, qui s'éteignit presque complètement en France lors de la révocation de l'édit de Nantes, et qui depuis ne s'est plus relevée complètement.

Aujourd'hui la taille du diamant est surtout concentrée dans les villes d'Anvers et d'Amsterdam ; cependant, depuis quelque temps, elle semble renaître, surtout à Paris, où quelques maisons importantes essaient de l'acclimater à nouveau.

DIAMANTS CÉLÈBRES

Le Régent. — Ce diamant (fig. 43 et 44 (qui appartient à la France, est le plus estimé de tous les diamants célèbres ; il réunit à ses dimensions relativement considérables une taille parfaite. Il est sans tache et sans défaut, mais il a une teinte très légèrement jaunâtre. Il provient des mines de Partoul, à 45 lieues de Golconde ; brut, il pesait 140 carats ; mais, par la taille, qui a demandé deux ans de travail, il a été réduit à 136 carats ¼. Pitt l'acheta très probablement à Golconde et le revendit au Régent, en 1702, pour la somme 3.125.000 francs. Il fut placé d'abord au centre du bandeau de la couronne faite par Roudé et que portait Louis XV le jour de son sacre. Il resta pendant tout le XVIIIe siècle dans la collection royale et figura en tête de l'inventaire de 1791, où il fut estimé 12.000.000 francs.

Pendant la Révolution, il fut exposé dans une salle du Garde-Meuble, où on pouvait non seulement le voir, mais encore y toucher; il était maintenu dans une solide griffe d'acier retenue au mur par une chaîne de fer. Le 17 septembre 1792, les serrures du Garde-Meuble furent forcées et les pierreries furent enlevées par des voleurs, qui disparurent sans laisser trace de leur passage. Peu de temps après, la Commune fut avertie, par une lettre anonyme, que les objets volés étaient enfouis dans un fossé de l'allée des Veuves, aux Champs-Elysées ; Sergent se transporta, ainsi que quelques-uns de ses collègues, à l'endroit désigné et y retrouva le Régent, ainsi que quelques autres joyaux. En 1804, on arrêta une bande de faussaires, et pendant le jugement, l'un d'eux connu sous le nom de Barba, pour obtenir sa grâce, déclara qu'après avoir été un des complices du vol commis au Garde-Meuble, il avait ensuite indiqué la cachette où on avait déposé les objets volés. Il fut condamné, mais au lieu d'être conduit au bagne, il fut retenu à Bicêtre, où il mourut.

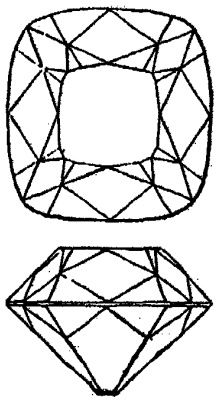


Fig. 43 et 44.—Le Régent.

Le Régent rentra donc dans le Trésor. En 1796, à l'occasion des guerres de la République, il fut donné en garantie pour six millions de fourrages à la banque d'Amsterdam. On raconte que la femme du directeur de cette banque portait constamment le Régent sur elle, cousu dans une ceinture, tandis que le banquier montrait aux curieux une imitation en cristal de roche. Bonaparte chargea Duroc, son aide-de-camp, d'aller reprendre ce diamant en Hollande, après Marengo, et s'en servit soit pour le bouton de son chapeau, soit pour l'agrafe de son manteau de cérémonie, soit enfin pour le pommeau de son épée. C'est de cette dernière façon qu'il le porta le jour de son sacre.

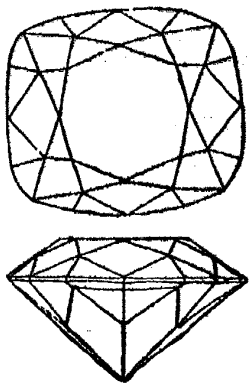


Fig. 45 et 46. — Le Koh-i-noor.

« *Le Koh-i-noor ou montagne de lumière.* — Ce diamant (fig. 45 et 46) appartient à la couronne d'Angleterre; il provient des mines de Parteal : au dire des Indiens, il fut porté par Karna, roi d'Agra, qui vivait 3000 ans avant notre ère. Au commencement du XVIe siècle, il faisait partie du trésor de Dehli, mais il passa en 1525, par voie de conquête, dans les mains de Buber. En 1850, les troupes anglaises s'en emparèrent lors de l'occupation de Lahore, et l'offrirent à la reine Victoria. Il pesait à ce moment 186 carats $^{1}/_{16}$, et était estimé 3.500.000 fr.; mais il avait une mauvaise forme et on fut obligé de le retailler; il pèse actuellement 103 carats $^{3}/_{4}$. Brewter, qui l'examina au microscope, y a vu un grand nombre de cavités, dont il attribue l'origine à la force expansive d'un gaz comprimé ou d'un liquide emprisonné au moment de la cristallisation.

Le Mogol (fig. 47). — Tavernier raconte que Mirgi-Mola vola ce diamant au grand Mogol et en fit présent à Cha-Gean; il était brut et pesait 787 carats $^1/_2$, mais il avait plusieurs défauts. La taille en fut confiée à un Vénitien, qui le réduisit à 280 carats; aussi le prince lui fit prendre 10.000 roupies, au lieu de le payer, et lui en aurait pris davantage, s'il en eût possédé d'autres.

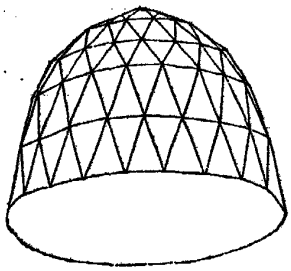


Fig. 47. — Le Mogol.

Tavernier vit ce diamant, en 1665, dans le trésor d'Aureng-Zeyb; il avait la forme d'une moitié d'œuf et était d'une très belle eau. On ignore ce qu'il est devenu : quelques-uns prétendent qu'il pourrait bien se trouver chez Nadir-Schah.

L'Orlow (fig. 48). — Ce diamant appartient à la couronne de Russie; il pèse 193 carats $^1/_8$; il a 10 lignes de hauteur et 15 lignes de diamètre en dessous; il a la forme d'une moitié d'œuf. Il provient de l'Inde, où il formait un des yeux d'une idole; l'autre œil était un diamant à peu près semblable. Un soldat français, sous prétexte de conversion à la religion du pays, se fit confier la garde du temple, où était le dieu aux yeux de diamant, et s'empara de l'Orlow; mais il ne put emporter l'autre qui résista à toutes ses tentatives. Il s'enfuit à Madras et le vendit 30.000 francs à un capitaine de vaisseau anglais, qui le céda pour 190.000 francs à un marchand juif, lequel, à son tour, le revendit à un Arménien. Le prince Orloff l'acheta pour Catherine II à cet Arménien, moyennant une somme de 2.250.000 francs, une rente annuelle de 100.000 francs, et des lettres de noblesse.

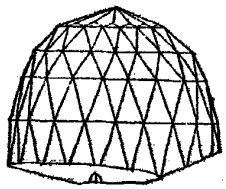


Fig. 48. — L'Orlow.

Le *Schah* est moitié plus petit que l'Orlow; il appartient également à la Russie. Il pèse 95 carats et est d'une belle eau.

Le Sancy (fig. 49). — On prétend que ce diamant est celui que Charles le Téméraire avait au doigt, lorsqu'il fut tué devant les murs de Nancy : plus tard, il fut rapporté de Constantinople par de Sancy. Il a appartenu ensuite au roi Jacques II qui le céda, lorsqu'il fut obligé de se réfugier en France, à Louis XIV, pour la somme de 625.000 fr.; il disparut du trésor en 1792 et fut acheté en 1838 par la princesse Demidoff, moyennnant 500.000 roubles; celle-ci, en 1865, le revendit 500.000 francs.

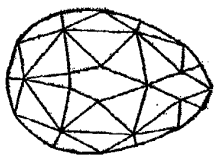


Fig. 49. — Le Sancy.

L'Etoile du Sud (fig. 50 et 51). — Ce diamant fut trouvé au Brésil en 1853, il pesait brut 254 carats $^1/_2$. Acheté par M. Halphen, il fut taillé à Amsterdam, dans l'établissement de M. Coster; il ne pèse plus que 125 carats $^7/_{16}$. Il a la forme d'un brillant ovale de 35 millimètres de long, 29 millimètres de large et 19 millimètres d'épaisseur; il présente une teinte légèrement rosée. Dufrénoy, le savant minéralogiste, l'a dessiné, avant la taille, sous ses différentes faces.

Le Florentin (fig. 52 et 53), ou grand duc de Toscane. — Il appartient à la couronne d'Autriche ; il est un peu jaunâtre, son poids est de 139 carats et demi. Il a appartenu à Charles le Téméraire, qui le perdit à la bataille de Granson. Trouvé par un soldat, il fut vendu à Ludovic Sforza, duc de Milan ; il passa ensuite entre les mains du pape Jules II, qui en fit présent à l'empereur d'Autriche.

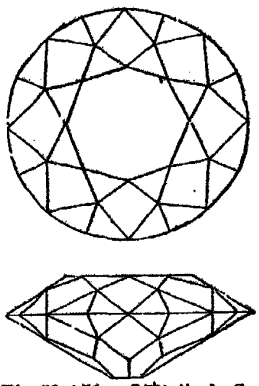


Fig. 50 et 51.— L'Étoile du Sud.

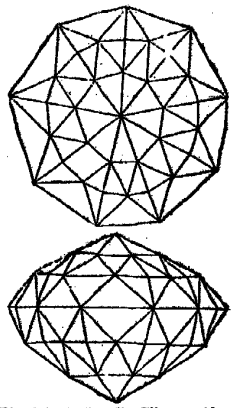


Fig. 52 et 53.—Le Florentin.

Le Portugal, l'Egypte, la Hollande, etc., possèdent aussi des diamants qui sont plus ou moins remarquables.

Nous terminons la liste des diamants célèbres en citant le diamant bleu appartenant à M. Hope ; il a une coloration bleue semblable à celle des saphirs ; son éclat est fort remarquable, il pèse 44 carats 1/3. Il a été payé 450.000 fr. et vaut probablement davantage.

GRAPHITE

Le graphite est connu depuis longtemps ; on s'en servait déjà pour faire des crayons au XVIe siècle. « La pierre molybdoïde, dit Césalpin, est de couleur noire, et de l'aspect du plomb; elle est un peu grasse au toucher et tache les doigts. Les peintres se servent de cette pierre taillée en pointe pour tracer des dessins ; ils l'appellent *pierre de Flandre*, parce qu'on les apporte de la Belgique. On rapporte que cette pierre se trouve aussi en Allemagne. »

Ce fut Schéele qui détermina la nature du graphite, et qui fit voir la différence qui existe entre ce corps et le molybdène natif (sulfure de molybdène). « C'est, dit-il, un charbon minéral. »

HOUILLE

Les Chinois connaissent le charbon de terre depuis un temps immémorial et s'en servent notamment pour cuire la porcelaine. Les Grecs aussi ont connu la houille ; Théophraste en parle dans son *Traité des pierres* ; mais ils n'en faisaient pas une grande consommation, à part quelques fondeurs et forgerons qui l'employaient dans leurs travaux. Les ingénieurs romains, dans leurs grands travaux hydrauliques, ont traversé des bassins houilliers en Provence et dans la Loire, sans se préoccuper de ces gisements carbonifères.

Marco-Polo, au XIIIe siècle, constate que les habitants du Cathoy brûlent, en guise de bois, une pierre noire qu'ils appellent *meï*. Le géographe arabe Istakhry, qui vivait au Xe siècle, dit qu'il existe dans le Fergana (Turkestan, Khohand) une montagne formée d'une roche noire qui brûle aussi bien que le charbon. On en a trois charges pour un dirham ; les cendres sont employées à blanchir le linge. On peut donc admettre que la houille est employée comme combustible en Chine et dans l'Asie centrale depuis plus de 1000 ans.

En Europe, ce n'est que vers 1049 que, dans les Flandres, un forgeron du village de Plenevaux, fit les premières tentatives connues pour l'extraction de la houille.

On le désigne encore dans cette région houillère sous le nom de *Prud'homme houilleux, du Vieillard charbonnier*. Voici l'origine miraculeuse que les chroniques et les traditions attribuent à cet événement important :

« Un jour qu'un pauvre maréchal-ferrant, nommé Hullos, était à l'œuvre dans sa forge, passa un vieillard vénérable par sa barbe blanche et par ses cheveux blancs, portant un vêtement blanc. L'étranger, après avoir dit le bonjour au maréchal, lui souhaite beaucoup d'ouvrage et particulièrement un gain considérable. — Oh ! bon vieillard, quel gain voulez-vous que je fasse, puisque mon métier peut à peine me procurer du pain ? Est-ce que la plus grande partie de mon bénéfice n'est pas absorbée par l'achat du charbon, du cockis? — Mon ami, dit l'inconnu, il y a un moyen de rendre votre état plus lucratif. Allez près de la montagne des Moines. Là vous trouverez, à la surface du sol, des veines de terre précieuse très noire. Prenez-en des fragments et employez-les comme du charbon ; ils chaufferont parfaitement le fer.

« L'inconnu avait à peine achevé ces mots qu'il avait disparu.

« Le maréchal courut à l'endroit indiqué et en rapporta la dite pierre noire ; l'essai qu'il en fit vérifia l'assertion du vieillard en tout point. Aussitôt Hullos, transporté de joie, révéla à ses voisins la précieuse découverte qu'il venait de faire, et le bruit courut que c'était un ange probablement qui lui avait inspiré de brûler cette terre noire... (Henaux, *Recherches historiques sur l'exploitaton de la houille dans le pays de Liège*).

A la fin du XIIe siècle, un certain nombre de mines étaient en pleine exploitation aux environs de Liège, et pendant les XVe et XVIe siècles, les mines de

Mons donnaient déjà lieu à un commerce important. Au XIIIe siècle, la houille était exploitée à St-Etienne, mais elle ne servait qu'aux usages domestiques des habitants.

En Angleterre, ce fut au XIIIe siècle qu'on commença à exploiter régulièrement les mines de Newcastle ; des documents certains établissent, en effet, qu'en 1239, le roi Henri III accorda aux habitants de cette ville des lettres patentes leur constituant un privilège d'exploitation. La consommation du charbon de terre fit, à Londres, des progrès si rapides qu'un arrêt d'Edouard IV (1306) fit défense, aux habitants de cette ville, de brûler de la houille, à cause de la fumée qu'elle produisait. Un document établit qu'en 1315, un vaisseau appartenant à un bourgeois de Pontoise, près Paris, apportait à Newcastle du blé et revenait en France avec une cargaison de charbon.

C'était probablement du charbon venu d'Angleterre que les bourgeois de Rouen brûlaient en 1482, sous le règne de Louis XI, lorsque les chanoines de la cathédrale présentèrent une requête au procureur de la ville, « au sujet de certains marchands qui brûlaient du charbon de terre au préjudice de la maison de l'église. »

La Faculté de médecine de Paris, dans sa séance du 15 juillet 1520, délibéra sur les dangers et les inconvénients de l'usage, dans la capitale, du charbon de terre importé d'Angleterre. Sous Henri II, les maréchaux-ferrants qui employaient, à Paris, de la houille, étaient condamnés à l'amende et à la prison. Cependant, au XIIIe siècle, le commerce du charbon de terre était assez important sur les ports de Saint-Paul et de l'Ecole, à Paris, pour qu'un édit imposât les houilles indigènes à 6 sols le baril, et les houilles étrangères à 30 sols. Toutefois, ce commerce n'était guère fait qu'au profit des classes pauvres.

Mais, même à la fin du XVIIIe siècle, l'usage de ce charbon était encore bien restreint en France :

« Le bois deviendra extrêmement rare en France, écrivait Franklin à Ingenhoutz, si l'usage du charbon de terre ne s'introduit pas dans ce pays, comme il s'est introduit en Angleterre, où il a éprouvé d'abord de l'opposition, car on trouve encore dans les registres du Parlement du temps de la reine Elisabeth, une motion faite par un des membres, portant que plusieurs teinturiers, brasseurs, forgerons et autres artisans de Londres, avaient pris l'usage du charbon de terre pour leurs feux, au lieu de bois, ce qui remplissait l'air de vapeurs nuisibles et de fumée, au grand préjudice de la santé, particulièrement des personnes qui venaient de la campagne ; par conséquent, il proposait qu'on fît une loi pour défendre à ces artisans l'usage d'un pareil combustible, au moins durant la session du Parlement. Il semble par là qu'alors on ne s'en servait point dans les maisons particulières, parce qu'on le regardait comme malsain.

« Heureusement les habitants de Londres n'ont point été arrêtés par cette objection, et maintenant ils croient que le charbon de terre contribue plutôt à rendre l'air salubre ; et vraiment ils n'ont pas éprouvé, depuis que l'usage en est général, les fièvres pestilentielles qui étaient autrefois assez fréquentes. Paris fait des dépenses énormes en consommation de bois, qui vont toujours en augmentant, parce que ses habitants ont encore ce préjugé à vaincre ».

Ce ne fut que lors de l'application de la vapeur comme force motrice que ressortit toute l'importance des combustibles minéraux, et, à partir de ce moment, on se mit à rechercher avec activité les gisements de ces matières précieuses et à les exploiter régulièrement.

D'un autre côté, l'extraction du fer prenant, surtout à partir de 1815, de grandes proportions, il en résulta encore un accroissement dans l'activité des charbonnages; vingt ans après, l'établissement des chemins de fer donna une nouvelle et non moins considérable impulsion à l'industrie des houillères.

CHARBON DE BOIS

La carbonisation en meules est fort ancienne. Théophrate Erésius, qui vivait 300 ans av. Jésus-Christ, en donne une description. Pline dit que, de son temps, pour faire le charbon, on disposait le bois en pyramide, dont on couvrait le sommet avec de l'argile. Les anciens fabriquaient donc le charbon de bois en employant les mêmes procédés que nous.

COKE

« La date de la première application du coke employé comme combustible, dit Percy, ne paraît pas bien établie. Le charbon de bois venant à renchérir, à la suite de sa consommation croissante dans les hauts fourneaux, et la houille devenant d'un emploi général, on dut naturellement essayer d'extraire de celle-ci une substance propre à être substituée avantageusement au charbon de bois. Evidemment, le premier essai dut être de soumettre la houille à un procédé analogue à celui de la carbonisation du bois. Le coke ainsi obtenu ne tarda pas à être reconnu comme un combustible précieux pour divers usages.

« Jusqu'à ces derniers temps, on fabriquait le coke en brûlant la houille en meules ou dans des foyers ouverts; aujourd'hui encore on fabrique ainsi le coke sur beaucoup de points. En mars 1651, Jérémie Buck obtint, par acte spécial du Parlement, une patente pour fabriquer le fer à l'aide du charbon de terre *non carbonisé;* d'où l'on peut conclure que la carbonisation était déjà connue et appliquée avant cette époque.

« Dans l'*Histoire du Staffordshire*, par Plot, publiée en 1686, on lit que la houille était carbonisée exactement comme le bois, et que la houille ainsi traitée portait le nom de *coak*; il pouvait produire une chaleur presque aussi intense que le charbon de bois lui-même. On l'employait à sécher le malt et généralement comme un substitut du charbon de bois, sauf « pour *fondre* et *affiner* le fer, ce qu'il ne saurait faire, ajoute Plot, bien que les plus habiles et les plus curieux *artisans* l'aient tenté. »

« Swedenborg, qui écrivait en 1734, nous apprend que, dans certains districts

d'Angleterre, on utilisait le coke pour fondre le fer. Cendres ou coke, ou bien encore « coak » comme on l'écrivait alors, étaient synonymes. Jars a écrit, en 1769, que le coke était fabriqué en Angleterre, non seulement en meules, mais encore en fourneaux fermés; on pourrait sans doute supposer qu'il s'agit de fours à coke, bien qu'il n'ait donné aucune description de leur mode de construction. Quelque temps après, les maîtres de forges de Liège adoptèrent avec succès ce procédé de carbonisation. Vers la même époque, suivant Horne, on faisait dans des fours aux environs de Londres, du coke que l'on vendait aux brasseries ainsi qu'à d'autres industries. Il donne la description suivante de la méthode: « Ces fours chargés d'une quantité convenable de houille, sont mis à feu; les cheminées sont placées près de la façade ou de l'ouverture de ces fours; lorsque la houille est bien allumée, les flammes qui lèchent la partie intérieure du four, s'échappent par ces issues, emportant avec elles une quantité très considérable de soufre cru. Lorsque les ouvriers qui conduisent ces fours croient que la houille est assez brûlée, ils la retirent avec un ringard et la font tomber au-devant du four, sur le sol, où ils essayent de diminuer encore la portion restante du soufre en la noyant dans un déluge d'eau. Ils continuent ainsi à charger, à décharger et à éteindre jusqu'à ce qu'ils aient obtenu la quantité voulue ».

« On construisit dans le Staffordshire, sur le plan proposé par Horne, un four à coke expérimental, qui donna, dit-on, de bons résultats ; les détails du plan n'ont pas été rapportés. Il paraît, toutefois, que le four consistait en une chambre voûtée et fermée, mais qu'en l'essayant on trouva avantageux de ménager quelque issue « au haut de la voûte » pour l'échappement de la vapeur, *afin que le fourneau ou four n'éclatât pas*. En 1781, d'après l'évêque Watson, l'application du coke à la fusion du fer semble avoir été générale en Angleterre ; Watson ajoute que, dès cette époque, les fours à coke étaient en usage à Newcastle-sur-Tyne et à Cambridge. »

OXYDE DE CARBONE.

L'oxyde de carbone a été observé pour la première fois par Lassone, en 1776, dans la réduction de l'oxyde de zinc par le charbon : mais il le confondit avec l'hydrogène et avec les hydrogènes carbonés.

En 1796, Priestley, ayant traité l'oxyde de fer des battitures par du charbon bien calciné, obtint le même gaz, et non l'acide carbonique, comme on pouvait s'y attendre d'après la théorie de Lavoisier. Priestley, partisan du phlogistique, en conclut que les oxydes renfermaient de l'eau, et que celle-ci était du gaz inflammable déphlogistiqué. La même année, Cruikshank reconnut que, par sa combustion, l'oxyde de carbone ne donne pas d'eau, mais seulement de l'acide carbonique ; il en déduisit que c'est un oxyde de carbone. Les chimistes hollandais qui répétèrent ces expériences, le confondirent de nouveau avec les hydrogènes carbonés.

Suivant Cruickshank, ce gaz était de l'acide carbonique privé en partie de son oxygène ; tandis que Morveau, Clément et Désormes le regardaient comme un acide carbonique surchargé de carbone.

Clément et Désormes montrèrent qu'on obtient de l'oxyde de carbone en faisant passer un courant d'acide carbonique sur du charbon chauffé au rouge ; ils établirent, en outre, sa composition en le faisant détoner dans l'eudiomètre avec de l'oxygène.

ACIDE CARBONIQUE.

Ayant déjà donné un historique très complet de l'acide carbonique dans la première partie de ce volume (Voir *Création de la chimie pneumatique*), nous ne croyons pas utile d'y revenir ici.

BISULFURE DE CARBONE.

Le sulfure de carbone a été découvert, en 1796, par Lampadius qui lui donna le nom de soufre liquide.

« Déjà, en 1796, j'avais découvert, dit Lampadius dans un mémoire publié en 1804, un soufre liquide obtenu pendant que je distillais de la pyrite martiale avec du charbon, dans l'intention d'essayer si je ne pouvais pas tirer une plus grande quantité de soufre de ce minerai, qu'on n'obtient ordinairement. J'envoyai alors une petite quantité de ce liquide à feu mon ami Green, et en même temps une courte notice sur quelques-unes de ses propriétés. Les chimistes ont fait peu d'attention à ce sujet depuis lors ; et quoique j'aie souvent répété l'expérience, je n'ai jamais pu retrouver la même substance. Je fus obligé de suspendre ces recherches, sans pourtant abandonner entièrement le sujet.

« En faisant dernièrement un travail sur le bois pyritisé, j'ai réussi à trouver différentes manières de préparer cette substance remarquable, et j'ai été à même d'examiner quelques-unes de ses propriétés. Je vais ici rendre compte de mes nouvelles observations, en réservant de plus amples détails pour une autre occasion.

« J'ai obtenu ce liquide, que je nommerai pour le moment alcool de soufre, par la distillation du bois pyritisé seul, ou en distillant de la pyrite martiale, soit avec du bois ordinaire, du bois bitumineux, du bois fossile, du charbon de terre, ou de l'anthracite. La manière de le préparer est ainsi qu'il suit : on charge une cornue de terre avec la quantité convenable, et on adapte une allonge au bec, qui plonge dans un récipient plein d'eau. Un tube communique de ce dernier avec l'appareil pneumato-chimique. Quand tout est bien luté, on allume le feu, qu'on pousse au blanc, et qu'on conduit à peu près comme pour préparer le phosphore. Une grande quantité de gaz hydrogène sulfuré se dégage d'abord (excepté quand on se sert d'anthracite) et un peu d'huile empyreumatique ; mais aussitôt que la cornue est bien rouge, l'alcool de soufre passe

en petites gouttes liquides qui tombent au fond de l'eau. Quand on s'est servi d'anthracite, il est blanc et ne contient pas d'huile empyreumatique, dont il est toujours souillé quand on a pris les autres substances. Pour l'en séparer, on le distille de nouveau à la chaleur de la lampe, dans une cornue avec un peu d'eau, et l'on fait plonger le bec de la cornue dans de l'eau distillée. Par ce moyen on l'obtient parfaitement blanc.

« Les proportions des subtances que j'avais mises dans les cornues (et que, sans doute, on pourrait varier) étaient

« 1 livre de bois pyritisé grossièrement pulvérisé (a donné 2 onces d'alcool de soufre).

4 onces de pyrite, et 1 once de bois bitumineux,
4 — et 1 once de bois fossile,
4 — et 1 once de charbon de terre,
4 — et 1 once de sciure de bois,
4 — et 1 once d'anthracite.

« Ces substances réduites en poudre et traitées comme ci-dessus donnaient de 7 à 9 gros d'alcool de soufre.

« Puisque l'anthracite ne donne point d'huile empyreumatique, mais seulement du gaz hydrogène carburé (peut-être aussi de l'oxyde gazeux de carbone), il paraît que la présence de l'huile n'est pas nécessaire à la formation de ce produit, et qu'on ne peut le regarder comme un composé d'huile empyreumatique et de soufre.

« Dans toutes ces opérations on obtient moins de soufre qu'en distillant la pyrite martiale seule. Il peut y avoir aussi d'autres moyens de préparer cette substance, mais je n'en ai jamais obtenu quand je me suis servi de charbon de bois avec la pyrite. Il se peut que celui que j'avais pris en 1796 n'était pas complètement carbonisé, comme il arrive quelquefois, ou que quelque circonstance de l'opération avait particulièrement favorisé la combinaison du soufre avec la substance qui la constitue alcool de soufre.

« Parmi les nombreuses propriétés de cette substance, je ne remarquerai que les suivantes.

« 1. Une odeur pénétrante.

« 2. Une volatilité extrême. L'alcool de soufre bout à 32° de Réaumur, le baromètre étant à 26 p. 6 lig. Par l'évaporation, il produit un grand degré de froid ; et, sous ce rapport, il surpasse tous les éthers connus.

« 3. La pesanteur spécifique est 1,300, ce qui est d'autant plus extraordinaire à cause de sa volatilité.

« 4. Il est extrêmement inflammable. La moindre étincelle électrique ou galvanique suffit pour le faire brûler, et il ne laisse pas de résidu par sa combustion. Le produit, au contraire, est de l'acide sulfurique et un peu d'eau. Jusqu'à présent je n'y ai point trouvé de carbone. La flamme est bleue et sans fumée.

« 5. Il est très soluble dans l'esprit de vin.

« 6. Il dissout le phosphore avec une rapidité extrême et sans l'aide de la

chaleur. Si on met un peu de cette solution sur du papier, le papier s'enflamme au bout de 10 à 15 minutes. Versée dans l'eau, cette solution ne brûle pas. A 10° de Réaumur l'alcool de soufre peut dissoudre un poids égal au sien, de phosphore.

« 7. Il a un pouvoir réfringent extraordinaire.

« 8. L'eau n'en dissout qu'une très petite quantité et prend alors toutes les propriétés d'une eau sulfurée.

« Je ne fais mention de ces propriétés qu'en attendant des recherches ultérieures. Elles suffisent, d'ailleurs, pour reconnaître la substance. Les parties constituantes ne peuvent être déterminées avec exactitude qu'en répétant et variant les expériences.

« Du soufre au-delà de la moitié de son poids (comme il paraît d'après les propriétés 4 et 8), et l'hydrogène sont, sans doute, les principaux éléments de l'alcool de soufre. Si je croyais ne devoir chercher encore du carbone dans cette substance, je lui aurais donné le nom de soufre hydrogéné ; jusqu'à ce que sa nature soit déterminée plus précisément, celui d'alcool de soufre lui convient à cause de sa volatilité.

« J'espère que, par la suite, cette substance pourra devenir un remède puissant dans les cas où on se sert d'éther.

« Freyberg, 28 janvier 1804.

« P.-S. Si cette substance se trouve être la même que celle des cit. Clément et Désormes, je dois réclamer la priorité de ma découverte qui date de 1796. Du reste, il importe peu, sinon qu'un fait est d'autant plus authentique, quand il est observé par plusieurs personnes, sans qu'ils se soient communiqué leurs observations.

Note

« Depuis que j'ai écrit ce qui précède, j'ai lu les expériences des cit. Clément et Désormes avec beaucoup d'attention, dans les Annales de Gilbert, et j'ai été surpris de la ressemblance qui existe entre les deux produits. Pourtant, j'y trouve les différences suivantes :

« CLÉMENT ET DÉSORMES.

Soufre carburé.	*Alcool de soufre.*
a. Brûle et laisse un résidu de carbone.	*a.* Brûle et ne laisse pas de résidu.
b. Dépose du carbone en se combinant avec les huiles grasses.	*b.* Se dissout en entier dans les huiles grasses.
c. Avec l'esprit-de-vin il se convertit en une masse molle, et se dissout en petite portion.	*c.* Se dissout en entier dans l'esprit-de-vin.
d. On ne l'obtient pas du fer sulfuré.	*d.* Voyez les expériences ci-dessus.

« Je m'occupe en ce moment à répondre aux questions suivantes :
« Mon produit est-il du soufre hydrogéné ? ou
« Du carbone sulfuré ? ou
« Du carbone, du soufre et de l'hydrogène ? ou
« Peut-être la base du soufre ?

« Ce 2 février 1804. »

De leur côté, en 1802, Clément et Désormes obtinrent aussi le sulfure de carbone et lui donnèrent le nom de *soufre carburé*.

« Le soufre et le charbon se combinent à une haute température, probablement en différentes proportions, disent ces deux chimistes. Une de ces combinaisons est liquide à la température et à la pression de l'atmosphère.

« C'est celle-là surtout que nous allons examiner.

« Elle est transparente, sans couleur quand elle est pure, mais ordinairement jaune verdâtre, d'une odeur désagréable, un peu piquante, mais non pas fade comme celle de l'hydrogène sulfuré, produisant sur la peau un froid considérable, et s'évaporant aussi vite que l'éther, sans résidu si elle est incolore et en laissant du soufre si elle est jaune. Sa saveur est d'abord fraîche et ensuite très piquante, comme celle de l'éther.

« Elle est plus lourde que l'eau et se tient au fond sans s'y mêler, non plus qu'une huile pesante.

« Cette combinaison étant le résultat de l'union du soufre et du charbon, il semble juste de la nommer soufre carburé.

Préparation du soufre carburé.

« On l'obtient en faisant passer du soufre à travers un tube de porcelaine chauffé au rouge, dans lequel on a mis du charbon en morceaux et en poudre préalablement chauffé. Il faut qu'il soit un peu tassé, afin que le soufre en vapeur soit obligé de bien toucher.

« Pour opérer exactement, nous avons ajusté à une extrémité du tube de porcelaine qui contenait le charbon, un long tube de verre assez gros, renfermant une file de petits cylindres de soufre, qu'on pouvait pousser successivement dans le tube de porcelaine par une broche de fer, traversant à frottement, un bouchon de liège qui fermait le tube. A l'autre extrémité était une allonge de verre terminée par un tube recourbé plongeant dans un flacon d'eau, celui-ci communiquait à la cuve hydro-pneumatique.

« Avec un peu de soin, un appareil ainsi disposé, peut ne perdre aucunement.

« Le charbon doit avoir laissé tout le gaz qu'il peut donner par l'action du feu, avant que d'introduire le soufre ; il faut le faire lentement ; quand il agit sur le charbon on voit se condenser dans l'allonge un liquide jaunâtre, ayant

l'apparence d'une huile. Par la continuation du feu, il s'évapore, et va se condenser dans l'eau du flacon; il la traverse en globules, qui ne se dissolvent pas visiblement et qui se ressemblent au fond.

« Le succès complet de cette expérience est assez incertain. La manière bizarre dont le soufre se comporte, lorsqu'il est chauffé en vaisseaux clos, est un des principaux obstacles. On sait que si on lui fait éprouver subitement un assez grand feu, au lieu de se volatiliser, il se fixe en quelque sorte et devient pâteux. Il arrive souvent que le soufre, poussé dans le tube de porcelaine très chaud, ne se volatilise pas, il ne se forme pas de soufre carburé; on introduit de nouveau soufre, qui ramène l'autre à une température assez basse pour que le tout se volatilise, il passe trop rapidement sur le charbon pour s'y unir, et le soufre sublimé, en se condensant dans l'allonge, la fait souvent casser. Il faut beaucoup mieux pousser le soufre très lentement, et surtout incliner le tube du côté de l'allonge, afin de faire couler le soufre sur le charbon.

« Pendant la production du soufre carburé, il ne se dégage aucun gaz. L'air des vaisseaux reçoit seulement une expansion par son mélange avec le soufre carburé, qui est très volatil, et il s'en échappe un peu, qui est devenu inflammable.

« Malgré la difficile réussite de cette expérience, nous en avons cependant fait une, où dix grammes de charbon ont disparu en totalité. Il nous a paru qu'il formait à peu près le tiers de la combinaison. Quand il reste quelques morceaux de charbon, il est visiblement rongé et d'un noir plus mat qu'avant l'action du soufre.

« Quand il passe sur le charbon rouge plus de soufre qu'il n'en faut pour la production du soufre carburé liquide, il en résulte du solide, qui cristallise dans l'allonge même. Ces cristaux paraissent semblables à ceux du soufre; mais ils contiennent du charbon, car ils en laissent très sensiblement par leur combustion à l'air libre. Ce soufre carburé solide, peut en retenir un peu de liquide, et alors il forme une pâte qui perd bientôt à l'air sa consistance et son odeur. »

Lampadius considérait le soufre liquide comme un composé de soufre et d'hydrogène ; Clément et Désormes, comme un composé de soufre et de charbon.

Berthollet fils fit quelques expériences sur ce liquide, et adopta l'opinion de Lampadius. Le sujet fut examiné de nouveau par Clusel, qui publia, en 1812, une suite d'expériences sur le soufre liquide. Berthollet, Thénard et Vauquelin furent nommés par l'Institut pour examiner le mémoire de Clusel ; ils répétèrent quelques-unes de ses expériences, et dans leur rapport ils concluent que le liquide dont il s'agissait était un composé d'environ 0,15 de charbon et de 85 de soufre. Peu de temps après, Berzélius et Darcet confirmèrent les résultats des chimistes français.

Nous croyons intéressant de donner ici le Rapport de Berthollet, Thénard et Vauquelin, qui résume leurs expérieuces et celles de Clusel :

« En 1796, M. Lampadius, soumettant à la distillation des pyrites martiales avec du charbon dans l'espoir d'en retirer une plus grande quantité de soufre,

il obtint un liquide auquel il donna le nom d'alcool de soufre, probablement à cause de sa grande volatilité, et qu'il crut formé de soufre et d'hydrogène.

« MM. Clément et Désormes répétant et variant de différentes manières, quelques années après, les expériences de Lampadius, arrivèrent à cette conclusion; que la liqueur découverte par le chimiste allemand était un composé de soufre et de charbon sans nulle autre chose.

« M. Amédée Berthollet, par une suite d'expériences entreprises pour découvrir la nature de la liqueur en question, et savoir laquelle des deux opinions émises sur sa composition devait être adoptée, fut conduit à penser comme M. Lampadius; c'est-à-dire qu'il la regarda comme composée de soufre et d'hydrogène.

« Les uns et les autres de ces chimistes furent plutôt amenés à cette opinion par la nature des substances qu'ils employèrent, que par l'analyse du produit qu'ils avaient obtenu.

« Lampadius et Berthollet, persuadés que le charbon, malgré une forte calcination, retient toujours une certaine quantité d'hydrogène, et que ce principe s'unit aisément au soufre, tandis que jusque-là, on n'avait pas d'exemple de la combinaison du charbon avec le soufre, devaient naturellement concevoir l'opinion qu'ils ont émise sur la nature de l'alcool de soufre, et la regarder comme plus vraisemblable que toute autre.

« Le gaz hydrogène qui se dégage assez constamment au commencement de l'opération était encore un motif déterminant en faveur de leur manière de voir sur la composition de cette liqueur; mais aucun chimiste n'en avait isolé les principes par l'analyse; le charbon que les uns y admettaient, ni l'hydrogène que les autres y annonçaient n'y avaient été démontrés d'une manière positive.

« Cependant, depuis cette époque, M. Clément avait assuré à l'un de nous qu'il avait séparé le charbon de cette liqueur en la faisant passer à travers des copeaux de fer chauffés dans un tuyau de porcelaine : il l'invita même à répéter cette expérience intéressante, mais le temps ne le lui permit pas.

« Cette expérience, quoiqu'antérieure à celle de Cluzel, n'ayant point été publiée, ce chimiste ne devait pas en avoir connaissance, et par conséquent elle ne peut diminuer le mérite qu'il a d'être arrivé à peu près au même résultat.

« Mais M. Cluzel ne s'est pas contenté de démontrer la présence du soufre et du charbon dans la liqueur de Lampadius; il a aussi trouvé par une savante analyse qu'elle contenait de l'hydrogène, et a enfin déterminé par une conséquence de cette analyse, la proportion de ses éléments.

« Les procédés mis en pratique par M. Cluzel pour obtenir la liqueur, ne différant pas sensiblement de ceux indiqués par MM. Lampadius, Clément et Désormes, nous nous dispenserons d'en parler ici : nous dirons seulement que les liqueurs produites par les divers procédés, lui ont présenté absolument les mêmes propriétés. M. Cluzel a décrit avec beaucoup de détails tous les phénomènes qui se sont présentés pendant ces opérations.

« Il a fait ici une observation intéressante : c'est que lorsque les gaz hydrogène sulfuré et acide sulfureux qui se dégagent simultanément dans cette opération sont parfaitement secs, ils ne se décomposent pas mutuellement.

« Après avoir préparé une suffisante quantité de liqueur de soufre, M. Cluzel décrit quelques-unes de ses propriétés physiques et chimiques : on savait déjà que quoique plus pesante, elle était plus volatile et plus expansible qu'elle mais personne n'avait encore déterminé exactement la mesure de ses propriétés.

« Sa pesanteur spécifique est, suivant lui, de 1,263, et sa tension de 0,3184 mètre à la pression de 0,7527 mètre et à la température de 22,5 centigrades.

« Il a, de plus, décrit son odeur, la manière dont elle brûle, quand on y a mis le feu ; enfin, son action sur différents corps.

« La première expérience à laquelle M. Cluzel a soumis l'alcool de soufre à l'effet d'en isoler les composants, est entièrement semblable à celle de M. Clément ; seulement, au lieu d'employer du fer qui contient toujours un peu de charbon, il a fait usage du cuivre.

« Il observe qu'une portion seulement de la liqueur qu'il a fait ainsi passer sur le cuivre chauffé au rouge, a été décomposée, qu'une autre partie a échappé à la décomposition et a été recueillie dans un vase refroidi avec de la glace.

« Cette portion avait une couleur rosacée, une saveur très âcre et une grande volatilité.

« Le cuivre qui avait servi à cette opération était cassant et présentait à sa surface une matière noire ayant l'apparence du charbon ; en faisant détonner une portion de ce cuivre avec du nitrate de potasse dans un creuset, il a trouvé de l'acide sulfurique et de l'acide carbonique dans le résultat de cette opération ; de là il a conclu que le charbon est un des éléments de la liqueur éthérée.

« Cette expérience a été recommencée plusieurs fois, en remplaçant l'air de l'appareil par du gaz azote, afin que ni le cuivre ni la liqueur ne pussent être affectés par la présence de l'oxygène.

« Dans une opération, l'auteur a employé 28,577 grammes de cuivre, et 10,76 grammes de liqueur éthérée ; il a trouvé pour produit : 1° dans le gaz azote dilaté par la chaleur quelques traces d'acide carbonique et d'acide sulfureux ; 2° dans le cuivre devenu cassant et recouvert d'une poudre noire, 3,703 grammes d'augmentation ; 3° et dans le récipient refroidi à la glace, 6,387 grammes de liqueur rosacée ; il n'a eu, comme on voit, que 67 centièmes de grammes de perte.

« Dans une autre expérience où il a employé 36,118 grammes de fil de cuivre, et 17,731 grammes de liqueur éthérée, il a obtenu un peu de gaz azote, contenant des atomes d'acide carbonique et d'acide sulfureux, une liqueur rosacée pesant 11,7639 grammes, 5,67 grammes d'augmentation dans le cuivre devenu noir et cassant ; ces quantités de produits réunis lui ont donné 0,901 gramme de perte.

« On voit par le résultat de ces expériences qu'il y a toujours une quantité assez considérable de liqueur qui ne se décompose pas, mais M. Cluzel pense qu'elle a éprouvé un changement dans le rapport de ses principes, qui consiste dans l'augmentation de l'hydrogène ; il fonde son opinion à cet égard sur quelques propriétés nouvelles qu'il dit avoir aperçues dans cette liqueur ; telle qu'une couleur rosée, une saveur plus forte, une légèreté et une volatilité plus grandes que celle de la liqueur de soufre dans son état naturel.

« Plusieurs des différences annoncées entre les deux liqueurs ne sont appuyées que sur des apparences extérieures et ne résultent point d'expériences directes; car, ce qui est relatif à la pesanteur de la liqueur rosée, par exemple, n'est pas exact : nous nous sommes assurés qu'elle est plus grande que celle de l'eau et qu'elle ne diffère que d'une très petite quantité de celle de la liqueur ordinaire.

« N'ayant pu décomposer entièrement la liqueur éthérée, en la faisant passer sur une grande quantité de cuivre chauffé au rouge, M. Cluzel a répété cette expérience avec du fer, espérant que ce métal, par son affinité plus grande pour le soufre, achèverait la décomposition, et que l'hydrogène qu'il y soupçonnait serait isolé, mais il n'a pas été plus heureux ; car sur 11 grammes de liqueur rosacée, 3 grammes seulement ont été décomposés et il ne s'est point développé de gaz hydrogène ; cette liqueur avait conservé sa couleur rose et la plupart de ses autres propriétés ; son odeur était un peu changée.

« L'auteur n'ayant donc pu parvenir à décomposer entièrement une quantité donnée de liqueur éthérée en employant successivement le cuivre et le fer, il a pris le parti de la faire brûler au moyen du gaz oxygène dans l'eudiomètre de Volta ; mais la combustion de cette substance devant fournir de l'acide carbonique, de l'acide sulfureux et de l'eau, si, comme il le soupçonnait, cette liqueur contenait de l'hydrogène, il fallait chercher d'abord un agent qui pût opérer la séparation de ces produits pour en estimer les quantités respectives.

« Parmi les corps qu'il a essayés pour arriver à ce but, il donne la préférence au borax, comme ayant la propriété d'absorber l'acide sulfureux exclusivement; l'oxyde noir de manganèse le condense aussi très promptement, mais il a l'inconvénient d'absorber en même temps un peu d'acide carbonique. Un grand nombre d'essais à ce sujet ne laissant à M. Cluzel aucun doute sur l'exactitude de son moyen, il procéda à la combustion de la liqueur éthérée en vaisseaux clos. Il a d'abord fait quelques essais préliminaires pour connaître à peu près la quantité de gaz oxygène nécessaire pour brûler entièrement cette liqueur.

« Le résidu de ces combustions lui a constamment offert un mélange de gaz acide carbonique et sulfureux, qu'il a reconnu par le précipité en partie floconneux et en partie grenu que l'eau de chaux y a formé.

« La liqueur sur laquelle M. Amédée Berthollet a fait les expériences, d'après lesquelles il la croyait composée de soufre et d'hydrogène, ayant été faite directement avec du charbon et du soufre, et M. Cluzel craignant que cette liqueur différât de la sienne, il en a préparé une certaine quantité par le même procédé. Cette liqueur, soumise aux mêmes épreuves, a donné les mêmes résultats.

« Pour arriver à une analyse exacte de la liqueur éthérée par la combustion dans l'appareil de Volta, il fallait connaître le poids de cette liqueur susceptible de se réduire en vapeurs dans un volume donné de gaz oxygène, à une température et à une pression également connues.

« Mais, M. Cluzel n'ayant pu se procurer de cuve à mercure assez grande pour faire l'opération avec le gaz oxygène, il a eu recours au procédé employé par M. de Saussure dans son analyse de l'alcool, lequel est fondé sur la propriété qu'ont les vapeurs de se répandre en même quantité dans tous les gaz qui n'ont point d'action sur elles, ainsi que Dalton l'a fait connaître.

« Dans une vessie bien nettoyée, de la capacité de 9 à 10 litres, portant un gros robinet en cuivre, il a introduit de l'air atmosphérique desséché par le muriate de chaux, en quantité suffisante pour en remplir environ les deux cinquièmes, il a ensuite introduit par le robinet, dans la vessie, une cloche contenant de la liqueur éthérée qu'il a suspendue à l'aide d'un fil près du fond de la vessie, et le robinet a été fermé. Au bout de dix-huit heures, le volume de l'air atmosphérique était plus que doublé par l'expansion de la liqueur dont il restait encore une partie. La pesanteur spécifique de ce mélange, prise au moyen d'un ballon vide d'air, à température et à pression observées, M. Cluzel est parvenu à connaître, au moyen de la formule de Dalton, la dilatation que cette liqueur avait fait éprouver à l'air atmosphérique, et, par conséquent, la quantité que ce dernier en contenait sous un volume déterminé.

« Ces données une fois acquises, M. Cluzel a cru pouvoir procéder avec sûreté à la combustion de la liqueur éthérée dans le gaz oxygène desséché, puisque la tension de la liqueur, la pesanteur spécifique du gaz oxygène lui étant connues, il savait quelle quantité de liqueur éthérée était contenue dans le volume de gaz oxygène qu'il employait.

« Nous ne suivrons pas l'auteur dans tous les détails de cette opération : il nous suffira de dire que le mélange de vapeur éthérée et de gaz oxygène ne contenant point assez de ce dernier pour opérer complètement la combustion, il en a ajouté une nouvelle quantité.

« Après la détonation qui a lieu avec beaucoup de violence, M. Cluzel a observé une vapeur blanche et un peu de liquide sur les parois de l'eudiomètre. Il a d'abord absorbé le gaz acide sulfureux par des fragments de borax, et a noté la diminution du volume du gaz ; ensuite, il a fixé l'acide carbonique par la potasse caustique, en notant toujours la diminution de volume ; l'excès de gaz oxygène qui avait été ajouté a été détruit par sa détonation avec du gaz hydrogène ajouté ; enfin, l'excès de ce dernier a été à son tour brûlé par l'addition de gaz oxygène ; alors, il n'est plus resté qu'un peu de gaz azote.

« Calculant alors le poids des acides sulfureux et carbonique, d'après les volumes trouvés, et estimant les quantités de radicaux contenus dans ces acides, d'après les analyses qui en ont été précédemment faites, M. Clusel arrive à ce singulier résultat, que la quantité de carbone et de soufre surpasse celle de la liqueur employée, et cependant ce résultat s'est constamment représenté dans quatre opérations successives, faites avec tous les soins possibles ; cherchant la cause de ce résultat inattendu, il croit la trouver en supposant que le soufre ou le charbon, et peut-être tous deux, sont dans un état de simplicité plus grand que dans celui où nous les connaissons ; et qu'il serait possible, par exemple, que ces deux corps, dans leur état ordinaire, continssent de l'oxygène. Il essaie de justifier cette supposition par quelques propriétés du soufre qui semblent l'indiquer.

« Quoique les quantités de soufre et de carbone calculées sur le volume des acides sulfureux et carbonique, produits par ces expériences, surpassent le poids de la liqueur brûlée, M. Cluzel admet cependant encore la présence de l'hydrogène dans cette substance.

« Il fonde cette opinion sur ce que la somme des acides carbonique et sulfureux formés est plus petite que celle de la liqueur et de l'oxygène employés; ainsi, d'une part, si l'on admet les résultats de M. Cluzel, on sera obligé de considérer le carbone et le soufre dans la liqueur éthérée, comme étant dans un état plus simple que dans celui où nous les connaissons; car ces deux substances supposées à leur état ordinaire formeraient un poids plus considérable que celui de la liqueur employée, ce qui serait impossible; et d'un autre côté, on sera forcé d'admettre un troisième principe combustible dans cette liqueur, les quantités d'acide sulfureux et d'acide carbonique étant inférieures à celle de l'oxygène et de la matière employés.

« Le surplus de la somme des poids du soufre et du carbone, en l'état où ils ont été estimés dans les acides sulfureux et carbonique sur celui de la liqueur, ne peut être attribué qu'à l'oxygène; mais ce surcroît de poids ne correspondant pas à celui de l'oxygène employé, M. Cluzel pense que le déficit de ce dernier a servi à brûler l'hydrogène.

« Après avoir répété plusieurs fois, par les moyens indiqués plus haut et en prenant toutes les précautions possibles, l'analyse de la liqueur éthérée, l'auteur ayant toujours obtenu les mêmes résultats, a cru être fondé à établir l'espèce et la proportion des principes de cette liqueur, ainsi qu'il suit, sur 100 parties, savoir :

« 1° Carbone.	28,49
« 2° Radical du soufre.	58,67
« 3° Hydrogène.	5,86
« 4° Azote.	6,98

« On se rappelle qu'en essayant de décomposer la liqueur rosacée, M. Cluzel a observé qu'une portion s'est constamment soustraite à la décomposition en la faisant passer de nouveau sur du cuivre : soupçonnant que cette liqueur était d'une composition différente de celle qui l'avait fournie, il l'a soumise à l'analyse par les mêmes procédés que pour la liqueur ordinaire : voici les résultats qu'il a obtenus sur 100 parties, savoir :

« 1° Carbone.	33,33
« 2° Hydrogène.	3,80
« 3° Azote.	9,14
« 4° Radical du soufre.	56,75

« Cette liqueur diffère de la première par plus de carbone et moins d'hydrogène; l'auteur explique ces différences, en disant : 1° que le carbone ne pouvant, comme le soufre, s'unir au cuivre, il a pu en rester une plus grande proportion en combinaison; 2° qu'une partie de l'hydrogène s'est combinée au cuivre en même temps que le soufre, ce qui s'accorde, dit-il, avec les expériences de M. Amédée Berthollet qui a obtenu des proportions différentes d'hydrogène sulfuré en unissant le soufre avec divers métaux.

« Les opérations qu'on est obligé de faire pour connaître la quantité de liqueur qu'on emploie pour en opérer l'analyse, sont comme on voit très nombreuses et très délicates.

« Il faut, en effet, apprécier exactement l'influence du changement de pression de l'air et du mercure, ainsi que de la température du lieu où l'on opère ;

« Déterminer rigoureusement la tension de la liqueur, la pesanteur spécifique du mélange de la vapeur avec l'air atmosphérique qui sert de comparaison, le degré de pureté des gaz hydrogène et oxygène qu'on emploie pour l'analyse ;

« Supposer que la vapeur s'est dissoute en même proportion dans le gaz oxygène que dans l'air ordinaire, ce qui exige que les temps, les pressions et les températures soient les mêmes ;

« Estimer aussi avec beaucoup de rigueur le volume du mélange mis en expérience ; enfin supposer que les pesanteurs des gaz acides sulfureux et carbonique, et la proportion de leurs principes sont très exactes.

« Telles sont les principales bases sur lesquelles repose l'exactitude de ce genre d'analyse ; il suffirait qu'une seule fût fausse pour que l'évaluation des principes du corps analysé le fût aussi.

« M. Cluzel n'a, à la vérité, négligé l'appréciation d'aucune de ces circonstances : il expose avec beaucoup de détails tous les soins qu'il a pris pour éviter l'erreur ; et nous sommes persuadés que s'il y avait quelques défauts dans ses résultats, il faudrait plutôt les imputer à la nature du sujet et aux principes dont il est parti, qu'au *manque* de précautions de sa part.

« Cependant nous nous permettrons de faire quelques observations, d'après l'expérience qui nous est propre, sur la nature et sur les proportions de la liqueur éthérée, établies par M. Cluzel.

Première expérience. — « Les expériences suivantes ont été faites par M. Vauquelin, l'un des commissaires.

« Nous avons fait passer 23,135 grammes de liqueur éthérée sur 55 grammes de cuivre porté au rouge dans un tube de porcelaine : 4 grammes et demi de liqueur de couleur jaunâtre, échappée à la décomposition, ont été recueillis dans un petit vase refroidi par un mélange de glace et de sel ; environ un demi-litre de gaz s'est dégagé, lequel n'était que de l'air des vaisseaux saturés de liqueur éthérée, dont il avait l'odeur, et contenant un atôme d'acide carbonique. Ce gaz brûlait en bleu comme une simple dissolution de vapeur éthérée dans l'air atmosphérique, et le résultat de sa combustion précipitait l'eau de chaux en flocons et sentait l'acide sulfureux; ce gaz ne contenait point d'hydrogène sulfuré, car il ne noircissait point la solution d'acétate de plomb.

« L'appareil étant démonté, nous avons trouvé le cuivre entièrement sulfuré, d'un noir brillant et comme cristallisé; mais nous n'avons point observé, comme M. Cluzel, que le charbon fût isolé à la surface du cuivre : ce dernier paraissait homogène dans toutes ses parties.

« Le poids du cuivre était alors de 72 grammes, il avait donc augmenté de 17 grammes ; cette augmentation jointe aux 4 grammes $^1/_2$ de liqueur non décomposée, fait 21 grammes $^1/_2$, ce qui donne une perte de 1 gramme $^5/_{10}$, qu'on doit attribuer à la vapeur qui a passé avec une partie de l'air des vais-

seaux, et à celle qui reste, malgré qu'on en ait, dans la capacité de l'appareil avec une autre portion de l'air.

« Voulant savoir si en faisant passer sur du cuivre la portion de liqueur échappée à la décomposition dans la première opération, elle résisterait encore à l'action de ce métal, nous avons employé 20 grammes de cuivre chauffé assez fortement dans un tube de verre luté, et nous y avons fait arriver avec beaucoup de lenteur, les 4 grammes $^1/_8$ de liqueur ; cette fois il ne s'est pas dégagé un atôme de gaz; le vase qu'on avait préparé pour la recevoir était resté parfaitement sec.

« D'après cela, il est certain que si dans la première opération, nous avions employé une suffisante quantité de cuivre, et que nous y eussions fait passer assez lentement les vapeurs de la liqueur éthérée, nous l'aurions décomposée en totalité ; c'est ce que nous avons constaté par des expériences recommencées avec plus de précautions. Ces expériences prouvent que s'il y a de l'hydrogène dans la liqueur éthérée, il faut qu'il se soit combiné au cuivre en même temps que le soufre, puisqu'il ne s'en est pas séparé un atôme ; nous allons voir ce qu'on en pourra penser après l'analyse du sulfure de cuivre.

« Sur les 72 grammes de sulfure de cuivre obtenu par l'expérience citée plus haut, nous en avons pris 10 grammes qui ont été chauffés légèrement avec 7 à 8 parties d'acide nitrique et autant d'eau ; lorsqu'il ne s'est plus dégagé de gaz nitreux, on a laissé décomposer la matière non dissoute, on a décanté la liqueur avec précaution et lavé le résidu avec de l'eau qui a été décantée à son tour. Pour s'assurer s'il n'y avait plus de cuivre, on a fait chauffer le résidu avec une nouvelle quantité d'acide ; mais celui-ci n'ayant pas présenté une quantité sensible de ce métal, on a terminé là cette opération.

« Après avoir bien lavé et séché le résidu, il pesait 1 gramme $^{11}/_{100}$; il était léger et avait une couleur noire brillante.

« Comme il était probable qu'il contenait du soufre, on l'a chauffé dans une très petite cornue qu'on avait eu soin de remplir d'acide carbonique pour empêcher la combustion, et qui était terminée par un tube très étroit, dont la pointe était relevée.

« Le soufre a été bientôt sublimé : ce qui était resté dans le fond de la cornue ne pesait plus que 54 centigr. Cette matière très légère et d'un très beau noir, brûlait à la manière du charbon sans répandre la moindre odeur d'acide sulfureux, et ne laissant qu'un résidu à peine sensible, qu'on a cependant reconnu pour du cuivre.

« Cette opération répétée trois fois sur de nouvelles quantités de sulfure de cuivre, nous a toujours donné le même résultat, malgré que nous n'eussions pas pesé exactement les quantités d'acide et d'eau employés, et que nous eussions fait brûler le soufre à une chaleur douce, dans un creuset de platine auquel nous n'avions laissé qu'une légère ouverture. Quoiqu'en employant diverses proportions de sulfure, d'acide et d'eau dans nos opérations, nous eussions toujours à très peu près obtenu les mêmes quantités de charbon, nous pouvions craindre que quelques parties de ce corps ne fussent brûlées par l'acide nitrique : pour nous en assurer, nous avons fait passer le gaz nitreux provenant de la dissolu-

tion de 5 grammes de sulfure de cuivre à travers deux flacons remplis d'eau de baryte : celle du premier flacon s'est légèrement troublée et a déposé quelques flocons qui, recueillis et séchés, pesaient à peine un décigramme : cette quantité de carbonate de baryte, lors même qu'elle proviendrait de notre matière, n'en changerait pas beaucoup la proportion du charbon ; mais nous nous sommes aperçus que cet acide carbonique avait été produit par l'action de l'acide nitrique sur le liège fermant la fiole, car il était profondément attaqué ; et en répétant l'opération dans un matras à long col, l'eau de baryte n'a pas été troublée.

« En supposant qu'il n'y ait pas eu de charbon de perdu dans notre opération, voyons dans quel rapport cette matière se trouve dans la liqueur éthérée : les 10 grammes du sulfure de cuivre ayant donné 34 centigr. de charbon, les 72 en auraient fourni 2 gr. $^{41}/_{100}$. Cette quantité provenant de 17 grammes de liqueur éthérée, indique que 100 en contiennent 14,4.

« Supposant maintenant que tout le carbone ait été séparé des 72 grammes de cuivre sulfuré, il en resterait 69,55 grammes ; voyons si les 14,55 grammes de matière qui reste encore dans le cuivre sont en rapport avec la quantité de soufre nécessaire à saturer ce métal : on sait que 100 parties de sulfure de cuivre contiennent environ 21,21 de soufre ; or, faisant le calcul d'après cette proportion, on trouve 14, qui, comme on voit, ne s'éloigne guère de 14,55 ; donc, s'il y a de l'hydrogène dans le sulfure de cuivre, c'est en très petite quantité.

« Mais cette quantité de soufre ayant été trouvée par le calcul, et craignant que quelqu'autre substance n'eut contribué à l'augmentation du cuivre, nous avons rassemblé par l'expérience la portion de soufre qui reste mêlée au charbon et celle qui est convertie en acide sulfurique par l'action de l'acide nitrique pendant la dissolution du cuivre, et en admettant, d'après Berzélius, 41 de soufre dans l'acide sulfurique, et 34 de ce dernier dans le sulfate de baryte, nous avons trouvé sur 5 grammes de sulfure de cuivre 1 gramme $^{2}/_{100}$ de soufre, et 17 centigrammes de charbon, ce qui nous donne, à une petite fraction près, le poids dont le cuivre a été augmenté.

« Nous avons aussi fait l'analyse par le même moyen du sulfure de cuivre produit par la décomposition de la liqueur rosacée qui a, comme on se le rappelle, entièrement disparu dans cette opération, et nous avons trouvé dans le soufre et le charbon le poids dont le cuivre avait augmenté.

« Ces expériences nous conduisent à penser que la liqueur éthérée de M. Lampadius n'est composée, ainsi que l'avaient annoncé MM. Clément et Désormes, que de soufre et de charbon ; que le charbon n'en forme que les 14 à 15 centièmes, et le soufre 85 à 86 ; que la liqueur rosacée de M. Cluzel est de la même nature et ne diffère pas sensiblement par le rapport de ces éléments de la première liqueur : que l'opinion de M. Cluzel sur la combinaison de l'hydrogène dans le cuivre avec le soufre ne semble pas fondée ; que l'azote qu'il a trouvé dans le résidu de ses combustions paraît plutôt avoir été fourni par les matières qu'il emploie que par la liqueur elle-même ; enfin, qu'il n'est pas probable que le soufre et le charbon soient dans la liqueur éthérée dans un autre état que celui où nous le connaissons.

« Quoique nous différions d'opinion avec M. Cluzel sur la nature de la liqueur

éthérée, cela ne nous empêche pas de voir dans son travail la preuve de beaucoup d'habileté et d'un excellent raisonnement; et si ses résultats renferment quelques erreurs, elles doivent être attribuées plutôt aux bases qu'il a empruntées qu'aux opérations qui lui sont propres.

« Nous pensons donc que la classe doit l'inviter à reprendre son travail, et à vérifier ses résultats par quelqu'autre moyen qui n'exige pas un si grand nombre d'éléments, peut-être encore inexacts. »

BORE.

L'acide borique était déjà connu depuis longtemps (Voir *Borax*, tome II, 1re partie), mais on en ignorait encore la nature. Cependant Lavoisier avait annoncé qu'il devait être formé par la combinaison d'un élément particulier avec l'oxygène; cette prévision fut vérifiée par Gay-Lussac et Thénard, qui, en 1808, parvinrent, les premiers, à le décomposer, puis, peu de temps après, par Davy.

« Plusieurs chimistes, et particulièrement MM. Fabroni, Crell et Davy, disent Gay-Lussac et Thénard, ont essayé avant nous de décomposer l'acide boracique; M. Fabroni a prétendu d'après quelques recherches qui lui sont propres, que cet acide n'était autre chose qu'une modification de l'acide muriatique. (Voyez le *Système de Chimie* de Fourcroy, article *Acide boracique)*.

« M. Crell, après avoir longuement étudié son action sur l'acide muriatique oxygéné, en a conclu que le charbon est un de ses éléments. (35e volume des *Annales de Chimie*, page 202).

« M. Davy, en le soumettant en 1807 à l'action de la pile voltaïque, dit en avoir obtenu des traces noires combustibles au pôle négatif : « J'ai remarqué, dit-il, que dans l'électrisation de l'acide boracique humecté, on voit paraître à la surface négative une matière combustible de couleur foncée; mais les recherches sur les alcalis m'ont empêché de suivre ce fait, qui me semble cependant indiquer une décomposition. » (*Inst. royal 1808*; *Bibl. Britanniq.*, tom. 39, sciences et arts, page 67).

« On n'avait encore fait que ces divers essais pour découvrir la nature de l'acide boracique, lorsque nous avons fait connaître à l'Institut, le vingt-un juin mil huit cent huit, l'action qu'il exerce sur le *potassium* à une température un peu élevée, et dans des vases fermés; action dont nous avons rendu compte dans les termes suivants : (Voyez le n° 10 du *Nouveau Bulletin* de la *Société Philomatique*, mois de juillet 1808).

« Nous avons aussi examiné l'action du métal de la potasse sur l'a-
« cide boracique ; pour cela, nous avons mis quatre parties de métal, et
« cinq parties d'acide boracique bien pur et bien vitrifié, dans un petit tube
« de cuivre, auquel nous en avons adapté un de verre que nous avons engagé
« dans des flacons pleins de mercure. Nous avons porté le tube au rouge obscur, et
« il ne s'en est dégagé que de l'air atmosphérique. Au bout d'un quart d'heure,

« nous l'avons retiré du feu, et nous l'avons ouvert. Tout le métal avait complè-
« tement disparu, et s'était converti, par sa réaction sur l'acide boracique, en une
« matière grise-olivâtre. Cette matière ne faisait aucune effervescence, ni avec
« l'eau, ni avec les acides ; elle contenait un grand excès d'alcali, du borate de
« potasse, et une certaine quantité d'un corps olivâtre insoluble dans l'eau, que
« nous n'avons point encore assez examiné pour en dire la nature. Quoi qu'il en
« soit, il est probable que dans cette opération, l'acide boracique a été décom-
« posé, puisque tout le métal a disparu et a été transformé en potasse, sans qu'il
« se soit dégagé de gaz ; que cet acide contient de l'oxygène, et que c'est l'oxy-
« gène de cet acide qui en se portant sur le métal, l'a changé en potasse. »

« Ainsi nous avions réellement décomposé dès le 21 juin l'acide boracique : et cependant nous n'en étions point entièrement convaincus, parce que nous ne l'avions pas recomposé.

« Après le 21 juin, M. Davy traita aussi, comme nous l'avions fait, et comme nous venons de le dire, l'acide boracique par le *potassium*.

« Les observations à cet égard ont été communiquées le 30 juin 1808 à la Société royale ; voici comme il s'exprime en les rapportant. (Voyez *Recherches électro-chimiques sur la décomposition des terres*, etc. *Trans. philos.* pour 1808, page 343).

« Lorsqu'on chauffe du *potassium* dans un tube d'or avec de l'acide boracique
« préparé à la manière ordinaire et qui a été rougi, il ne se dégage qu'une très
« petite quantité de gaz, qui est un mélange d'hydrogène et d'azote, (ce dernier
« gaz provient vraisemblablement de l'air commun du tube) ; il se forme du bo-
« rate de potasse et une substance noire qui devient blanche par son exposition
« à l'air...

« .... Dans le cas où j'ai traité les acides fluorique et boracique par le *potas-*
« *sium*, il y a eu probablement décomposition de ces corps ; la substance noire
« provenant de l'acide boracique était semblable à celle que j'en avais obtenue
« par l'électricité. Les quantité sur lesquelles j'ai opéré ont été encore trop pe-
« tites pour me mettre en état de séparer et d'examiner les produits ; et jusqu'à
« ce que cela soit fait, on ne peut tirer aucune conclusion ultérieure. »

« Ensuite, page 349 du même Mémoire, ligne 7 de la note, M. Davy ajoute :

« L'acide boracique le plus pur que l'on puisse obtenir en décomposant le
« borax chimiquement contient, d'après l'analyse électrique, de la soude et une
« certaine quantité de l'acide employé pour le séparer de cet alcali. D'après cela,
« l'expérience sur l'action de l'acide boracique et du *potassium*, page 343, pour-
« rait peut-être s'expliquer sans avoir recours à la décomposition de cet acide. »

« Pendant plusieurs mois il ne parut rien de nouveau sur la décomposition de l'acide boracique. Enfin, le 14 du mois de novembre 1808, nous lûmes à l'Institut une série d'observations, d'où il résulte évidemment que l'acide boracique est formé d'oxygène et d'un radical particulier, puisque nous y prouvons qu'on peut le décomposer et le recomposer à volonté, en isoler le radical et étudier toutes les propriétés de ce radical (Voyez le *Moniteur* pour le 15 et le 16 novembre 1808).

« Depuis cette époque, nous avons eu plusieurs fois occasion de répéter nos

expériences à ce sujet, et nous avons vu avec un grand plaisir que c'était aussi ce qu'avaient fait plusieurs chimistes et particulièrement M. Davy (Le Mémoire de M. Davy, relatif à ces expériences, n'a été lu que le 23 décembre 1808 à la Société royale, ainsi qu'on le voit par l'extrait que nous donnons des séances de cette société. Nous citerons encore ses propres expressions, *Trans. phil.*, 1809, p. 37 de son Mémoire.

« Dans une des précédentes lectures bahériennes, j'ai rapporté une expérience « dans laquelle l'acide boracique soumis à l'électricité voltaïque offrait du côté « négatif, une substance inflammable d'une couleur obscure et paraissait être « décomposé.

« Dans le cours du printemps et de l'été, je fis plusieurs essais pour rassem- « bler une certaine quantité de cette substance et la soumettre à un scrupuleux « examen. Lorsque l'acide boracique, humecté avec de l'eau, était exposé entre « deux surfaces de platine recevant toute l'action d'une batterie de cinq cents « paires, il commençait aussitôt à se former sur la surface négative une matière « brune-olive qui augmentait graduellement en épaisseur et qui, enfin, paraissait « presque noire. Elle était permanente dans l'eau, mais soluble avec efferves- « cence dans l'acide nitreux chaud. Lorsqu'on la chauffait au rouge sur du pla- « tine, elle brûlait lentement en donnant des fumées blanches, qui rougissaient « légèrement le papier de tournesol humecté et elle laissait une masse noire, qui, « lorsqu'elle était examinée au microscope, paraissait vitreuse à la surface et con- « tenait évidemment un acide fixe.

« Ces expériences semblaient montrer clairement la décomposition et la re- « composition de l'acide boracique; mais comme la substance combustible parti- « culière était un non conducteur de l'électricité, je ne pus jamais l'obtenir qu'en « membranes (*films*) très minces sur le platine. Il n'était point possible d'exami- « ner avec soin ses propriétés et de déterminer sa mesure précise ou de savoir si « elle était la base pure de l'acide boracique; j'essayai conséquemment d'autres « méthodes de décomposition et je recherchai d'autres preuves moins équivo- « ques de cet important résultat.

« J'ai déjà fait à la Société le récit d'une expérience (*Phil. Trans.*, part. 1808, « p. 343), dans laquelle l'acide boracique, chauffé en contact avec le *potassium* « dans un tube d'or, était converti en borate de potasse, en même temps qu'il « se formait une matière d'une couleur obscure, semblable à celle produite par « l'électricité. Environ deux mois après que j'eus fait cette expérience, savoir au « commencement du mois d'août, dans le temps que je répétais le procédé et que « j'examinais soigneusement les résultats, je fus informé par une lettre de M. Ca- « dell, de Paris, que M. Thénard était occupé de décomposer l'acide boracique « par le *potassium*, qu'il avait chauffé ces deux substances ensemble dans un tube « de cuivre et qu'il avait obtenu du borate de potasse et une matière particulière, « sur la nature de laquelle on ne me donnait aucun détail. »

« Depuis le 23 décembre 1808, M. Davy ne paraît point avoir fait de nou- velles expériences sur l'acide boracique; mais il a imprimé, au sujet de la dé- composition de cet acide, une note que nous devons transcrire ici (*Trans. phil.* de 1810, page 18 de son Mémoire, *On som new Researches*, etc.).

« Lorsqu'en octobre 1807, j'obtins une substance combustible d'une couleur « obscure, en soumettant l'acide boracique au pôle négatif du circuit voltaïque, « je conclus que l'acide était probablement décomposé, suivant la loi com- « mune des décompositions électriques. En mars 1808, je fis de nouvelles expé- « riences sur cette substance ; je m'assurai qu'elle produisait une matière acide « par la combustion, et j'annonçai la décomposition de l'acide boracique dans une « séance publique tenue le 12 mars à l'Institution royale. Bientôt après (c'est le 30 « juin) je chauffai une petite quantité de *potassium* en contact avec de l'acide bora- « cique sec ; il ne se dégagea point d'eau dans l'opération et j'obtins la même « substance que je m'étais procurée par l'électricité. MM. Gay-Lussac et Thénard « ont opéré de même sur l'acide boracique par le *potassium*, et ils concluent qu'ils « l'ont décomposé ; mais cela ne suit point de leur théorie, à moins qu'ils ne « prouvent qu'il se dégage de l'eau dans l'opération ou qu'elle reste combinée « avec le borate de potasse. La conclusion légitime à tirer de leur expérience, « d'après cette théorie, était qu'ils avaient fait un hydrure d'acide boracique. »

Malgré cette note, on voit clairement que nous avons une antériorité de trente-huit jours sur M. Davy pour la décomposition et recomposition de l'acide boracique, et, qu'à cet égard, il n'a fait absolument que répéter nos expériences. En effet, on ne peut tirer aucune conséquence de l'observation que M. Davy a faite en 1807, savoir qu'en électrisant l'acide boracique avec une pile, on obtient des traces noires combustibles au pôle négatif. Ces traces sont à peine apparentes ; elles se perdent absolument dans l'eau dont on se sert pour les laver et ne peuvent être soumises à aucune expérience ; rien ne peut donc démontrer qu'elles sont de nature combustible, et l'on peut même en obtenir de semblables en apparence, en soumettant nombre de corps, et surtout le muriate de chaux, à l'action de la pile. Cependant, M. Davy dit qu'en mars 1808, ayant fait de nouvelles expériences sur cette substance, il s'assura qu'elle produisait une matière acide par la combustion, et qu'il annonça la décomposition de l'acide boracique dans une séance publique tenue le 12 mars à l'Institution royale ; mais M. Davy n'a point imprimé ces nouvelles expériences ; et, d'ailleurs, il en a lu le 30 juin à la Société royale qui démontrent qu'il regardait toutes celles qu'il avait faites à cette époque sur l'acide boracique comme ne prouvant nullement la nature de cet acide. Qu'il nous soit permis de les citer de nouveau (Voir plus haut cette citation).

« Ensuite, page 17 du même Mémoire, ligne 7 de la note, il ajoute : « L'acide « boracique le plus pur que l'on puisse obtenir en décomposant le borax chimi- « quement, contient, d'après l'analyse électrique, de la soude et une certaine « quantité de l'acide employé pour le séparer de cet alcali. D'après cela, l'expé- « rience sur l'action de l'acide boracique et du *potassium*, page 545, pouvait peut- être s'expliquer sans avoir recours à la décomposition de cet acide. »

« On voit donc que M. Davy dit lui-même qu'au 30 juin 1808, il n'avait point encore pu se procurer de substance noire en assez grande quantité pour pouvoir la séparer des matières avec lesquelles elle était mêlée, et pour l'examiner ; et que jusqu'à ce que cela soit fait, on ne peut tirer aucune conséquence de la production de cette substance.

« On voit, de plus, qu'il reconnaît que l'acide boracique sur lequel il a opéré, contenait toujours de la soude et une certaine quantité de l'acide dont il s'était servi pour décomposer le borax, et que, d'après cela, la transformation du *potassium* en potasse par l'acide boracique, etc., et celle de l'acide boracique en substance noire par le *potassium*, pourraient peut-être s'expliquer sans avoir recours à la décomposition de cet acide.

« Cette observation est très juste, car bien sûrement l'acide sulfurique que retiendrait l'acide boracique dans ce cas, serait décomposé plutôt que l'acide boracique par le *potassium*, et donnerait naissance à un sulfure de couleur foncée représentant la substance noire.

« Mais s'il est possible d'expliquer par ce moyen la transformation du *potassium* en potasse et la production de la substance noire, à plus forte raison peut-on expliquer aussi de cette manière la production de cette substance dans l'électrisation de l'acide boracique. En effet, dans cette circonstance, le soufre et la soude doivent se réunir au pôle négatif et former une substance de couleur foncée.

« D'après toutes ces observations, il est évident : 1° qu'au 30 juin 1808, M. Davy n'avait fait aucune expérience qui prouvât la nature de l'acide boracique, et que toutes celles qu'il avait tentées à cet égard pouvaient très bien s'expliquer, ainsi qu'il en convient, sans supposer la décomposition de cet acide, et en ayant égard seulement aux matières étrangères mêlées avec celui sur lequel il opérait ;

2° Que nous avons réellement décomposé l'acide boracique le 21 juin 1808, et que cependant nous n'avons point regardé cette décomposition comme certaine, parce que nous n'avions point recomposé cet acide.

« 3° Que nous avons réellement découvert, le 14 novembre 1808, les éléments de l'acide boracique, puisqu'alors nous avons pu en isoler le radical et en étudier les propriétés, décomposer et recomposer à volonté cet acide.

« 4° Que M. Davy n'a fait que répéter nos expériences à cet égard ; et que mieux, il s'est écoulé trente-huit jours entre l'époque à laquelle nous les avons publiées dans le *Moniteur*, et l'époque à laquelle il les a lues à la Société royale.

« *De la préparation de l'acide boracique pur.* — L'acide boracique qu'on a extrait en précipitant une dissolution de borax par l'acide sulfurique, retient une grande quantité de cet acide. On ne parvient pas à le lui enlever entièrement par l'eau froide, et on n'y parvient que très difficilement par un grand nombre de cristallisations. L'un des plus sûrs moyens pour l'en séparer, est de le tenir en fusion pendant quinze à vingt minutes dans un creuset de Hesse. Mais comme il n'est pas bien certain qu'ainsi préparé il ne contienne pas un peu de terre siliceuse, il vaut encore mieux, pour qu'on ne puisse point en soupçonner la pureté, l'extraire du borax par l'acide muriatique, et le fondre dans un creuset de platine. L'acide boracique pur, obtenu par l'un ou l'autre des moyens que nous venons d'indiquer, est très soluble dans l'eau chaude, beaucoup moins soluble dans l'eau froide, et cristallise en paillettes très petites ; au lieu qu'il cristallise en lames très larges, et semblables à des écailles de poisson, lorsqu'il contient de l'acide sulfurique.

« *De la décomposition de l'acide boracique par le potassium et des produits qui en résultent.* — Pour décomposer l'acide boracique par le *potassium*, après l'avoir purifié et fondu comme il vient d'être dit, on en pulvérise une certaine quantité dans un mortier bien sec d'agathe ou de laiton; d'une autre part, on pèse à peu près autant de *potassium* que d'acide, et on enlève le mieux possible, avec du papier joseph, l'huile qui en recouvre la surface. Alors on met alternativement une partie de cet acide et une partie de *potassium* dans un tube droit de cuivre ou de verre luté, auquel on en adapte un tout petit de verre recourbé et propre à recueillir les gaz; ensuite on place dans un petit fourneau le tube droit qui contient la matière, on l'incline et on engage l'extrémité de celui qui est recourbé sous un flacon plein de mercure. L'appareil étant ainsi disposé, on chauffe peu à peu l'extrémité inférieure de ce tube droit, jusqu'à la faire rougir obscurément; on la conserve dans cet état pendant quelques minutes; au bout de ce temps, l'opération est complètement terminée et on retire le feu.

« Voici les phénomènes qui accompagnent cette opération :

« Lorsque la température est à environ cent cinquante degrés, tout à coup le mélange rougit fortement, et il se produit tant de chaleur que l'air des vaisseaux est repoussé avec force. Depuis le commencement jusqu'à la fin de l'expérience, il ne se dégage que de l'air atmosphérique et quelques bulles de gaz inflammable qui ne répondent pas à la trentième partie de ce que le *potassium* employé en dégagerait avec l'eau. Tout le *potassium* et une partie seulement de l'acide boracique disparaissent constamment, et sont convertis par leur réaction réciproque, en une matière grise-olivâtre qui jouit des propriétés suivantes : Cette matière a tout à fait l'aspect terreux, et ne présente aucun point brillant; elle est fortement alcaline; mise avec l'eau, elle ne fait point effervescence ou à peine; elle s'y divise, et s'y dissout en grande partie. La portion qui s'y dissout est de la potasse caustique et du borate de potasse; la portion qui ne s'y dissout point est une substance grise-verdâtre, floconneuse, et n'est autre chose, comme on va le voir, que le radical de l'acide boracique. Il y a donc de l'acide boracique décomposé dans cette expérience, son radical est mis en liberté, et son oxygène se combinant avec le *potassium*, reproduit de la potasse qui est en partie saturée par l'excès d'acide boracique. Nous désignerons par la suite ce radical sous le nom de *bore*, qui est tiré de celui du borax, et nous désignerons l'acide boracique sous celui d'*acide borique* pour nous conformer aux principes des nomenclateurs. Ainsi nous aurons les trois expressions, *bore*, *borique*, *borate*, entièrement analogues aux trois autres, carbone, carbonique, carbonate.

« Lorsqu'on veut seulement se procurer une certaine quantité de bore, on peut se dispenser de faire plonger le tube recourbé dans le mercure; cependant il faut toujours l'adapter au tube droit de cuivre ou de verre, afin que l'air ne puisse pas se renouveler dans celui-ci. On peut opérer sur 15 à 20 grammes de *potassium* à la fois. Si le tube droit est de cuivre, il faut avoir soin de bien le nettoyer avant de s'en servir, et de n'en retirer la matière qu'avec de l'eau, et jamais avec un tube de fer : autrement il s'en séparerait quelques parcelles d'oxyde de cuivre, ou même de cuivre métallique. Si le tube est de verre, on le

casse, et la matière s'en détache presque d'elle-même. Dans les deux cas, on la pulvérise, on la fait bouillir avec de l'eau pendant quelques minutes pour dissoudre la potasse et le borate de potasse qu'elle contient; au bout de ce temps, on verse le tout dans un flacon long et étroit, et on sursature l'excès de potasse par l'acide muriatique : le bore se dépose en quelques heures. On décante la liqueur avec un siphon; elle est sans couleur. On verse de nouvelle eau dans le flacon, on la décante de nouveau; elle est comme la première sans couleur; et ainsi de suite, jusqu'à ce que l'eau n'altère plus la teinture de tournesol. Alors on met le bore et le peu d'eau qui surnage dans une capsule; on le dessèche à un feu doux et on le conserve dans un flacon bouché. »

Plus tard, Ste-Claire Deville et Wœhler ont indiqué le procédé suivant, qui permet de préparer le bore d'une façon rapide :

On projette dans un creuset de fer porté au rouge un mélange formé de :

Acide borique fondu.	10
Sodium en fragments.	6

On recouvre immédiatement ce mélange d'une couche de chlorure de sodium fondu, pour empêcher le sodium de brûler et pour rendre les scories plus fluides : on ferme le creuset avec un couvercle en fer et on le chauffe jusqu'à ce que les matières qu'il renferme soient en complète fusion. Lorsqu'en remuant avec une tige de fer, on s'est assuré que tout le sodium a disparu, on coule de haut la masse liquide dans de l'eau additionnée d'acide chlorhydrique. Le borate de soude et le sel marin se dissolvent, tandis que le bore se précipite sous forme d'une poudre verdâtre. On recueille le bore sur un filtre, on le lave d'abord à l'eau acidulée, puis à l'eau pure jusqu'à ce que la poudre commence à passer à travers les pores du filtre; on le dessèche ensuite, à la température ordinaire, en étendant le filtre sur des briques.

Le bore ainsi préparé est une poudre verte foncée ou d'un brun tirant sur le vert.

Borure d'aluminium. — Borure de carbone. — Wœhler et Sainte-Claire Deville, ont décrit sous le nom de bore graphitoïde et de bore adamantin des combinaisons du bore avec l'aluminium et le carbone, obtenues en réduisant l'acide borique par l'aluminium, au moyen du procédé suivant :

Dans un creuset de charbon de cornue on introduit 100 grammes d'acide borique fondu en fragments et 80 grammes d'aluminium en gros morceaux, on place ce creuset dans un creuset plus grand en plombagine, on tasse entre les parois des deux creusets du poussier de charbon, et on porte le tout dans un fourneau à vent, chauffé avec du charbon de cornue, à la température de la fusion du nickel pendant 5 à 6 heures.

En cassant le creuset, après refroidissement, on trouve au-dessous d'une couche d'acide borique fondu, les morceaux d'aluminium recouverts d'une scorie alumineuse sur laquelle brillent des cristaux d'un grand éclat. En traitant la masse métallique successivement par la soude caustique, l'acide chlorhydrique, l'acide azotique froid et l'acide fluorhydrique, on dissout l'aluminium, l'alumine et l'acide borique, ainsi que le fer et le silicium provenant des creusets et des

matières employées. Les cristaux ainsi isolés peuvent être classés en trois variétés distinctes :

1° Les uns sont sous forme de lames douées d'un grand éclat métallique, noires et transparentes, dont on n'a pu déterminer la forme cristalline; ils sont formés de :

Carbone.	2,4
Bore	97,6

2° Les autres se présentent sous forme de petite octaèdres, dérivant d'un prisme droit à base carrée, d'une transparence parfaite, d'un jaune de miel ou rouge grenat, et d'un éclat adamantin très vif.

3° Enfin la troisième variété est formée par des cristaux trop petits pour être mesurés, mais paraissant se rapprocher de la forme octaédrique, d'un brun chocolat, ayant une dureté comparable à celle du diamant.

Wœhler et Sainte-Claire Deville reconnurent ensuite, dans ces différents cristaux, la présence de proportions variables de carbone et d'aluminium, qu'ils regardèrent comme accidentelles. Ils expliquaient la présence du carbone en supposant que cet élément entrait en quelque sorte à titre de corps isomorphe dans le bore, sous forme de diamant. Ils avaient cru reconnaître, en effet, que le bore adamantin cristallisait dans le système cubique, et qu'il était d'autant plus brillant et plus réfringent qu'il contenait plus de carbone.

M. Hampe, d'après des recherches récentes, assigne au contraire au bore jaune la forme d'un octaédre quadratique, et lui attribue la formule $C^2Al^3Bo^{24}$; le bore noir ne contient pas de carbone, et sa composition, est représentée par la formule $AlBo^6$.

Cristaux noirs. — Cette variété prend naissance quand on opère sans charbon la réduction de l'acide borique par l'aluminium. Dans un creuset en pâte de kaolin, on met de 100 à 200 grammes d'aluminium et de 200 à 400 grammes d'acide borique fondu, puis on chauffe pendant 3 heures à la température de la fusion du fer. On laisse refroidir le creuset, on le casse, et on trouve un culot métallique couvert de beaux cristaux noirs appartenant au système clinorhombique; on le traite par la potasse et l'acide chlorhydrique afin d'isoler ceux-ci. En même temps que les cristaux noirs, on trouve dans cette opération des lamelles jaune d'or.

La densité des cristaux noirs est égale à 2,534; leur dureté est comprise entre 9 et 10; ils sont très brillants et ne brûlent pas dans l'oxygène à la température où a lieu la combustion du diamant. L'acide azotique bouillant les dissout lentement.

Cristaux jaunes. — On les prépare en fondant dans un creuset de charbon de l'acide borique et de l'aluminium, à la température de fusion de ce métal. Les cristaux jaunes ont la forme d'octaédres quadratiques ; leur densité est égale à 2,618 ; ils sont solubles dans l'acide azotique bouillant.

On voit que les résultats obtenus par Sainte-Claire Deville et Wœhler diffèrent de ceux de M. Hampe ; ainsi, suivant Deville et Wœhler, les cristaux noirs ne renferment, comme matière étrangère, que du charbon, tandis que M. Hampe n'y trouve que de l'aluminium, sans trace de charbon.

Il était donc fort probable que ces savants avaient opéré sur des substances différentes.

M. Joly, dans de nouvelles recherches, a montré qu'en opérant comme M. Hampe, on obtenait en effet du borure d'aluminium ayant pour formule $AlBo^6$; mais que si l'opération avait lieu à des températures très élevées, comme celles employées par Deville et Wœhler, on ne rencontrait que très rarement ce borure, tandis qu'on trouvait de petits cristaux noirs, résistant à l'action de l'acide azotique bouillant et laissant un résidu de charbon lorsqu'on les traite au rouge par le chlore. Certains de ces cristaux contenaient jusqu'à 15,70 p. 100 de carbone.

M. Joly conclut de ses expériences que la réduction de l'acide borique par l'aluminium fournit, suivant les conditions de l'opération, différents produits qui sont :

1° Le borure *AlBo* en lamelles hexagonales jaunes à éclat métallique, non transparentes ;

2° Le borure $AlBo^6$, en grands cristaux lamellaires noirs ;

3° Des cristaux quadratiques à éclat adamantin renfermant du carbone et de l'aluminium ;

4° Un ou plusieurs carbures de bore provenant de la transformation à température élevée des produits précédents, en présence du charbon et de l'acide borique en excès.

ACIDE BORIQUE.

L'acide borique a été isolé, pour la première fois, en 1702, par Homberg, qui lui donna le nom de *sel sédatif* (Voir *Borax*, tome II, *première partie*). Jusque vers la fin du XVIII° siècle, l'acide borique provenait exclusivement du borax, mais à cette époque on découvrit une source, jusque-là inconnue, pouvant produire de l'acide borique en grande quantité.

L'acide borique existe, en effet, en dissolution dans les eaux de certains lacs ; il y est amené par des jets de vapeur ou fumerolles qui, s'échappant de l'intérieur de la terre, sont reçus dans ces eaux et y abandonnent l'acide borique qu'ils contiennent.

En 1776, Hœfer et Maserani examinant, dans une excursion géologique, les terrains de la vallée qui entoure les monts de Castel-Nuovo, près Pomérance, y reconnurent une multitude de fumerolles, analogues à celles des volcans et dégageant en grande quantité un mélange de gaz et de vapeur d'eau. Sur le revers des collines, auprès de ces fumerolles, ils rencontrèrent de petits lacs ou *laconi*, constamment remués et échauffés par de semblables dégagements, et dans les eaux desquels ils trouvèrent de l'acide borique. Chacun de ces laconi communique avec un ou plusieurs conduits souterrains, et de l'acide borique y arrive, grâce à une éruption volcanique constante.

Dumas, pour expliquer la formation de l'acide borique, suppose dans l'intérieur de la terre une masse de sulfure de bore, qui, de temps en temps, se trouverait en contact avec de l'eau ; il se produirait en effet, dans ces circonstances,

de l'acide borique, de l'acide sulfurique, ainsi qu'une quantité énorme de chaleur. De là dégagement de vapeur d'eau, d'acide sulfhydrique et même d'acide borique entraîné par les gaz. L'acide sulfhydrique encore chaud, rencontrant l'air, donnerait naissance à de l'eau, à du soufre et à de l'acide sulfurique qui produirait, à son tour, des sulfates avec les substances terreuses qui composent le sol.

Wœhler, Deville et Warington admettent l'existence souterraine de couches d'azoture de bore, décomposable par l'eau en ammoniaque et en acide borique; il est à remarquer, en effet, que l'eau des laconi renferme des composés ammoniacaux.

Les gaz des suffioni de Toscane contiennent, outre la vapeur d'eau, une grande quantité d'acide carbonique, 2 à 3 p. 100 d'azote et d'hydrogène avec des traces de formène, ainsi que de l'hydrogène sulfuré dont le rapport avec l'acide carbonique est à peu près celui des nombres 6,4 : 93,6. Les expériences de Schmidt et de MM. Deville et Leblanc ont constaté la présence de l'acide borique dans l'eau de condensation des fumerolles, fait qui avait été nié pendant longtemps.

Pour recueillir l'acide borique, provenant de ces sources naturelles, il suffit de condenser les produits volatils des suffioni, d'évaporer la solution et d'amener l'acide borique à cristallisation.

C'est en 1812 qu'eurent lieu les premiers essais d'exploitation ; l'évaporation des eaux était faite dans des chaudières chauffées au moyen de bois ; mais l'énorme dépense de combustible nécessaire à cette opération amena la ruine de l'entreprise. A partir de 1837, lorsque M. Laridel eut l'idée de substituer au combustible employé la chaleur même des soufflards, dont la température, lorsqu'ils arrivent à la surface du sol, est de 104 à 115°, l'extraction de l'acide borique prit des développements considérables. Aujourd'hui, c'est la Toscane qui produit la plus grande partie de l'acide borique consommé en Europe ; les principales fabriques sont : Castel-Nuovo, Monte-Rotondo, Serrazano, Lustignano, Laridello, Monte-Cerboli, San-Federigo, Sasso et Lago. Chacun de ces établissements contient de 10 à 40 lagoni ; mais ces lagoni ne sont plus les bassins naturels, chacun d'eux a été construit par la main de l'homme ; car non-seulement il fallait profiter des lagoni naturels, mais on devait encore, pour une exploitation régulière, tirer parti des fumerolles les plus puissantes, en construisant, à leur orifice, des lagoni artificiels, disposés d'une façon commode pour le travail.

Lorsqu'un soufflard doit être exploité, on commence par en déblayer l'orifice, puis on le recouvre d'une cheminée en bois destinée à élever les vapeurs au-dessus de hauteur d'homme, pendant les travaux. On aplanit la partie du sol qui entoure le point d'où sort cette vapeur, sur une étendue en rapport avec le soufflard, et souvent même on l'étend assez considérablement pour former un seul lagone avec plusieurs soufflards rapprochés. On creuse alors les fondations d'un mur circulaire qui doit former les parois du bassin ; ce mur est construit en pierres maçonnées avec de la chaux hydraulique ou de la pouzzolane ; il mesure ordinairement de 40 à 50 centimètres d'épaisseur. On ménage à la partie inférieure du bassin une ouverture destinée à le vider, et que l'on peut boucher au moyen d'un tampon de bois. On enlève alors la cheminée de bois,

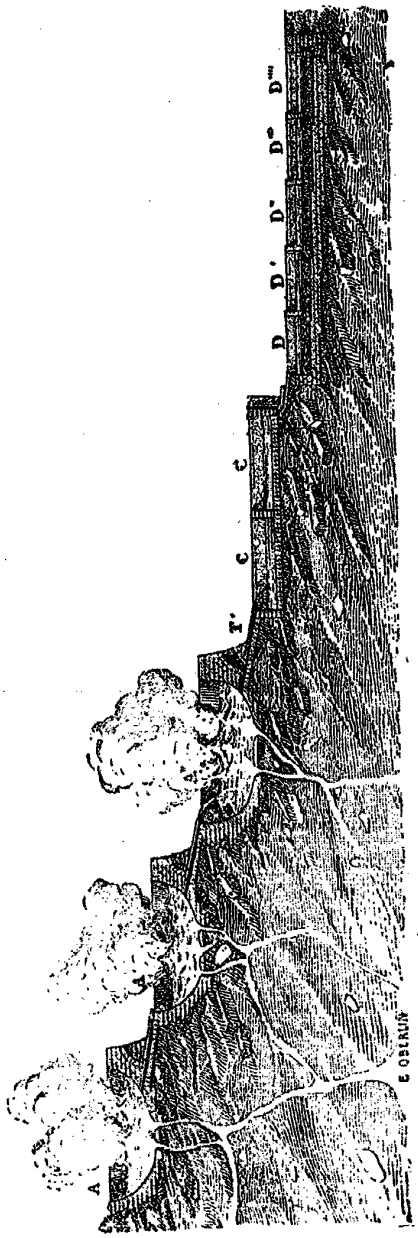


Fig. 54. — Fabrication de l'acide borique.

on fait arriver l'eau dans le bassin, et l'on peut entrer en travail immédiatement.

Les lagoni sont disposés par files de six à dix ou douze bassins étagés les uns au-dessus des autres (fig. 54 et 55), au revers d'une colline, de façon à ce que, par une marche méthodique, le liquide du premier bassin puisse se déverser dans le second, ensuite dans le troisième, et ainsi de suite. On introduit de l'eau pure dans le bassin le plus élevé ; elle y est aussitôt soulevée par les gaz du soufflard et elle atteint rapidement la température de 100°. Au bout de vingt-quatre heures, on enlève le tampon de bois, et on fait écouler cette eau dans le bassin suivant, où on la laisse séjourner le même temps ; là, les soufflards continuent à lui fournir de l'acide borique ; elle passe ensuite dans le troisième bassin, et ainsi de suite. Pendant ces opérations successives on a remplacé cette eau dans le premier bassin, et la série des opérations a recommencé.

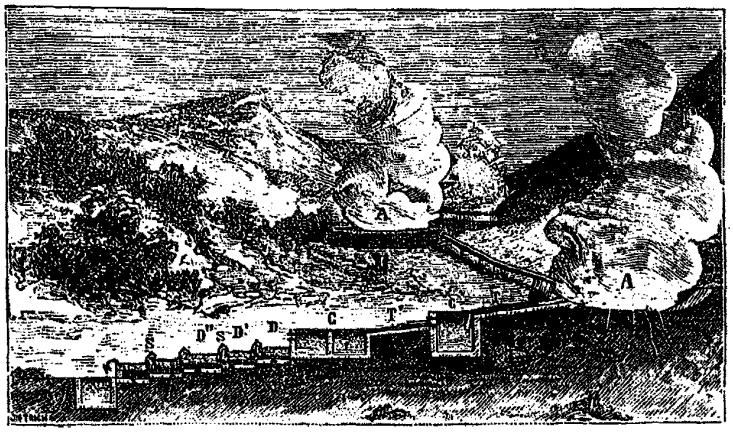


Fig. 55. — Fabrication de l'acide borique.

Lorsque l'eau arrive au dernier bassin, c'est-à-dire à celui qui se trouve le plus bas, elle contient environ 0,3 p. 100 de son poids d'acide borique ; elle est trouble et boueuse. On la fait passer dans des vasques en maçonnerie C,

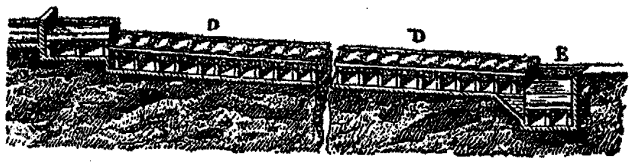


Fig. 56. — Appareil évaporatoire.

ayant 5 mètres de long, $3^{m},50$ de large et $1^{m},50$ de hauteur, et on l'abandonne au repos ; lorsqu'elle s'est éclaircie, on retire une bonde de bois et elle s'écoule avec une vitesse déterminée dans l'appareil évaporatoire (fig. 56).

Celui-ci consiste en une longue nappe de plomb DD de 85 mètres de longueur, sur 2 mètres de large, inclinée très légèrement à l'horizon et munie de cannelures transversales disposées à 55 centimètres l'une de l'autre. Cette nappe est chauffée directement au-dessous par la vapeur d'un lagone couvert. L'eau arrive sur la partie supérieure de cette nappe, avec une vitesse calculée de telle façon que le filet d'arrivée soit, grâce à l'évaporation sur tout le parcours, remplacé à la sortie par une chute goutte à goutte.

Le liquide concentré est reçu dans une chaudière rectangulaire E, appelée réservoir, dans laquelle la concentration est prolongée jusqu'à ce qu'il marque 10° de l'aréomètre; il passe ensuite, au moyen d'un conduit en briques, dans les cristallisoirs, cuves en bois légèrement coniques de $0^m,90$ de hauteur sur $0^m,75$ de diamètre, où il séjourne pendant quatre jours. Au bout de ce temps, on retire un tampon de bois, et les eaux-mères s'écoulent dans un réservoir d'où, à l'aide d'une pompe, on les fait retourner à la partie supérieure de la nappe de plomb, pour qu'elles se concentrent de nouveau.

Les cristaux d'acide borique sont mis à égoutter dans des paniers d'osier; ces paniers sont ensuite placés dans des étuves, chauffées par la vapeur d'un lagone, et enfin on les porte en magasin, où on mêle les produits d'une semaine de toutes les fabriques. Sans cette opération, l'acide borique du commerce n'aurait jamais de titre constant, car dans telle localité il contient 5 p. 100 d'impuretés, tandis que dans telle autre il en contient jusqu'à 25 p. 100. Ces différences dans la qualité des produits proviennent de la nature des terrains où se trouvent les diverses fabriques.

L'acide brut ainsi obtenu renferme de 74 à 84 p. 100 d'acide borique : le reste est constitué par des sulfates d'ammoniaque, de magnésie, de potasse, de soude, de chaux, d'alumine, de fer, du chlorhydrate d'ammoniaque, de la silice et de l'eau.

L'acide borique sert à préparer le borax ; il entre dans la composition de certains verres, du strass, et dans l'émail des poteries communes. La fabrication annuelle de la Toscane s'élève à 1.200.000 kilogr.

SILICIUM.

La silice, que l'on trouve en si grande abondance dans la nature, était rangée par Lavoisier au nombre des terres, c'est-à-dire des composés résultant de l'union de radicaux simples, alors inconnus, avec l'oxygène.

Humphry Davy, après être parvenu à décomposer les alcalis et quelques terres par le courant voltaïque, tenta, mais sans succès, de décomposer la silice de la même manière. Berzélius parvint à réduire la silice en la mêlant avec du fer et du charbon, et en chauffant le mélange à une température très élevée ; il se formait ainsi du siliciure de fer, qu'il attaquait ensuite par l'acide chlorhydrique ; de la silice se précipitait, et il se dégageait plus de gaz hydrogène que le fer pur ne pouvait en fournir.

« Davy essaya ensuite d'isoler le silicium, dit Berzilius, en faisant passer la vapeur du potassium à travers de la silice rougie au feu ; il obtint de cette manière une masse de laquelle, quand on y versa de l'eau, se dégagea du gaz hydrogène, et se sépara une poudre brunâtre, laquelle, toutefois, fut dissoute bientôt après par l'eau, sans que le dégagement du gaz hydrogène s'arrêtât un seul instant, et fit prendre une teinte verte olivâtre à la liqueur. J'ai reconnu depuis qu'on peut obtenir du silicium par deux procédés différents :

« 1° L'un consiste à chauffer du potassium dans du gaz fluoride silicique : le métal se couvre d'une croûte qui devient noire peu à peu et finit par éclater, tandis que le métal prend feu et brûle avec une flamme rouge. Le produit de la combustion est une masse brune, scoriacée, qui, jetée dans l'eau, dégage avec violence du gaz hydrogène, et laisse précipiter une poudre d'un brun hépatique foncé, sur laquelle l'eau n'exerce plus aucune action. Cette matière est du silicium, simplement mêlé avec un sel difficile à dissoudre, qui se compose lui-même de fluoride silicique et de fluorure de potassium. Davy, Thénard et Gay-Lussac découvrirent ce corps brun, chacun de son côté ; mais comme ils n'en séparèrent pas le sel difficile à dissoudre, ils furent conduits par là à croire que c'était une combinaison de silicium avec de l'acide fluorique, qui, en brûlant, donnait naissance à du fluate de silice, lequel, toutefois, n'était que le produit de la décomposition du sel étranger par la chaleur à laquelle la combustion donnait lieu. Or, on peut enlever la totalité de ce sel par le lavage, quoiqu'il faille beaucoup de temps pour cela.

« 2° On prend ce sel peu soluble, dont il est facile d'obtenir une grande quantité en saturant de l'acide hydrofluosilicique liquide par la potasse ; on le lave bien, on le dessèche à une chaleur forte, mais non assez intense pour le faire rougir, et on le mêle ensuite avec huit à neuf dixièmes de son poids de potassium, dans un tube de fer ou de verre (ce mélange attaquerait vivement le platine), ce qui s'opère en faisant fondre le potassium avec lui, et remuant bien le tout avec une tige de fer ; on chauffe alors la masse en la tenant au-dessus d'une lampe à esprit de vin ; elle devient rouge tout-à-coup, avant qu'elle ait été portée au rouge par la chaleur extérieure. Le potassium brûle aux dépens de la silice, et produit une masse cohérente, d'un brun hépatique, qui est un mélange de fluorure potassique et de siliciure de potassium, et dans laquelle peut, en outre, se trouver une portion encore intacte du sel qu'on a employé. On la jette dans l'eau froide, ce qui détermine un grand dégagement de gaz hydrogène, qui ne tarde pas à cesser. Ce dégagement est dû à la décomposition du siliciure de potassium par l'eau ; le métal s'empare de l'oxygène et devient de la potasse, tandis que le silicium se sépare. Dès que l'effervescence est terminée et la liqueur éclaircie, on la décante. Elle jouit de propriétés alcalines, à cause de la potasse qui s'y est formée. On y ajoute de l'eau fraîche, que l'on décante également lorsqu'elle est devenue limpide. Ni cette eau, ni celle qui a été versée d'abord, ne doivent être chaudes, parce que l'alcali libre détermine l'oxydation et la dissolution du silicium, quand il est aidé par la chaleur. Enfin, on lave le résidu avec de l'eau bouillante, jusqu'à ce que celle-ci n'enlève plus rien. Quoique la première eau de lavage soit alcaline, les dernières deviennent acides, de

sorte qu'elles rougissent le papier de tournesol. Cet effet tient à la dissolution de la portion non décomposée du sel difficile à dissoudre, qui a la propriété de rougir le papier de tournesol. Moins on emploie de potassium, plus on a de sel à enlever par le lavage, et plus aussi ce dernier exige de temps. Sept parties de ce métal sont nécessaires pour décomposer le fluoride silicique de dix parties de sel ; mais il faut en mettre un léger excès, qui doit se combiner avec le silicium. Si cet excès est considérable, il se forme un siliciure de potassium, qui se dissout en totalité dans l'eau.

En 1854, St^e^-Claire Deville obtint le silicium à l'état graphitoïde et à l'état cristallisé; Berzélius ne l'avait préparé, par les moyens indiqués ci-dessus, qu'à l'état amorphe.

1° *Silicium amorphe.* — Pour préparer le silicium amorphe, on chauffe dans un creuset 100 grammes de fluosilicate de potasse (fluorure double de silicium et de potassium) avec 80 grammes de sodium. Le creuset contient, après l'opération, une masse brune renfermant du silicium amorphe, du siliciure de potassium et du fluosilicate de potasse non décomposé :

$$KFl.\,SiFl^3 + 2Na = KFl + Na + Si$$

Lorsque le creuset est froid, on traite d'abord cette masse brune par l'eau froide qui décompose le siliciure de potassium avec dégagement d'hydrogène et formation de potasse ; on décante la liqueur, lorsque l'effervescence est terminée, et on traite le résidu par l'eau bouillante qui dissout le fluorure de potassium et le fluorure double de silicium et de potassium. Le silicium amorphe reste à l'état insoluble; on le recueillie et on le sèche. Il est nécessaire dans cette opération de lessiver la masse d'abord à l'eau froide, car si on employait immédiatement l'eau bouillante, le silicium amorphe serait attaqué par la solution alcaline.

2° *Silicium graphitoïde.* — On prépare cette variété de silicium en fondant, à la température de la fusion de l'argent, un mélange de 1 partie d'aluminium et de 30 parties de fluorure de potassium. Il se forme un fluorure double d'aluminium et de potassium fusible, tandis que le silicium mis en liberté se dissout dans une autre partie de l'aluminium. On casse le creuset, après refroidissement, et on traite le culot métallique par l'acide chlorhydrique qui dissout l'aluminium; le silicium reste sous forme de paillettes hexagonales.

3° *Silicium cristallisé.* — D'après Sainte-Claire Deville et Caron, on prépare le silicium cristallisé en projetant dans un creuset de terre rougi un mélange de 3 parties d'hydrofluosilicate de potasse desséché, de 1 partie de zinc en grenailles, et de 1 partie de sodium coupé en petits fragments. On ferme le creuset et on recouvre la matière d'un peu d'hydrofluosilicate de potasse. Il se produit une réaction très vive, et la masse entre en fusion ; on l'agite avec une tige de fer jusqu'à ce que le zinc commence à se volatiliser. On laisse alors refroidir le creuset, on le casse et on traite le culot métallique par l'acide chlorhydrique qui dissout le zinc et laisse le silicium sous forme de longs cristaux.

Le silicium amorphe est une poudre brune plus ou moins foncée, conduisant mal la chaleur et l'électricité, inattaquable par tous les acides, excepté l'acide fluorhydrique. Chauffé avec du sel marin à une température suffisante pour volatiliser celui-ci, le silicium amorphe se transforme en silicium graphitoïde; à une température encore plus élevée, il se change en silicium cristallisé. D'après MM. Troost et Hautefeuille, le silicium amorphe en se transformant en silicium cristallisé dégage 4 calories par équivalent.

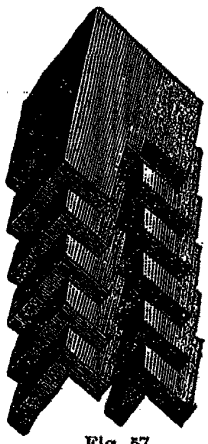


Fig. 57.
Cristaux de silicium.

Le silicium graphitoïde se présente sous forme de lamelles hexagonales, d'un gris de plomb, ressemblant beaucoup au graphite; il conduit bien la chaleur et l'électricité. Il n'est attaquable par aucun acide, si ce n'est par un mélange d'acide nitrique et d'acide fluorhydrique.

Le silicium cristallisé se présente sous forme d'octaèdres réguliers, ordinairement réunis en chapelets (fig. 57), gris, doués de l'éclat métallique. Sa densité est égale à 2,49; il fond vers 1200°. Il est rayé par le diamant et le bore.

ADDITIONS

Pendant l'impression de ce volume, j'ai lu la traduction des *Pneumatiques* de Héron d'Alexandrie par M. de Rochas. Il résulte d'un passage remarquable de cet ouvrage que Héron, qui, suivant Th. H. Martin, mourut vers le milieu du Ier siècle de notre ère, savait, aussi bien que Moitrel d'Élément, manifester et rendre sensible la matérialité de l'air atmosphérique. Voici ce passage emprunté à la traduction de M. de Rochas :

« L'étude des propriétés de l'air atmosphérique a été jugée digne de la plus grande attention par les anciens philosophes et ingénieurs. Les premiers ont déduit ces propriétés de considérations théoriques, pendant que les seconds les expérimentaient d'après leur action sur nos sens. A notre tour, nous avons jugé utile de mettre en ordre ce que nous ont légué nos prédécesseurs, et nous pensons rendre ainsi un véritable service à ceux qui voudront se livrer à l'étude des sciences. Nous avons, du reste, été amenés à écrire cet ouvrage par cette considération, qu'il convient d'appliquer à ce sujet la méthode que nous avons exposée dans notre traité en quatre livres (1), sur les *horloges hydrauliques*. C'est, en effet, de l'union de trois ou quatre des principes élémentaires, l'air, la terre, le feu et l'eau, que naissent les combinaisons diverses dont les unes subviennent aux besoins de la vie humaine ou bien produisent l'étonnement ou la terreur.

« Avant d'entrer dans le cœur de notre sujet, nous devons parler du vide.

« Il en est qui affirment que rien n'est vide dans l'univers; d'autres estiment que si dans la nature le vide n'existe pas aggloméré, il pourrait bien se trouver réparti en particules ténues à travers l'air, l'eau, le feu et les autres corps. C'est à cette opinion que nous nous rangeons, et nous allons en démontrer la vérité par les expériences suivantes.

« Les vases que beaucoup de gens croient être vides ne le sont pas. Tous ceux qui se sont occupés de physique savent, en effet, que l'air est composé de particules ténues, légères et généralement invisibles pour nous dans leur ensemble ; si nous introduisons de l'eau dans un vase qui paraît vide, l'air sortira de ce vase en proportion de la quantité d'eau qui y entrera. Voici comment on peut le prouver.

« Qu'on renverse un vase supposé vide et que, le tenant bien d'aplomb, on l'introduise dans l'eau, l'eau n'y entrera pas quand bien même il serait complètement immergé. De là, il ressort évidemment que l'air est un corps qui remplit tout l'espace contenu dans le vase et ne permet pas à l'eau d'entrer.

« Si maintenant on perce le fond du vase, l'eau entrera par le goulot, mais l'air s'échappera par le trou du fond.

« De plus, si avant de perforer le fond, nous soulevons le vase verticalement

(1) Aujourd'hui perdu.

et que nous le retournions, nous pourrons constater que la surface intérieure est aussi exempte d'eau qu'avant l'immersion.

« Il est donc bien établi que l'air est un corps.

« L'air, quand il est mis en mouvement, devient du vent.

« Si, en effet, quand le fond du vase a été percé et que l'eau est en train d'y pénétrer, nous mettons la main au-dessus du trou, nous sentirons le vent qui s'échappe du vase ; ce n'est pas autre chose que de l'air expulsé par l'eau.

« Il faut donc ne pas croire qu'il existe une nature de vide qui forme par lui-même une masse, mais que le vide est distribué en petites particules à travers l'air, l'eau et les autres corps. Le diamant seul, du moins on peut le supposer, n'en admet aucun, car il est infusible et incassable ; frappé entre une enclume et un marteau, il s'y incruste tout entier. Cette propriété prouve, du reste, non point l'absence absolue du vide, mais l'extrême densité du diamant ; il suffit, en effet, que les molécules du feu soient plus grosses que les vides de la pierre pour qu'elles ne la pénètrent point et s'arrêtent seulement à sa superficie ; dès lors, elles ne peuvent porter dans son intérieur la même chaleur que dans les autres corps.

« Les molécules de l'air sont toutes contiguës, mais sans être ajustées exactement les unes aux autres dans tous les sens et en laissant entre elles des espaces vides, comme le font les grains de sable sur le bord de la mer. On peut se figurer que ces grains correspondent aux molécules de l'air, et que l'air qui existe entre les grains correspond aux espaces vides entre les molécules de l'air.

« Par conséquent, si quelque force vient à comprimer l'air, ses molécules sont forcées de pénétrer dans les espaces vides contrairement à leur état naturel ; mais, lorsque la cause cesse d'agir, les molécules reviennent à leur position normale à cause de l'élasticité propre aux corps, comme les rognures de corne et les éponges qui, lorsqu'on cesse de les presser, reviennent à la même position et reprennent le même volume.

« De même, si, par l'application de quelque force, les molécules de l'air se trouvent écartées et qu'il se produise ainsi un vide plus grand qu'il doit l'être naturellement, ces molécules se rapprochent ensuite ; car elles ont un mouvement très rapide dans le vide, quand rien ne les force à se rapprocher ou à s'écarter, jusqu'à ce qu'elles arrivent au contact.

« Ainsi, que l'on prenne un vase léger à ouverture étroite et qu'on l'applique contre les lèvres en aspirant l'air, ce qui le raréfie, le vase restera suspendu aux lèvres, car le vide attirera la chair dans le vase afin de remplir le vide. Il est donc clair que la portion de l'espace compris dans le vase était devenue vide en partie.

« On peut démontrer la même chose à l'aide de ces ampoules de verre à ouverture étroite dont se servent les médecins. Quand ils veulent les remplir d'un liquide, ils aspirent l'air, puis mettent le doigt sur l'orifice et renversent le vase dans ce liquide ; ils ôtent alors leur doigt, et le liquide s'élève dans l'espace où l'air a été raréfié, bien que ce mouvement de bas en haut soit contraire à ses propriétés naturelles.

« C'est encore le cas des ventouses qui, appliquées sur le corps, non seule-

ment ne tombent pas malgré leur poids, mais encore attirent dans leur intérieur les matières voisines à travers les ouvertures de la peau. Le feu que l'on y place consume et détruit, en effet, l'air qui y est contenu, comme il consume les autres corps, l'eau ou la terre, et les transforment en substances plus ténues.

« Que quelque chose soit consumé dans les corps solides par l'action du feu, cela est démontré par les charbons qui restent; ceux-ci ont, en effet, à peu près le même volume que le corps avant sa combustion, mais ont un poids très différent.

« Les parties qui se consument s'en vont avec la fumée rejoindre les substances ignées, aqueuses ou terreuses; les plus légères sont transportées jusqu'à la région supérieure où se trouve le feu; celles qui sont un peu plus denses se répandent dans l'air; et, enfin, les plus grossières, après avoir été entraînées pendant un certain temps avec les autres, redescendent dans les régions inférieures et se mêlent avec les substances terreuses.

« L'eau aussi, lorsqu'elle est consumée par l'action du feu, se transforme en air, car les vapeurs qui s'élèvent d'une bouillotte échauffée ne sont autre chose que des molécules d'eau rendues plus ténues qui passent dans l'air.

« Il est donc rendu manifeste par ce qui précède que le feu dissout et transforme tous les corps plus denses que lui.

« De même, par les exhalaisons que produit la terre, des corps à molécules épaisses sont transformées en d'autres substances à particules plus ténues.

« La rosée n'est pas due à autre chose qu'à l'eau qui a été rendue plus ténue dans la terre par l'exhalaison de celle-ci ; quant à cette exhalaison, elle provient de quelque substance ignée qui se trouve dans la terre et qui a la faculté d'en produire lorsqu'elle est échauffée par dessous par le soleil, surtout lorsque le sol est bitumineux ou sulfureux (les sources chaudes qui se trouvent dans le sol ont les mêmes causes) ; les particules les plus légères de la rosée passent dans l'air ; les plus denses, après avoir été soulevées à quelque hauteur par la force de l'exhalaison, redescendent à la surface du sol quand celui-ci se refroidit par suite du retour du soleil.

« Les vents sont produits par une exhalaison excessive à la suite de laquelle l'air est tantôt repoussé, tantôt raréfié, et qui met en mouvement les régions de l'atmosphère qui se trouve à son contact immédiat.

« Ce mouvement de l'air, cependant, n'est pas partout d'une vitesse uniforme: il est plus violent aux abords du point où se produit l'exhalaison et où commence l'agitation ; il s'affaiblit en s'éloignant; de même que les corps pesants, lorsqu'ils s'élèvent, se meuvent avec plus de rapidité dans les régions inférieures où se trouve la force qui les met en mouvement, et avec plus de lenteur dans les régions supérieures ; lorsque la force qui les poussait originairement n'a plus d'action sur eux, ils reviennent à leur position naturelle, c'est-à-dire à la surface du sol. Si cette force continuait à les pousser en avant avec une vitesse constante, ils ne s'arrêteraient jamais; mais cette force diminue graduellement, comme si elle s'usait, et la vitesse du mouvement diminue avec elle.

« L'eau se transforme, en outre, en une matière terreuse: si nous versons de l'eau dans un trou en terre, après peu de temps l'eau disparaît, absorbée par la

substance de la terre, de manière à se mélanger avec elle et à se transformer en terre. Si quelqu'un prétendait qu'elle n'est pas transformée ou absorbée par la terre, mais expulsée par la chaleur soit du soleil, soit de quelque autre corps, il serait facile de le convaincre d'erreur ; car, si la même eau est placée dans un vase de verre, de bronze ou de toute autre matière solide, et exposée au soleil, au bout d'un temps considérable elle ne sera diminuée que d'une très faible quantité. L'eau se transforme donc en une matière terreuse : en effet, le limon et la boue ne sont que des transformations de l'eau en terre.

« Bien plus, les substances les plus subtiles sont transformées en plus grossières, comme il arrive à la flamme d'une lampe qui s'éteint faute d'huile ; nous la voyons pendant quelque temps s'élever ; elle semble faire des efforts pour atteindre la région qui lui est propre, les hauteurs de l'atmosphère, jusqu'à ce que, vaincue par la masse d'air qui la frappe, elle cesse d'aspirer à sa place légitime, et, mélangée et entrelacée avec les molécules de l'air, elle se transforme elle-même en air. Le même fait s'observe avec l'air ; car si un petit vase, renfermant de l'air et soigneusement clos, est placé dans l'eau, avec son ouverture en haut ; puis, qu'on le découvre de manière à permettre à l'eau de s'y précipiter, l'air s'échappe du vase ; mais, réduit à l'impuissance par la masse d'eau, il se mélange de nouveau avec elle et se transforme au point de devenir de l'eau.

« Dans les ventouses, lorsque l'air, en quelque sorte consumé et raréfié par le feu, sort par les trous des parois du verre, l'espace intérieur est rendu vide et attire à lui les matières qui l'avoisinent, quelle qu'en soit la nature ; mais, en soulevant légèrement la ventouse, l'air rentre dans l'espace vide, et aucune matière n'est plus attirée. Ainsi, ceux qui nient le vide absolu peuvent inventer beaucoup d'arguments sur ce sujet, et peut-être paraître raisonner d'une manière très plausible, tout en n'apportant pas de preuves tangibles.

« Si pourtant on montrait, au moyen de phénomènes sensibles, qu'il existe une chose analogue à un vide parfait, mais produite artificiellement ; que le vide existe dans la nature, subdivisé en particules minimes, et que, par la compression, les corps peuvent remplir ces vides subdivisés ; ceux qui présentent des arguments plausibles sur ces matières ne trouveraient plus un terrain solide pour asseoir leur opinion.

« Prenez un vase sphérique, formé d'une lame de métal d'une épaisseur suffisante pour n'être pas facilement bossuée, contenant environ huit cotyles (2 lit., 16). Après l'avoir soigneusement rendu étanche de tous les côtés, percez-y un trou, dans lequel vous insérez un tube étroit, en bronze, de manière à ne pas toucher la partie diamétralement opposée au trou et à laisser un passage pour l'eau. L'autre extrémité du tube doit dépasser le globe de trois doigts (0m,057), et le tour du trou par lequel le tube est introduit doit être luté avec de l'étain appliqué sur le siphon et sur la surface extérieure du globe, de sorte que, lorsqu'on veut souffler dans le tube, l'air ne puisse s'échapper hors du vase.

« Voyons ce qui va se passer. Le globe, ainsi que les vases que l'on considère généralement comme vides, contient de l'air ; et comme cet air remplit tout l'espace intérieur et exerce une pression uniforme sur toute la surface intérieure

du vase, s'il n'y existe pas de vide, comme certains le supposent, nous ne pourrons y introduire de l'eau ni une nouvelle quantité d'air, à moins que l'air contenu primitivement ne lui fasse place. Si nous voulons essayer de le faire de force, le vase, étant plein, éclatera plutôt que de permettre à cet air d'entrer ; car les molécules de l'air ne peuvent être condensées, comme cela arriverait dans le cas où il y aurait des interstices entre elles, interstices grâce auxquels, par compression, le volume total deviendrait moindre. Cela n'est pas croyable s'il n'y a aucun vide : les molécules se pressant, par leur surface entière, les unes les autres et contre les côtés du récipient ne peuvent être poussées en avant de manière à former une chambre s'il n'existe pas de vide. Ainsi, par aucun moyen, rien du dehors ne peut être introduit dans le globe sans que quelque portion de l'air primitivement contenu s'échappe, si, comme le supposent nos contradicteurs, l'espace entier est rempli d'une manière complète et uniforme. Et cependant, si quelqu'un, introduisant le tube dans sa bouche, souffle dans le globe, il y fera entrer une grande quantité d'air sans qu'aucune partie de celui qui y était à l'avance ait d'issue ; c'est là un résultat que l'on peut toujours atteindre. Il est donc clairement démontré qu'une certaine condensation des molécules contenues dans le globe a lieu grâce aux vides qui s'y trouvent disséminés, condensation obtenue, il est vrai, d'une manière artificielle, par une introduction forcée d'air nouveau. Maintenant, si, après avoir soufflé dans le vase, nous appliquons la main contre la bouche et que nous couvrions rapidement le tube avec le doigt, l'air reste tout le temps renfermé dans le globe. En enlevant le doigt, l'air introduit ressortira avec un bruit assez fort, chassé au dehors, comme nous l'avons dit, par l'expansion de l'air primitif qui reprend sa position, grâce à son élasticité.

« De même, si nous faisons sortir l'air du globe par une succion à travers le tube, il viendra en abondance, quoique nulle autre matière ne prenne sa place dans le vase, ainsi que nous l'avons dit dans le cas des coupes ovoïdes. Par cette expérience, il est prouvé d'une manière complète que l'accumulation du vide s'accroît dans le globe, car les molécules d'air laissées en arrière ne peuvent se dilater dans les intervalles qui les séparent au point d'occuper tout l'espace laissé libre par celles qui ont été attirées à l'extérieur. Car, si elles prenaient quelque accroissement de volume sans l'addition de matière étrangère, on pourrait supposer que cet accroissement résulte de l'expansion, ce qui équivaut à une disposition nouvelle des molécules, par suite, de la production du vide. Mais on maintient qu'il n'y a pas de vide ; donc les molécules ne grandissent pas, car il n'est pas possible de supposer pour elles un autre mode d'accroissement. Il est donc évident, d'après ce qui a été dit, que certains espaces vides sont disséminés entre les molécules de l'air, et que, lorsqu'on les soumet à quelque force, elles se précipitent dans ces espaces, contrairement à leurs conditions naturelles.

« L'air renfermé dans un récipient, lorsque celui-ci est renversé dans l'eau, ne doit pas subir une forte compression ; la force qui le comprime est peu considérable, puisque l'eau, par elle-même, n'a ni un très grand poids ni un très grand pouvoir de compression. C'est ce qui démontre que, les plongeurs au fond

de la mer supportant sur leurs épaules un poids d'eau énorme, leur souffle n'est pas repoussé à l'intérieur par l'eau, quoique la quantité d'air contenue dans nos narines soit très faible. C'est ici le lieu d'examiner la raison que l'on donne de ce fait, que ceux qui plongent à de grandes profondeurs ne sont pas écrasés par le poids considérable de l'eau qu'ils supportent. Quelques personnes disent que le poids de l'eau est uniforme dans toute sa masse, mais cela n'explique pas pourquoi les plongeurs ne sont pas asphyxiés par l'eau qui est au-dessus d'eux. La raison véritable de ce fait peut se donner comme il suit: considérons la colonne de liquide directement au-dessus de l'objet soumis à la pression et qui est en contact immédiat de l'eau, comme un corps ayant le même poids et la même forme que le liquide qui est au-dessus de l'objet; supposons ce corps placé dans l'eau de telle manière que sa surface intérieure coïncide avec celle de l'objet soumis à la pression, et qu'il reste sur ce dernier de la même manière que le liquide qui le couvrait originairement, auquel il correspond exactement. Il est clair que ce corps ne fera pas saillie au-dessus du liquide dans lequel il est immergé, et qu'il ne plongera pas au-dessous de son niveau, car Archimède a démontré, dans son traité des « corps flottants », que les objets du même poids qu'un liquide donné, dans lequel ils sont plongés, ne devaient ni s'élever au-dessus de son niveau, ni plonger au-dessous, ni, par conséquent, exercer de pression sur les objets au-dessous. Puisqu'un tel corps, si on en écarte tous les objets qui exercent sur lui des pressions par dessous, reste stationnaire et n'a aucune tendance à descendre, comment pourrait-il exercer quelque pression ? De même, le liquide qui tient la place de ce corps supposé n'exerce aucune pression sur les objets au-dessous; car, en ce qui concerne le repos et le mouvement, ces deux corps ne diffèrent en rien l'un de l'autre.

« On peut aussi se rendre compte de l'existence d'espaces vides par les considérations suivantes : s'il n'y avait pas d'espaces semblables, ni la lumière, ni la chaleur, ni aucune autre force matérielle ne pourrait se frayer un passage à travers l'eau, l'air, ou n'importe quel autre corps ; comment, par exemple, les rayons du soleil pourraient-ils pénétrer à travers l'eau jusqu'au fond d'un vase ? Si ce fluide n'avait pas de pores, lorsque les rayons frappent avec force la surface d'un vase plein d'eau, ce liquide devrait nécessairement déborder ; ce qui, cependant, n'a pas lieu. De plus, les rayons heurtant violemment la surface de l'eau, il ne devrait pas arriver que les uns soient réfléchis, tandis que d'autres pénètrent plus bas : or, on sait que ceux de ces rayons qui frappent contre les molécules d'eau sont, pour ainsi dire, repoussés et réfléchis, tandis que ceux qui se trouvent en contact avec des espaces vides, ne rencontrant que peu de molécules, pénètrent jusqu'au fond du vase. Une autre preuve de l'existence de vides dans l'eau, c'est qu'en versant du vin dans l'eau, on le voit se répandre à travers toute la masse de l'eau : ce qui n'arriverait pas si celle-ci ne présentait pas de vides. Encore un exemple : une lumière en traverse une autre ; en effet, lorsque plusieurs lampes sont allumées, tous les objets sont vivement éclairés, les rayons frappant dans toutes les directions les uns à travers les autres. Il est même possible de pénétrer à travers le bronze, le fer ou toute autre matière, comme il est facile de le voir dans le cas du poisson connu sous le nom de torpille Narké.

« Nous avons démontré la possibilité de produire un vide parfait, par l'application d'un vase léger à la bouche et par les ventouses des médecins. En ce qui concerne la nature du vide, quoiqu'il en existe bien d'autres preuves, nous devons considérer comme suffisantes celles que nous avons données et qui sont basées sur le témoignage de nos sens. Elles nous permettent d'affirmer que tout corps est composé de molécules très petites, entre lesquelles se trouvent des vides d'une étendue moindre que ces molécules elles-mêmes ; et nous sommes autorisés à dire qu'il ne peut exister de vide dans la nature que sous l'action de quelque force, et que toute portion de l'espace est remplie d'air, d'eau ou de toute autre matière. A mesure que l'une de ces molécules se déplace, une autre la suit et remplit le vide qu'elle a laissé ; ainsi, le vide n'existe pas continu dans la nature sans l'intervention d'une certaine force ; et, nous le répétons, il n'y a rien d'absolument vide, mais ce vide peut se faire en violentant la nature. »

Faut-il croire, comme le pense M. de Rochas, que Moitrel d'Élément n'ait fait que copier servilement les expériences de Héron, sans citer celui-ci, ou bien supposer qu'il les a réinventées sans avoir eu connaissance des *Pneumatiques* ? Cette dernière supposition nous paraît plus probable. En tout cas, on ne peut nier que Héron connaissait parfaitement la manière de rendre l'*air visible*.

FIN DU PREMIER VOLUME

TABLE DES MATIÈRES

DU TOME PREMIER

PRÉFACE.....

INTRODUCTION

L'alchimie. — Période primitive : *Les traditions mythiques.* — *Les origines Egyptiennes.* — *Les origines Chaldéennes.* — *Les origines Hébraïques.* — Période historique. — Période moderne..... 1

PREMIÈRE PARTIE

HISTOIRE DES GRANDES THÉORIES CHIMIQUES

CHAPITRE Ier

CONSTITUTION DE LA MATIÈRE

Les éléments des anciens philosophes. — Les éléments des alchimistes, de Paracelse, de Bécher, de Boyle. — L'esprit universel de Nicolas Le Fèvre. — Les quatre éléments. — Les corps simples de Lavoisier..... 23

ATOMISME

Kanada. — Leucippe. — Démocrite. — Epicure. — Lucrèce. — Descartes. — Gassendi. — Boyle. — Leibnitz. — Wolf. — De Justi. — Swedenborg. — Lesage, de Genève. — Dalton..... 31

HYPOTHÈSES ACTUELLES SUR LA CONSTITUTION DE LA MATIÈRE

Hypothèse sur l'unité de la matière. — La matière n'est pas continue. — Expérience de Brücke. — Dimensions et distances des atomes. — Calcul de Gaudin. — Recherches de William Thomson. — Théorie des gaz. — Travaux de Maxwell. — Atomes. — Tourbillons de Thomson. — Anneaux-Tourbillons de Helmholtz. — Idées de Wurtz et de Clerk Maxwell sur la constitution de la matière..... 40

HYPOTHÈSES SUR L'UNITÉ DE LA MATIÈRE

Hypothèse de Proust. — Travaux de Dumas pour vérifier cette hypothèse. — Expériences de Lockyer. — Objections de M. Berthelot. — Hypothèse de M. Berthelot 58

CHAPITRE II

LE PHLOGISTIQUE

Stahl invente la théorie du phlogistique. — Sénac introduit cette théorie en France. — Exposition de cette théorie par Chevreul. — D'après Macquer. — D'après Watson. — Les métaux augmentent de poids lorsqu'on les calcine à l'air. — Explication de ce phénomène, par Jean Rey, Lemery, Hales, Meyer, Venel, Guyton-Morveau. — Bayen et Lavoisier attaquent la théorie de Stalh. — Tentatives pour concilier cette théorie avec les faits nouvellement acquis : Berthollet, Guyton-Morveau, Macquer. — Mémoire de Lavoisier *sur la combustion en général*. — Macquer ne comprend pas l'importance de ce mémoire. — Hypothèse de Bergman et de Schéele.

Réponse de Lavoisier. — Mémoire de Lavoisier intitulé *Réflexions sur le phlogistique*. — Les chimistes célèbres de cette époque sont partisans de la théorie du phlogistique malgré les travaux de Lavoisier. — Berthollet, Fourcroy, Guyton-Morveau, Chaptal, Gineau se rallient aux idées de Lavoisier. — *Essai sur le phlogistique* de Kirwan. — Lavoisier publie son *Traité élémentaire de Chimie*. — Seuls, Priestley, Beaumé et Sage restent fidèles à la théorie du phlogistique. — Note A : Extraits du *Traité du soufre* de Stahl 72

CHAPITRE III

CRÉATION DE LA CHIMIE PNEUMATIQUE

Van-Helmont. — Jean Rey. — Boyle. — Mayow. — Jean Bernouilli. — Moitrel d'Elément. — Hales. — Boerhaave. — Duhamel. — Vénel. — Black. — De Saluces. — Macbride. — Tillet. — Meyer. — Jacquin. — Crans. — Brownigg. Cavendish. — Lane. — Smeth. — Perfectionnement des appareils pour recueillir les gaz. — Priestley. — Bucquet. — Baumé. — Rouelle le jeune. — Lavoisier. — Bayen. — Bergman. — Fontana. — Monnet. — De Chaulnes. — Volta. — Schéele. — Winterl : Théorie de l'*Andronia* 102

CHAPITRE IV

LA NOMENCLATURE ET LA NOTATION CHIMIQUES

Inconvénients des anciennes dénominations. — Guyton-Morveau fait paraître un mémoire sur la nécessité de perfectionner le langage chimique. — Lavoisier, Morveau, Berthollet et Fourcroy fondent la nomenclature chimique. — Exposé, d'après leur mémoire, des règles de cette nomenclature. — Découverte des hydracides.

Notation des alchimistes, — Symboles employés par Bergman, par Guyton-Morveau, par Lavoisier, par Adet et Hassenfratz, par Dalton, par Berzélius 177

CHAPITRE V

LES GRANDES LOIS CHIMIQUES

Loi de Lavoisier. — Loi de Wenzel. — Loi de Richter. — Loi de Proust. — Loi de Dalton. — Loi de Gay-Lussac. — Hypothèse d'Avogadro et d'Ampère. — Loi de Dulong et Petit. — Isomorphisme. — Dimorphisme. — Loi de Faraday. Note A : Extraits d'un mémoire de Regnault. — Note B : Extraits d'un mémoire de Mitscherlich. — L'hypothèse des atomes est d'accord avec les grandes lois chimiques. — Unité de la concordance des grandes lois chimiques pour la fixation des équivalents..... 204

ÉQUIVALENTS ET POIDS ATOMIQUES

Equivalents. — Tableau des équivalents avec indication des méthodes employées et des noms des expérimentateurs. — Équivalents en volumes. Poids atomiques. — Note A : Extrait d'un mémoire de Gaudin..... 263

CHAPITRE VI

HYPOTHÈSES SUR LE MODE DE COMBINAISON DES CORPS

Opinion de Lavoisier, de Davy, de Dulong, de Gerhardt. — Objections faites à la théorie unitaire. — Formules unitaires..... 278

DE L'ATOMICITÉ

Polyatomicité des bases. Polyatomicité des acides. — Théorie de Liebig. — Atomicité des éléments..... 283

ALLOTROPIE..... 287

ISOMÉRIE

Thénard et Biot. — Faraday. — Wöhler. — Berzélius. — Dumas et Péligot. — M. Berthelot..... 289

POLARISATION ROTATOIRE ET DISSYMÉTRIE MOLÉCULAIRE

Arago. — Biot. — Herschell. — M. Pasteur..... 298

CHAPITRE VII

L'AFFINITÉ CHIMIQUE

Albert-le-Grand. — Barchusen. — Boerhaave. — Boyle. — Bécher. — Newton. — Buffon. — Table des affinités de Geoffroy. — Baumé. — Tables d'affinités de

Bergman. — Kirwan. — Elliot. — Fourcroy. — Guyton-Morveau. — Higgins. — Lavoisier. — Différentes espèces d'affinités. — Berthollet. — Thénard. — Gay-Lussac. — Davy. — Ampère. — Berzélius. — M. Berthelot. — La thermo-chimie. — Application de la thermo-chimie aux lois de Berthollet. — Wurtz. — Action réciproque d'un sel soluble sur un sel insoluble. — Coefficients de partage. — Dulong. — Berthollet. — Action réciproque de deux sels solubles dans les dissolution. — Malaguti. — Gladstone. — M. Raoult. — MM. Berthelot et de St-Martin. — Acides forts, acides faibles. — Bases fortes, bases faibles. — Décomposition des sels par l'eau. — M. Ditte..... 300

DISSOCIATION

La dissociation est découverte par Ste-Claire Deville.

CHAPITRE VIII

LIQUÉFACTION DES GAZ

Lavoisier. — Van-Marum. — Guyton-Morveau. — Monge et Clouet. — Faraday. — Davy. — Bussy. — Thilorier. — Natterer. — Aimé. — Cagniard de Latour. — M. Berthelot. — M. Andrews. — M. Cailletet. — M. Pictet. — MM. Wroblewski et Olszewki. — Point critique. — Jamin..... 364

DEUXIÉME PARTIE

HISTOIRE DES MÉTALLOÏDES ET DE LEURS PRINCIPAUX COMPOSÉS

CHAPITRE I

HYDROGÈNE

Paracelse. — Boyle. — Mayow. — Turquet. — Lemery. — Cavendish. — Laplace. — Lavoisier.
Diffusion. — Priestley. — Dobereiner. — Graham. — Expériences sur la diffusion. — Hydrogénium. — Graham. — MM. Troost et Hautefeuille..... 385

CHAPITRE II

OXYGÈNE. — SOUFRE. — SÉLÉNIUM. — TELLURE

OXYGÈNE

Eck de Sulzbach. — Jean Rey. — Mayow. — Boyle. — Priestley. — Schéele. — Bayen — Lavoisier. — Éloge de Lavoisier par Rodwell..... 395

OZONE

Van-Marum. — Schönbein. — MM. Marignac et de la Rive. — MM. Frémy et Becquerel. — M. Soret. — MM. Andrews et Tait..... 441

EAU

Thalès. — Hippocrate. — L'eau peut-elle se changer en terre ? — Van Helmont. — Boyle. — Borrichius. — Boerhaave. — Geoffroi. — Margraff. — Le Roy. — Lavoisier. — Schéele. — Découverte de la composition de l'eau. — Cavendish. — Priestley. — Schéele. — Warltire. — Macquer et Sigaud de Lafond. — Lavoisier et Bucquet. — Gengemble. — Warltire. — Cavendish. — Watt. — Laplace et Lavoisier. — Monge. — Lavoisier et Meusnier. — Appareil de Monge. — Synthèse de l'eau par Lavoisier et Meusnier. — Appareil de Lavoisier perfectionné par Meusnier. — Le Fèvre de Gineau. — Fourcroy, Vauquelin et Séguin. — Décomposition de l'eau par l'électricité. — Pearson. — Paetz, Van Troostky et Deiman. — Nicholson et Carlisle. — Cruikshanks. — Davy. — Désormes. — Bragnatelli. — Monge. — Fourcroy. — Grotthus. — Eudiométrie. — Humbold et Gay-Lussac. — Berzélius et Dulong. — Synthèse de l'eau par Dumas.
Sels et gaz en dissolution dans les eaux. — Eaux minérales. — Vitruve. — Sénèque. — Baccius. — Montanus. — Libavius. — Boyle. — Duclos. — Hierne. — Régis et Didier. — Boulduc. — Geoffroy. — Lister — Hofmann. — Seip. — Springsfeld. — Black. — Bergman. — Analyse des eaux par Bergman. — Essai sur l'analyse des eaux de Kirwan..... 445

EAU OXYGENÉE

Sa découverte par Thénard..... 452

SOUFRE

Pline. — Geber. — Agricola. — Lefèvre. — Glaser. — Lemery. — Stahl. — Etats allotropiques. — Rouëlle. — Mitscherlich. — Baumé. — Fourcroy. — Thomson. — Dumas. — Frankenheim. — Marchand. — Deville. — Fordos et Gélis. — M. Berthelot..... 457

ACIDE SULFUREUX

Libavius. — Stahl. — Priestley. — Schéele. — Lavoisier. — Monge et Clouet. — Gay-Lussac. — Berzélius..... 472

ACIDE SULFURIQUE

Abou Bekr Rathasès. — Basile Valentin. — Sala. — Lemery. — Cornélius Drebbel. — Ward. — Roebuck et Garbett. — Holker. — Clément et Désormes. — Longchamp. — Gay-Lussac. — Glover. — Théorie de la fabrication de l'acide sulfurique : Clément et Désormes — Davy. — Gay-Lussac. — Berzélius. — Bussy. — Gaultier de Claubry. — De la Provostaye. — Péligot. — Wéber.
Acide sulfurique de Nordhausen et acide sulfurique anhydre. — Meyer. — Lemery. — Hellot. — Morveau. — Bussy..... 477
Acide persulfurique. — M. Berthelot..... 489

SÉRIE THIONIQUE

Acide dithionique ou hypersulfurique. — Welter et Gay-Lussac. — Gélis. 490
Acide trithionique. — Langlois. 491
Acide trétrathionique. — Fordos et Gélis. 492
Acide pentathionique. — Vackenroder. 493

ACIDE HYDROSULFUREUX

Sa découverte par M. Schültzenberger..... 494

ACIDE SULFHYDRIQUE

Rouelle. — Schéele. — Bergman. — Kirwan. — Berthollet. — Les chimistes Hollandais. — Gengemble. — Thénard et Gay-Lussac..... 495

PERSULFURE D'HYDROGÈNE

Schéele. — Berthollet. — Thénard..... 499

SÉLÉNIUM

Sa découverte par Berzélius..... 500

TELLURE

Muller de Reichenstein. — Bergman. — Klaproth. — Davy. — Berzélius..... 503

CHAPITRE III

CHLORE. — BROME. — IODE. — FLUOR

CHLORE

Glauber. — Schéele. — Berthollet. — Lavoisier. — Davy. — Gay-Lussac et Thénard. — Dulong et Ampère..... 505

ACIDE CHLORHYDRIQUE

Basile Valentin. — Libavius. — Boyle. — Glauber. — Lemery. — Cavendish. — Priestley..... 513

COMPOSÉS OXYGÉNÉS DU CHLORE

Acide hypochloreux. — Berthollet. — Berzélius. — Soubeiran. — Balard. 516
Acide chloreux. — Millon. 517
Acide hypochlorique. — Davy. — Le comte de Stadion. 519
Acide chlorique. — Gay-Lussac. 520
Acide perchlorique. — Le comte de Stadion. 521

IODE

Courtois. — Clément. — Gay-Lussac. — Davy..... 521

BROME

Sa découverte par Balard..... 525

ACIDE FLUORHYDRIQUE

Margraff. — Schéele. — Wenzel. — Boulanger. — Priestley. — Lavoisier. — Gay-Lussac et Thénard. — Davy. — M. Moissan isole le fluor..... 528

CHAPITRE IV

AZOTE. — PHOSPHORE. — ARSENIC

AZOTE

Rutherford. — Schéele..... 550

AIR ATMOSPHÉRIQUE

Lavoisier. — Schéele. — Priestley. — Parallèle entre ces trois chimistes. — Analyse de l'air par l'eudiomètre : Cavendish. — Davy. — Volta. — Analyse de l'air au moyen du phosphore. — Analyse de l'air par Dumas et Boussingault. — Constance de la composition de l'air. — Corps dont on a reconnu la présence dans l'air. — Poussières de l'atmosphère. — Travaux de M. Pasteur..... 550

PROTOXYDE D'AZOTE

Priestley. — Davy. — Gay-Lussac et Thénard. — Propriétés physiologiques de ce gaz. — Expériences de Davy, de Vauquelin et Fourcroy. — Travaux de Paul Bert..... 597

BIOXYDE D'AZOTE

Mayow. — Hales. — Priestley. — Cavendish. — Gay-Lussac et Thénard..... 604

ACIDE AZOTEUX

Schéele. — Bergman. — Priestley. — Berzélius. — Gay-Lussac. — Dulong. — Péligot. — M. Gautier..... 608

ACIDE HYPOAZOTIQUE

Gay-Lussac et Dulong. — Péligot..... 642

ACIDE AZOTIQUE ANHYDRE

Bernhard. — Priestley. — Ste-Clair Deville..... 615

ACIDE AZOTIQUE

Gerber. — Albert-le-Grand. — Raymond Lulle. — Glauber. — Rouelle. — Mayow. — Hales. — Lavoisier. — Cavendish. — Dalton et Davy. — Gay-Lussac..... 616

ACIDE PERAZOTIQUE

Sa découverte par M. Berthelot..... 623

AMMONIAQUE

Pline. — Dioscoride. — Sala. — Tachenius. — Mayow. — Lemery. — Sicard. — Hasselquist. — Kunckel. — Priestley. — Schéele et Bergman. — Kirwan. — Berthollet. — Théorie de l'ammonium..... 623

CHLORURE D'AZOTE

Sa découverte par Dulong..... 631

IODURE D'AZOTE

Sa découverte par Gay-Lussac..... 634

PHOSPHORE

Brand. — Kunckel. — Boyle. — Homberg. — Margraff. — Gahn. — Schéele. — Nicolas. — Pelletier. — Vauquelin et Fourcroy. — Allumettes chimiques..... 641

ACIDE PHOSPHORIQUE

Margraff. — Lavoisier.
Hydrates de l'acide phosphorique : Graham..... 641

ACIDE HYPOPHOSPHORIQUE

Sage. — Pelletier. — Thénard et Dulong..... 647

ACIDE PHOSPHOREUX

Sage. — Davy..... 648

ACIDE HYPOPHOSPHOREUX

Dulong..... 648

HYDROGÈNES PHOSPHORÉS

Gengemble. — Raymond. — Pearson. — Pelletier. — Dumas. — Graham. Le Verrier. — M. Paul Thénard..... 649

ARSENIC

Pline. — Aristote. — Théophraste. — Dioscoride. — Strabon. — Albert-le-Grand. — Schraeder. — Lemery. — Brandt. — Macquer. — Schéele. — Bergman.... 656

ACIDE ARSÉNIEUX

Ses propriétés toxicologiques sont connues depuis très longtemps..... 658

ACIDE ARSÉNIQUE

Schéele..... 659

HYDROGÈNE ARSÉNIÉ

Schéele. — Gay-Lussac et Thénard. — Gehlen. — Marsh..... 659

CHAPITRE V

CARBONE. — BORE. — SILICIUM

CARBONE

Diamant. — Son histoire dans l'antiquité. — Expériences sur sa combustion. — Détermination de sa nature. — Mines de Diamant. — Sa taille. — Diamants célèbres..... 660
Graphite. — Césalpin. — Schéele..... 677
Houille. — Histoire de son emploi comme combustible..... 679
Charbon de bois..... 680
Coke..... 680

OXYDE DE CARBONE

Lassone. — Priestley. — Cruikshank. — Clément et Désormes..... 681

Acide carbonique

BISULFURE DE CARBONE

Lampadius. — Clément et Désormes. — Berthollet. — Clusel. — Rapport de Berthollet, Thénard et Vauquelin sur le mémoire de Clusel..... 682

BORE

Lavoisier. — Gay-Lussac et Thénard. — Davy.
Borure d'aluminium. — Borure de Carbone..... 695

ACIDE BORIQUE

Homberg. — Hœfer et Maserani. — Laridel..... 703

SILICIUM

Davy. — Berzélius. — Ste-Clair Deville..... 707
Additions..... 710

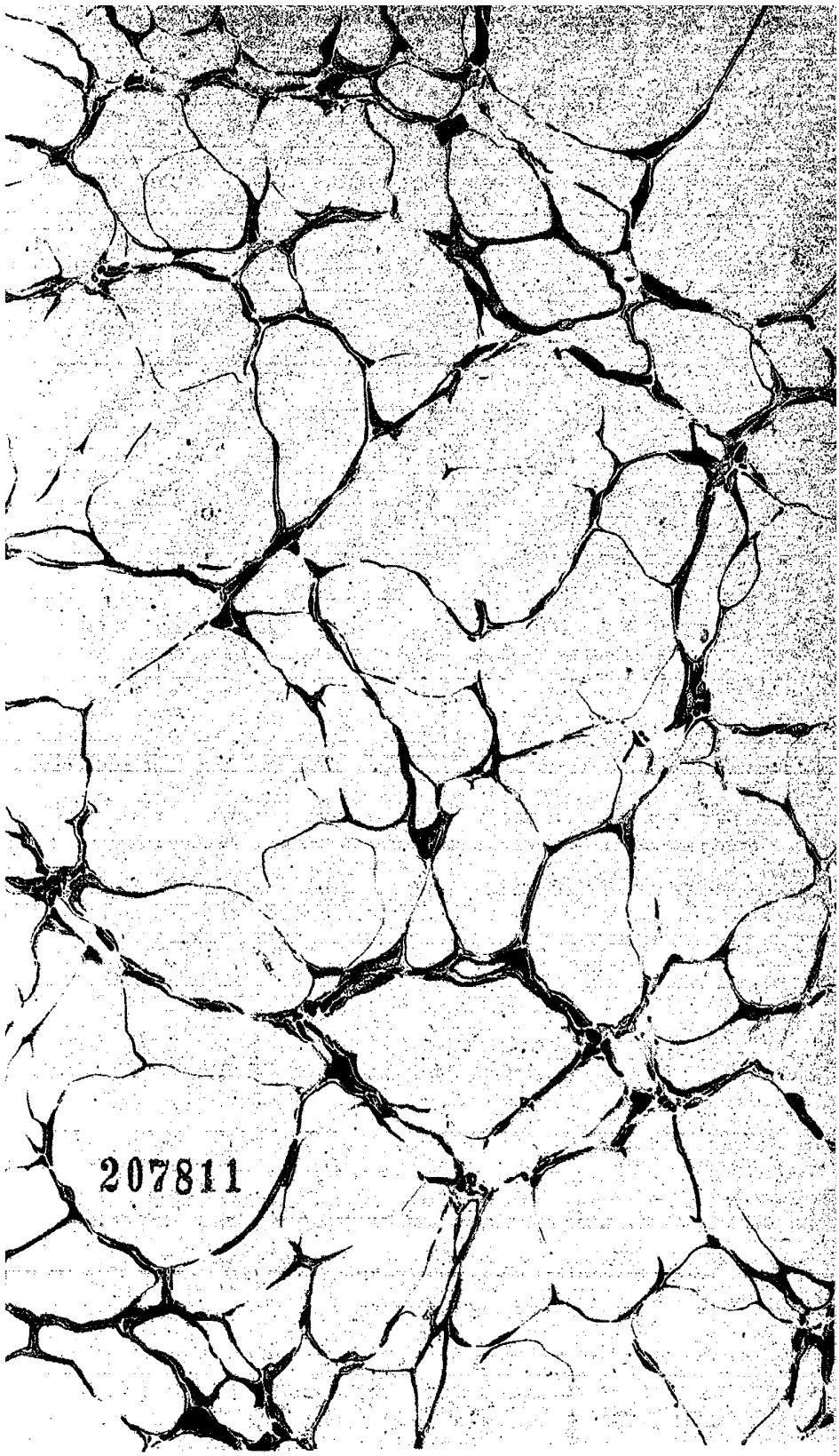
Laval. — Imp. et Stér. E. JAMIN, 41, rue de la Paix.

JAGNAUX, R

Histoire de la chimie

Tome 2

Paris 1891


207811

HISTOIRE

DE LA CHIMIE

SC-1930

DU MÊME AUTEUR

A LA MÊME LIBRAIRIE

ANALYSE CHIMIQUE DES SUBSTANCES COMMERCIALES, MINÉRALES ET ORGANIQUES. 1 vol. gr. in-8° d'environ 1.000 pages, avec figures dans le texte. . . . 20 fr.

AIDE-MÉMOIRE DU CHIMISTE. Chimie organique et chimie inorganique. — Documents chimiques, documents physiques, documents minéralogiques, documents mathématiques. 1 volume in-18 relié en maroquin contenant environ 1.000 pages, avec figures dans le texte . . . . . 15 fr.

TRAITÉ DE CHIMIE GÉNÉRALE, ANALYTIQUE ET APPLIQUÉE. 4 volumes grand in-8° formant 2.200 pages, avec 800 figures dans le texte. . . . . 48 fr.

TRAITÉ DE MINÉRALOGIE APPLIQUÉE AUX ARTS, A L'INDUSTRIE, AU COMMERCE ET A L'AGRICULTURE. 1 volume grand in-8° de 900 pages, avec 470 figures dans le texte. . . . . 20 fr.

ÉVREUX, IMPRIMERIE DE CHARLES HÉRISSEY

HISTOIRE

DE

LA CHIMIE

PAR

RAOUL JAGNAUX

INGÉNIEUR,

PROFESSEUR DE CHIMIE A LA MAISON D'ÉDUCATION DE LA LÉGION D'HONNEUR
DE SAINT-DENIS

SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE
Rue St-Dominique
PARIS
(7e)

« *La Chimie est une science française. Elle fut constituée par Lavoisier d'immortelle mémoire.* »

WURTZ.

TOME SECOND

1re PARTIE. — HISTOIRE DES MÉTAUX ET DE LEURS PRINCIPAUX COMPOSÉS

2e PARTIE. — HISTOIRE DE LA CHIMIE ORGANIQUE

PARIS

LIBRAIRIE POLYTECHNIQUE, BAUDRY ET Cie, ÉDITEURS

15, RUE DES SAINTS-PÈRES, 15

MÊME MAISON A LIÈGE, 7, RUE DES DOMINICAINS

1891

Tous droits réservés.

207811

PREMIÈRE PARTIE

HISTOIRE DES MÉTAUX

ET DE LEURS PRINCIPAUX COMPOSÉS

HISTOIRE DE LA CHIMIE

CHAPITRE PREMIER

CLASSIFICATION DES MÉTAUX. — LES SELS.

MÉTAUX.

GÉNÉRALITÉS. — Les corps simples ont été divisés en deux groupes : les *métalloïdes* et les *métaux*. Cette classification des éléments est due à Berzélius. Cependant il n'y a pas de ligne de démarcation nettement tranchée entre les métalloïdes et les méfaux.

« Quoique tout le monde sache, dit Berzélius, ce qu'on entend par un *métal*, il n'est pas si aisé d'en donner une définition générale bien nette. Les propriétés que nous regarderons ici comme caractéristiques pour les métaux sont : un éclat particulier, appelé l'éclat métallique, accompagné de l'opacité et de la propriété de conduire l'électricité et la chaleur. Beaucoup d'entre eux sont ductiles, comme l'or, l'argent, le cuivre, le fer, l'étain ; d'autres sont cassants et peuvent être réduits en poudre, comme le bismuth et l'antimoine.

« Les métalloïdes sont, en général, dépourvus d'éclat métallique et ne conduisent que mal ou presque pas l'électricité et la chaleur. Plusieurs d'entre eux sont transparents, et quelques-uns peuvent, dans certaines circonstances, acquérir beaucoup d'éclat ; mais alors ils sont opaques, comme, par exemple, le charbon et l'iode.

« Cependant, les distinctions établies entre ces deux classes de corps sont imparfaites : plusieurs d'entre eux peuvent être rangés aussi bien dans l'une que dans l'autre. »

Le seul caractère décisif qu'on puisse invoquer pour maintenir cette division des corps simples en deux groupes, c'est l'existence des familles naturelles établie par Dumas.

CLASSIFICATION DES MÉTAUX.

Les alchimistes avaient divisé les métaux en deux classes : les *métaux parfaits* et les *demi-métaux*, en se basant sur leur ductilité. Les métaux parfaits étaient l'or et l'argent ; les métaux imparfaits, le cuivre, le fer, le plomb, l'étain et le mercure.

« Une autre idée, moins raisonnable sans doute, dit Fourcroy, avait fait créer cette expression de demi-métaux : les alchimistes pensaient que tous les métaux n'étaient que des ébauches de l'or, regardé comme le plus parfait : que, par un travail souterrain de la nature, inimitable par l'art, ils pouvaient, en se perfectionnant et se mûrissant, devenir de l'or, et que tous n'étaient que des passages successifs d'un état moins parfait à un état de plus en plus parfait, jusqu'à l'aurification. Or, comme la ductilité est un des caractères les plus prononcés de l'or, et que les métaux proprement dits s'en rapprochent plus ou moins par ce caractère même, ceux qui n'en jouissaient point leur paraissaient être comme les premiers essais de la nature, comme des embryons ou des germes métalliques non encore développés : de là l'expression de demi-métaux, pour désigner les corps qui n'avaient encore éprouvé, pour ainsi dire, qu'une demi-métallisation. »

Les métaux connus des alchimistes étaient au nombre de sept ; chacun d'eux était consacré à un astre ou à une planète. « Les astrologues, dit Lemery, ont prétendu qu'il y avait une si grande affinité, et tant de correspondance entre les sept métaux et les sept planètes, que rien ne se passait dans les uns, que les autres n'y prissent part ; ils ont cru que cette correspondance se faisait par le moyen d'une infinité de petits corps qui partent de la planète et du métal, et ils supposent que ces corpuscules qui sortent de l'une et de l'autre, sont figurés de sorte qu'ils peuvent bien entrer dans les pores de la planète et du métal qui la représente, mais qu'ils ne pourraient pas s'introduire ailleurs, à cause de la figure des pores qui ne se trouve pas disposée à les recevoir ; ou bien s'ils s'introduisent dans quelque autre matière que dans les planètes ou dans le métal, ils n'y peuvent pas s'y arrêter ni s'y fixer pour servir à la nourriture de la chose ; car ils prétendent que le métal est nourri et perfectionné par l'influence qui lui vient de la planète, et que la planète reçoit fort précieusement ce qui sort du métal.

« Pour ces raisons, ils ont donné aux sept métaux le nom des sept planètes qui les gouvernent chacune en leur particulier, et ils ont appelé l'or *Soleil*, l'argent *Lune*, le fer *Mars*, le vif-argent *Mercure*, l'étain *Jupiter*, le cuivre *Vénus*, et le plomb *Saturne*.

« Ils ont voulu aussi que ces planètes eussent leurs jours choisis pour verser leurs influences sur notre hémisphère ; ainsi ils ont assuré que si l'on travaillait le lundi sur l'argent, le mardi sur le fer, et ainsi des autres, on réussirait bien mieux dans ce qu'on aurait dessein de faire. »

Cette classification légèrement modifiée subsista jusqu'à la fin du XVIIIe siècle. Voici, en effet, comment Macquer divise les métaux. « Celles d'entre les matières métalliques qui, lorsqu'elles sont frappées avec le marteau, ou fortement pressées, s'étendent, s'allongent et s'applatissent au lieu de se briser (propriété qui s'appelle *ductilité* ou *malléabilité*), et qui, outre cela, restent fixes au feu le plus long et le plus violent, sans éprouver aucune diminution de poids, ni aucune autre altération sensible, se nomment *métaux parfaits*. Ces métaux parfaits sont au nombre de trois ; savoir, l'*or*, l'*argent* et le *platine*.

« Les matières métalliques qui sont ductiles, et fixes au feu jusqu'à un certain point, mais qui se détruisent par son action avec le concours de l'air, c'est-à-dire qui se changent en une terre privée de toutes les propriétés caractéristiques des métaux, s'appellent *métaux imparfaits* ; on en connaît quatre de cette espèce, qui sont le *cuivre*, le *fer*, l'*étain* et le *plomb*.

« Celles des substances métalliques qui, de même que les métaux imparfaits, perdent leurs propriétés métalliques par l'action du feu, mais qui de plus manquent absolument de ductilité et de fixité, sont distingués des autres par le nom de *demi-métaux*. Il y en a cinq dans cette classe, qui sont le régule d'antimoine, le bismuth, le zinc, le régule de cobalt et le régule d'arsenic.

« Enfin le mercure, qui a bien toutes les propriétés générales des métaux, fait à lui seul une classe à part, parce qu'il tient des métaux parfaits par sa pureté et sa pesanteur, et des demi-métaux par sa volatilité. »

Classification de Fourcroy. — Fourcroy, dans son *Système des connaissances chimiques*, partage les métaux en cinq classes :

« Dans la première classe sont compris les métaux fragiles et acidifiables, ou qui sont susceptibles de prendre le caractère d'acides par la combinaison d'une plus ou moins grande proportion d'oxygène. Il y a quatre espèces dans cette classe ; savoir :

L'arsenic	Le molybdène
Le tungstène	Le chrome

« La seconde classe renferme les métaux fragiles comme les premiers, mais non acidifiables comme eux. Ceux-ci restent toujours à l'état d'oxydes, quelle que soit la quantité d'oxygène qu'ils contiennent. Cette classe contient huit espèces, savoir :

Le titane	Le manganèse
L'urane	Le bismuth
Le cobalt	L'antimoine
Le nickel	Le tellure

« A la troisième classe appartiennent des métaux simplement oxydables comme ceux de la seconde, mais qui en diffèrent par un commencement de ductilité. Deux métaux seulement composent cette troisième division, le mercure et le zinc : le premier, congelé ou solidifié à une température de 32 degrés au-dessous de zéro du thermomètre Réaumur, peut être aplati par la percussion.

« Les métaux de ces trois premières classes étaient autrefois nommés demi-métaux.

« Je place dans la quatrième classe les métaux bien ductiles, et différents, sous ce rapport, de ceux de la précédente, qui ne le sont que peu, mais facilement oxydables, et éloignés par là de ceux de la suivante. On compte dans cette classe quatre substances métalliques :

L'étain	Le fer
Le plomb	Le cuivre

« Ces quatre métaux formaient autrefois la série des *métaux imparfaits*.

« Enfin la cinquième classe comprend les métaux très ductiles, et si difficilement oxydables ou altérables, qu'on les désignait, il y a peu d'années encore, par l'expression de *métaux parfaits*, en y admettant l'ensemble le plus complet de toutes les propriétés métalliques. Les trois espèces qui forment cette classe sont :

L'argent	Le platine
L'or	

Classification de Thénard. — Thénard, dans son *Traité de Chimie* paru en 1813, adopta pour les métaux une classification artificielle basée sur leur affinité pour l'oxygène. Cette affinité peut se déterminer d'après trois caractères :

1° Par l'action de l'oxygène sur les métaux ;

2° Par l'action de la chaleur sur les oxydes ;

3° Par les aptitudes diverses des métaux à décomposer l'eau pour se transformer en oxydes.

Il rangea ainsi les métaux en six sections :

1re *Section.* — Métaux s'oxydant facilement, décomposant l'eau à la température ordinaire, et dont les oxydes sont indécomposables par la chaleur ; ce sont :

Potassium	Lithium	Strontium
Sodium	Baryum	Calcium

Ces métaux donnent des bases énergiques, connues sous le nom d'alcalis ou de terres alcalines.

2e *Section.* — Métaux n'absorbant l'oxygène qu'à une température très élevée, ne décomposant l'eau que vers 100°, et dont les oxydes sont indécomposables par la chaleur ; ce sont :

Magnésium	Aluminium	Manganèse	Métaux rares

3e *Section.* — Métaux n'absorbant l'oxygène qu'à une température élevée, décomposant l'eau au rouge, ou à la température ordinaire en présence des acides, et dont les oxydes sont indécomposables par la chaleur, mais réductibles par l'hydrogène, le charbon et l'oxyde de carbone ; ce sont :

Fer	Cadmium	Cobalt	Vanadium
Nickel	Chrome	Zinc	

4e *Section.* — Métaux ne décomposant pas l'eau à la température ordinaire en présence des acides, mais la décomposant au rouge ; comme ils ont une grande tendance à former des acides, ils décomposent l'eau en présence des bases énergiques ; ce sont :

Tungstène	Osmium	Titane	Niobium
Molybdène	Tantale	Etain	

5e *Section.* — Métaux décomposant la vapeur aqueuse à une température élevée, dont les oxydes sont irréductibles par la chaleur, mais réductibles en présence de l'hydrogène et du charbon ; ce sont :

Cuivre	Plomb	Bismuth

6e *Section.* — Métaux ne décomposant l'eau à aucune température, et dont les oxydes sont réductibles par la chaleur. Ces métaux, appelés *nobles*, sont :

Mercure	Rhodium	Palladium	Platine
Argent	Iridium	Ruthénium	Or

La classification de Thénard, imparfaite au point de vue théorique, a cependant l'avantage de réunir dans un même groupe les métaux d'après leurs propriétés les plus importantes pour les applications pratiques.

Classification de Berzélius. — Berzélius, développant la théorie électro-chimique de Davy, admit que les corps simples contenaient deux pôles où sont accumulées des quantités inégales d'électricité négative et positive. La combinaison résulte de l'union des corps par leurs pôles opposés. En admettant cette hypothèse, il était naturel de classer les éléments d'après leurs propriétés électro-chimiques. Il partagea donc les éléments en corps électro-positifs et en corps électro-négatifs.

« En établissant cette division, dit-il, il est bon d'ajouter que plusieurs corps simples, quoique doués de polarité électro-chimique, manifestent cette polarité à un si faible degré, qu'ils deviennent négatifs par rapport aux corps dont l'électricité positive est mieux déterminée, et positifs relativement à des corps dont les propriétés négatives sont plus prononcées, sans qu'on puisse décider dans quelle classe on doive les ranger. Par cette raison nous avons trouvé convenable, dans la classification des corps simples, de partir, non pas de leurs rapports électriques à l'état libre, mais des rapports électriques qu'ils montrent en combinaison avec le corps simple le plus électro négatif, l'*oxygène*. Nous rangerons donc dans la classe des corps *électro-positifs* tous les corps simples qui forment avec l'oxygène une combinaison électro-positive bien prononcée, dussent-ils d'ailleurs avec plus d'oxygène produire des combinaisons électro-négatives ; et de même nous compterons au nombre des corps *électro-négatifs*, les corps simples qui ne produisent aucune combinaison électro-positive avec l'oxygène, ou qui ne donnent que des combinaisons qu'on pourrait regarder aussi bien comme négatives que positives.

« Il s'en suit que notre division est principalement fondée sur les rapports élec-

triques des combinaisons oxygénées. Ces rapports coïncident en général avec ceux des corps simples, mais non sans quelques exceptions.

« Nous allons maintenant nommer les corps simples dans l'ordre dans lequel ils se suivent, d'après le principe qui vient d'être exposé ; nous commencerons par le corps le plus électro-négatif, l'oxygène, pour finir au potassium. Dans cette série l'hydrogène forme la limite qui sépare les corps électro-négatifs des corps électro-positifs :

— E Oxygène	Or
Soufre	Osmium
Sélénium	Iridium
Azote	Platine
Fluor	Rhodium
Chlore	Palladium
Brome	Mercure
Iode	Argent
Phosphore	Cuivre
Arsenic	Bismuth
Chrome	Etain
Vanadium	Plomb
Molybdène	Cadmium
Tungstène	Cobalt
Bore	Nickel
Carbone	Fer
Antimoine	Zinc
Tellure	Manganèse
Tantale	Urane
Titane	Cérium
Silicium	Thorium
Hydrogène	Zirconium
	Aluminium
	Didyme
	Lanthane
	Yttrium
	Glucium
	Magnésium
	Calcium
	Strontium
	Baryum
	Lithium
	Sodium
	+ E Potassium

Classification d'Ampère. — Ampère essaya, en 1816, de ranger les corps en tenant compte de l'ensemble de leurs propriétés.

Il divisa les éléments en trois classes.

1° Les *gazolytes*, dont le caractère distinctif est de former des combinaison gazeuses sous la pression normale ;

2° Les *leucolytes* (de λευκος, blanc), qui ne sont pas susceptibles de donner des gaz permanents, fusibles au-dessous de 25° du pyromètre de Wedgwood et ne donnant en se dissolvant dans les acides sans couleur que des dissolutions incolores.

3° Les *chroïcolytes* (χρωϊκος, coloré), qui ne donnent pas non plus de combinaisons gazeuses, et fondent au-dessus de 25 degrés du pyromètre de Wedgwood; leurs sels sont généralement colorés.

Chacune de ces classes est divisée en cinq familles.

Les *gazolytes* forment les familles suivantes :

1° *Borides.* — Corps qui forment avec le fluor des gaz permanents acides : Bore et silicium.

2° *Anthracides.* — Corps qui se combinent avec un des éléments de l'air, lorsqu'on les y expose à une température suffisante, et qui forment avec l'autre des gaz permanents : Carbone et hydrogène.

3° *Thionides.* — Corps susceptibles de s'unir aux deux corps simples du genre précédent, et de former avec eux des composés gazeux ou très volatils : Soufre, azote, oxygène.

4° *Chlorides.* — Corps inaltérable à l'air, à quelque température qu'on les y expose, formant avec l'hydrogène des composés acides, gazeux ou très volatils : Chlore, fluor, iode.

5° *Arsénides.* — Corps qui s'oxydent à l'air quand on les y expose à une température suffisante, qui forment avec l'oxygène des composés solides et des gaz permanents avec l'hydrogène : Arsenic, phosphore, tellure.

Les *leucolytes* forment les familles suivantes :

1° *Cassitérides.* — Corps dont les combinaisons avec l'oxygène sont décomposés par le carbone, et ne peuvent l'être par l'iode : Etain, antimoine, zinc.

2° *Argyrides.* — Corps dont les combinaisons avec l'oxygène sont décomposés par l'iode et par l'hydrogène : Argent, bismuth, mercure, plomb.

3° *Téphralides* (de τέφρα, cendre, et de ἅγς, sel). — Corps dont les combinaisons avec l'oxygène sont décomposés par l'iode et non par l'hydrogène : Sodium et potassium.

4° *Calcides.* — Corps dont les combinaisons avec l'oxygène ne sont décomposées ni par le carbone, ni par l'iode; mais qui le sont par le chlore : Calcium, baryum, strontium, magnésium.

5° *Zirconides.* — Corps dont les combinaisons avec l'oxygène ne sont décomposés ni par le chlore, ni par l'iode, ni par le carbone : Zirconium, glucynium, yttrium, aluminium.

Les *chroïcolytes* forment les classes suivantes :

1° *Cérides.* — Corps dont les protoxydes forment avec les acides incolores des dissolutions sans couleur, et les oxydes supérieurs des dissolutions colorées ; dont les peroxydes donnent du chlore avec l'acide chlorhydrique liquide : Cérium, manganèse.

2° *Sidérides.* — Corps dont les combinaisons avec l'oxygène se dissolvent dans

les acides à l'état de pureté, et ne forment avec eux que des dissolutions colorées, pourvu qu'elles soient assez concentrées ; dont les peroxydes ne présentent point les propriétés des acides : Fer, cuivre, nickel, cobalt, urane.

3° *Chrysides.*— Seuls métaux inaltérables à l'air, à quelque température qu'on les y expose : Or, platine, palladium, iridium, rhodium.

4° *Titanides.* — Corps infusibles, dont les combinaisons avec l'oxygène ne se dissolvent point à l'état de pureté dans les acides, et ne forment point avec les alcalis purs des composés qu'on puisse regarder comme de véritables sels : Titane, osmium.

5° *Chromides.* — Corps infusibles à la température où le fer se liquéfie, acidifiables par l'oxygène : Chrome, tungstène, molybdène, colombium.

On peut reprocher à la classification d'Ampère que les caractères distinctifs qu'il a invoqués pour la fonder : volatilité, fusibilité, coloration des dissolutions salines, sont purement d'ordre physique ; en outre, les caractères d'ordre chimique d'après lesquels il a subdivisé les corps de la deuxième famille : action respective du carbone, de l'hydrogène, de l'iode et du chlore sur les oxydes, n'ont qu'une importance secondaire. Cette classification n'a jamais obtenu l'assentiment des chimistes.

Classification de Guibourt. — En 1822, Guibourt apporta quelques modifications à la classification d'Ampère ; mais ces changements ne portaient que sur le groupement des espèces dans certains genres. Guibourt fit de l'oxygène et de l'azote un genre à part sous le nom d'*ærides*. Voici, du reste, la classification de Guibourt.

I. — Gazolytes.

	1° *Borides.*		4° *Thionides.*
Bore	Silicium.	Fluor.	Soufre.
	2° *Anthracides.*	Chlore.	Sélénium.
Carbone.	Hydrogène.	Iode.	Tellure.
	3° *Œrides.*		5° *Arsénides.*
Azote.	Oxygène.	Phosphore.	Arsenic.

II. — Leucolytes.

	6° *Cassitérides.*		9° *Calcides.*
Antimoine.	Zinc.	Baryum.	Calcium.
Étain.	Cadmium.	Strontium.	Magnésium.
	7° *Argyrides.*		10° *Zirconides.*
Bismuth.	Argent.	Yttrium.	Aluminium.
Mercure.	Plomb.	Zirconium.	Glucinium.
	8° *Téphralides.*	Thorium.	
Sodium.	Potassium.		
Lithium.			

III. — Chroïcolytes.

11° *Cérides.*

Manganèse. Cérium.

12° *Sidérides.*

Cuivre. Fer.
Nickel. Uranium.
Cobalt.

13° *Chrysides.*

Rhodium. Platine.
Iridium. Palladium.
Or.

14° *Chromides.*

Tantale. Tungstène.
Molybdène. Titane.
Chrome.

15° *Osmium.*

Classification de Dumas. — Dumas, dans son *Traité de chimie* paru en 1828, a divisé les métalloïdes en cinq familles naturelles, d'après leurs combinaisons avec l'hydrogène, le chlore et l'oxygène.

Voici comment il résume les principes qui l'ont guidé :

« 1° La classification des corps non métalliques est fondée sur les caractères des composés qu'ils forment avec l'hydrogène, sur le rapport en volume des deux éléments qui se combinent et sur leur mode de condensation.

« 2° La classification naturelle des métaux et en général des corps qui ne s'unissent pas à l'hydrogène, doit être fondée sur les caractères des combinaisons qu'ils forment avec le chlore, et, autant que possible, sur le rapport des deux éléments qui se combinent et sur leur mode de condensation. »

Le tableau suivant donne les familles naturelles des métalloïdes.

1re famille.	Hydrogène.
2e famille.	Fluor, chlore, brome, iode.
3e famille.	Sélenium, soufre, oxygène.
4e famille.	Phosphore, arsenic, azote.
5e famille.	Bore, silicium, carbone.

A l'égard des métaux, Dumas se montra très réservé et ne donna aucune classification.

Classification de Despretz. — Dans son *Traité de Chimie* publié en 1830, Despretz classa les corps simples par familles, réunissant ensemble ceux qui ont le plus de ressemblance. Les caractères sur lesquels s'est appuyé Despretz sont différents de ceux qui avaient guidé Ampère; ils sont plus chimiques. Voici la classification de Despretz.

Oxygène. Hydrogène.

I. — Chloroïdes.

Chlore, brome, fluor, iode. — Combinaisons acides avec l'hydrogène et avec l'oxygène. Pas d'union directe avec l'oxygène.

II. — Sulfuroïdes.

Soufre, sélénium, tellure. — Acides avec l'hydrogène, moins puissants que les précédents. Acides avec l'oxygène. Union directe avec l'oxygène.

III. — Carbonoïdes.

Carbone, bore, silicium. — Combinaisons hydrogénées neutres. Acides oxygénés faits directement.

IV. — Azotoïdes.

Azote, phosphore, arsenic. — Combinaisons hydrogénées alcalines. Combinaisons oxygénées acides.

V. — Chromoïdes.

Chrome, tungstène, molybdène, tantale, titane. — 1° Acides oxygénés saturant les bases et formant des sels stables cristallisables ;

2° Combinaisons avec l'hydrogène difficiles à opérer;

3° Alcalinité faible dans les combinaisons oxygénées non acides.

Les corps de cette famille ont, par la puissance de leurs acides, de l'analogie avec les corps des familles précédentes, et se rapprochent, par leurs propriétés physiques, des corps des familles suivantes, c'est-à-dire des métaux.

VI. — Stannoïdes.

Etain, antimoine, osmium. — 1° Oxydation facile par la calcination à l'air ;

2° Combinaisons oxygénées sans propriétés acides ni alcalines bien puissantes;

3° Réduction des oxydes à la température rouge par le charbon ;

4° Combinaisons stables avec le chlore.

VII. — Auroïdes.

Or, iridium. — 1° Combinaisons oxygénées n'ayant ni l'acidité, ni l'alcalinité à un degré marqué;

2° Oxydes et chlorures décomposés par la chaleur seule;

3° Métaux non altérés par les acides;

4° Pas de sels binaires avec les acides;

5° Métaux attaqués et dissous par le chlore;

6° Chlorures doubles, cristallisables avec les métaux alcalins.

VIII. — Platinoïdes.

Platine, rhodium. — 1° Oxydes réduits immédiatement par la chaleur, et doués d'une puissance alcaline peu marquée ;

2° Point de sels cristallisables avec les acides à l'état binaire;

Les oxydes de ces métaux se combinent cependant avec les acides. Ainsi l'on connaît les sulfates et les azotates de platine et de rhodium. Par cette propriété, ils sont complètement distingués de la famille précédente ;

3° Chlorures doubles, permanents et cristallisables par le concours des métaux alcalins.

IX. — Argyroïdes.

Argent, mercure, palladium. — Cette famille diffère complètement des deux

précédentes, les trois métaux qui la composent étant dissous par l'acide azotique.

1° Sels stables et bien déterminés.

2° Oxydation directe ;

3° Oxydes réduits à une température peu élevée dans des tubes de verre ;

4° Dissolutions précipitées par l'acide sulfhydrique.

Comme la température à laquelle a lieu la réduction des oxydes de cette famille, diffère peu de celle où leur oxydation s'opère, il en résulte que cette oxydation exige des soins particuliers; tandis que les métaux de la famille suivante sont oxydés très aisément.

X. — Cuproïdes.

Cuivre, plomb, cadmium, bismuth. — 1° Métaux oxydés directement par le contact de l'air ;

2° Oxydes irréductibles par la chaleur seule, mais réduits facilement dans des tubes de verre, par le charbon ou l'hydrogène ;

3° Métaux ne dégageant pas d'hydrogène par l'eau et l'acide sulfurique à la température ordinaire ;

4° Sels stables et cristallisables ;

5° Sels en dissolution précipités par l'acide sulfhydrique ;

6° Métaux précipités de leurs dissolutions par le zinc.

XI. — Ferroïdes.

Fer, cobalt, nickel, zinc. — 1° Métaux oxydés directement ;

2° Oxydes irréductibles par la chaleur seule, réduits par le charbon ou l'hydrogène, mais beaucoup plus difficilement que ceux de la famille précédente ;

3° Métaux dégageant de l'hydrogène avec l'acide sulfurique étendu ;

4° Sels stables et cristallisables ;

5° Sels minéraux en dissolution et rendus légèrement acides, non troublés par l'hydrogène sulfuré ;

6° Métaux non précipités de leurs dissolutions par le zinc. Ils précipitent les cuproïdes, les argyroïdes, les stannoïdes, les auroïdes et les platinoïdes.

1er genre. — Métaux magnétiques.

Fer, cobalt, nickel.

2e genre. — Métaux non magnétiques.

Zinc.

Métaux non classés.

Manganèse, uranium, cérium.

XII. — Aluminoïdes.

Aluminium, glucinium, yttrium, zirconium. — 1° Oxydes insolubles, irréductibles par le charbon et par le gaz hydrogène, oxydes et chlorures réductibles par les potassoïdes et par la pile ;

2° Les sels solubles de ces oxydes rougissent, en général, la teinture de tournesol. Ils sont précipités par la chaux, la potasse, la soude et l'ammoniaque ;

3° Leurs sels ont beaucoup moins de stabilité que ceux de baryte et de potasse. Ainsi leurs chlorures hydratés et leurs sulfates sont décomposés par la chaleur seule.

Ces derniers ne retiennent pas de soufre dans leur réduction.

1er genre. — Oxydes n'absorbant pas l'acide carbonique de l'air.

Aluminium.

2e genre. — Oxydes absorbant l'acide carbonique de l'air.

Glucinium, yttrium, zirconium.

XIII. — Baroïdes.

Magnésium, calcium, strontium, barium. — 1° Oxydes incolores, ramenant instantanément au bleu la teinture de tournesol rougi par un acide ; non réduits par le charbon et l'hydrogène, mais dégageant abondamment de l'oxygène par le chlore ;

2° Sels stables, parfaitement neutres, cristallisables ;

3° Carbonates neutres, insolubles ;

4° Sulfates permanents à la chaleur rouge.

1er genre. — Oxydes insolubles, cristallisables ; non précipités par l'ammoniaque :

Magnésium.

2e genre. — Oxydes insolubles, cristallisables ; non précipités par l'ammoniaque :

Calcium, strontium, barium.

XIV. — Potassoïdes.

Lithium, sodium, potassium. — 1° Métaux décomposant l'eau à la température ordinaire, avec dégagement d'hydrogène ;

2° Oxydes solubles, neutralisant parfaitement les acides, précipitant tous les oxydes précédents ;

3° Oxydes dégageant de l'oxygène par le chlore et l'iode ;

4° Sels stables, cristallisables ; sulfates, carbonates solubles, et en général tous les sels, à peu d'exceptions près.

Classification de Hœfer. — En 1841, Hœfer proposa une classification des corps simples en familles naturelles, fondée sur les analogies de leurs propriétés chimiques et de leur isomorphisme.

Voici cette classification :

1° *Oxacés.*

Oxygène.	Sélénium.
Soufre.	Tellure.

2° *Chloracés.*

Chlore.	Fluor.
Brome.	Cyanogène.
Iode.	

3° *Carbacés.*

Carbone.	Titane.
Bore.	Tantale.
Silicium.	Azote.
	Hydrogène.

4° *Phosphacés.*

Phosphore.	Antimoine.
	Arsenic.

5° *Kaliacés.*

Potassium. Lithium.
Sodium. Ammonium.

6° *Baryacés.*

Baryum. Magnésium.
Strontium. Plomb.
Calcium.

7° *Aluminacés.*

Aluminium. Zirconum.
Glucinium. Cérium.
Thorium. Lanthane.

8° *Ferracés.*

Fer. Zinc.
Manganèse. Cadmium.
Chrome. Cuivre.
Cobalt.
Nickel.

9° *Hydrargyracés.*

Mercure. Bismuth.

10° *Stannacés.*

Etain. Uranium.
Molybdène. Vanadium.
Tungstène.

11° *Auracés.*

Or. Rhodium.
Platine. Iridium.
Palladium. Osmium.

Classification de Baudrimont. — En 1844, Baudrimont rangea les corps simples en séries. Il groupa les espèces suivant l'ensemble de leurs propriétés. Il a trouvé que les corps qui peuvent se substituer les uns aux autres dans les combinaisons sans en faire varier le type numérique, sont aussi ceux qui présentent le plus d'analogie ; il a désigné ces corps sous le nom d'*isodynamiques.*

Les corps que l'on doit réunir ensemble étant ceux qui peuvent être introduits dans un système moléculaire déterminé, sans le faire changer de type, se reconnaissent à ce qu'ils font partie de divers composés de même formule, et à ce qu'ils occupent la même place dans ces formules, quel que soit d'ailleurs le système que l'on adopte.

Le tableau suivant résume la classification de Baudrimont.

1° *Hydroïdes.*

Hydrogène. Carbone.

2° *Oxoïdes.*

Oxygène. Sélénium.
Soufre. Tellure.

3° *Chloroïdes.*

Chlore. Cyanogène.
Brome. Fluor.
Iode.

4° *Azotoïdes.*

Azote. Antimoine.
Phosphore. Bismuth.
Arsenic.

5° *Boroïdes.*

Borides. *Aluminides* ou *glucides.*

Bore. Aluminium.
Silicium. Glucinium.
Zirconium.
Thorium.

6° *Chromoïdes.*

Chromides. *Molybdides.*
Chrome. Molybdène.
Vanadium. Tungstène.

7° *Sidéroïdes.*

Ferrides. *Cérides.*
Fer. Cérium.
Manganèse. Lanthane.
Uranium. Yttrium.
Tantale.

8° *Cuproïdes.*

Cobalt. Cuivre.
Nickel.

9° *Zincoïdes.*

Magnésium. Cadmium.
Zinc.

11° *Calcoïdes.*

Calcium. Baryum.
Strontium. Plomb.

11° *Natroïdes.*		13° *Platinoïdes.*	
Kalides.	*Natrides*	*Platinides.*	*Osmides.*
Potassium.	Sodium.	Palladium.	Rhodium.
Lithium.		Platine.	Iridium.
Ammonium.			Osmium.
12° *Argyroïdes.*		14° *Stannoïdes.*	
Argyride.	*Chrysides.*	Etain.	Titane.
Argent.	Or.		
	Mercure.		

Classification de M. Frémy. — Cette classification est fondée non seulement sur les caractères physiques et chimiques des métaux, mais encore sur les analogies de propriétés présentées par leurs combinaisons avec l'oxygène, le soufre, le chlore, etc. Les métaux sont ainsi rangés en treize familles, qui sont :

1° *Famille du potassium.*		8° *Famille du zinc.*	
Potassium	1	Zinc	1
Sodium	1	Cadmium	10
Lithium	2	9° *Famille du tantale.*	
2° *Famille du calcium.*		Tantale	
Calcium	1	Niobium	
Baryum	1	Ilménium	
Strontium	1	10° *Famille du tungstène.*	
3° Magnésium		Tungstène	1
4° *Famille de l'aluminium.*		Molybdène	2
Aluminium	1	Vanadium	3
Glucinium	3	11° *Famille de l'étain.*	
Zirconium	7	Etain	1
5° *Famille du thorium.*		Titane	4
Thorium		Antimoine	7
Yttrium		Bismuth	10
Erbium		Plomb	10
Terbium		12° *Famille du cuivre.*	
Cérium		Cuivre	1
Lanthane		Mercure	2
Didyme		Argent	4
6° *Famille du fer.*		13° *Famille du platine.*	
Fer	1	Platine	1
Chrôme	2	Iridium	2
Manganèse	3	Ruthénium	2
Cobalt	5	Rhodium	4
Nickel	7	Or	6
7° Uranium		Palladium	7
		Osmium	10

M. Frémy donne, au sujet de sa classification, les explications suivantes :

Famille du potassium. — La famille du potassium est caractérisée par les analogies bien connues que présentent entre eux les trois métaux alcalins.

Famille du calcium. — La famille du calcium comprend aussi trois métaux qu'il est impossible de séparer les uns des autres.

Magnésium. — Le magnésium pourrait, sans doute, être placé en dernier dans la famille du calcium ou dans celle de l'aluminium, mais le magnésium s'éloigne du calcium par les caractères suivants : la magnésie est insoluble dans l'eau ; elle ne forme pas de peroxyde ; son sulfure est immédiatement décomposable par l'eau.

Les propriétés suivantes établissent aussi une différence entre la magnésie et l'alumine : la magnésie n'a pas la même formule que l'alumine ; elle n'est pas, comme elle, soluble dans les alcalis et ne fonctionne pas comme acide métallique.

Famille de l'aluminium. — L'aluminium et le glucinium présentent entre eux des analogies assez importantes ; quant au zirconium, il pourrait être placé à côté du magnésium.

Famille du thorium. — Les métaux qui composent cette famille ne nous paraissent pas assez étudiés, pour que leurs différences soient indiquées par des chiffres.

Famille du fer. — Les trois premiers métaux qui entrent dans cette famille offrent entre eux des analogies qui ne sont contestées par personne ; elles sont fondées surtout sur les séries d'oxydation, sur les propriétés des métaux et les caractères des sels.

Quant au cobalt et au nickel qui, sous plusieurs rapports, s'éloignent des métaux précédents, ils s'en rapprochent, cependant, par la solubilité des protoxydes dans l'ammoniaque, par la formule des oxydes et par l'action des principaux réactifs sur les composés salins.

Uranium. — Les caractères des oxydes d'uranium, et surtout le rôle si curieux de l'oxyde d'uranyle dans les composés salins, nous paraissent justifier l'isolement dans lequel se trouve ce métal.

Famille du zinc. — On est dans l'habitude de réunir le zinc et le cadmium ; on voit que nous avons admis ce rapprochement, mais en séparant autant que possible ces deux métaux par des chiffres différents.

En effet, l'oxyde de zinc prend à la fois des propriétés électro-positives et des propriétés électro-négatives, tandis que l'oxyde de cadmium ne fonctionne que comme substance basique.

Les réactifs tendent aussi à séparer les sels de zinc des sels de cadmium.

Famille du tantale. — Les métaux qui composent cette famille n'ont pas été assez étudiés pour que leurs différences soient indiquées par des chiffres.

Famille du tungstène. — Les séries d'oxydation, les caractères des oxydes et des composés salins justifient entièrement les analogies constatées par les chiffres qui rapprochent ces trois métaux.

Famille de l'étain. — Les cinq métaux qui entrent dans cette famille sont tous caractérisés par les propriétés suivantes : leur premier degré de combinaison est une base ; leur second est un acide métallique. Tous les protoxydes de cette série, sauf l'oxyde de bismuth, sont à la fois électro-positifs et électro-négatifs ;

à l'exception des sels de plomb, les sels formés par les quatre autres métaux sont décomposés par l'eau.

L'acide sulfhydrique et les autres réactifs agissent de la même manière sur les sels formés par les cinq métaux qui entrent dans cette famille. Les analogies que nous venons de rapporter paraissent donc justifier entièrement l'existence de cette famille ; du reste, les chiffres qui varient de 1 à 10 prouvent que nous avons tenu compte des différences qui existent entre le bismuth, le plomb et les premiers métaux de la famille. Dans les classifications chimiques, on place souvent l'antimoine à côté de l'arsenic, se fondant sur les grandes analogies qu'offrent entre eux les composés oxygénés de l'arsenic.

Famille du cuivre. — Les trois métaux qui entrent dans cette famille forment des oxydes qui ont même formule et qui présentent les plus grands rapports dans leurs propriétés chimiques.

Les sous-oxydes sont peu stables, les oxydes sont des bases assez énergiques et qui ne fonctionnent pas comme acides. Les principaux réactifs agissent de la même manière sur les sels de cuivre, de mercure et d'argent.

Famille du platine. — Les six métaux que l'on trouve associés au platine présentent, dans l'ensemble de leurs propriétés physiques et chimiques, dans les caractères de leurs chlorures, simples ou doubles, dans leurs combinaisons ammoniacales, des analogies incontestables qui justifient leur réunion en une seule famille.

Cependant, ces métaux portent des chiffres qui varient de 1 à 10, parce qu'il existe entre eux des différences qu'on ne peut méconnaître.

Ainsi, l'osmium dans un grand état de division s'oxyde à l'air à la température ordinaire ; sa série d'oxydation, qui rappelle celle d'un métalloïde, l'éloigne de l'or et du platine.

L'eau régale dissout quelques-uns de ces métaux et n'attaque pas les autres. Le palladium se dissout dans les acides ordinaires.

Ces métaux ont donc, pour l'oxygène et le chlore, des affinités très variables, mais leurs composés binaires ou salins permettent de les réunir dans une même famille.

Classification fondée sur l'atomicité. — L'hydrogène et le chlore étant considérés comme des éléments monoatomiques, les divers corps simples ont été classés au rang des éléments diatomiques, triatomiques et tétratomiques, selon qu'ils exigent deux, trois, quatre atomes d'hydrogène ou de chlore pour former des composés saturés. La notion de tétratomicité du carbone a été développée par M. Kékulé ; elle a permis de rendre compte d'un grand nombre de faits en chimie organique, aussi les partisans de l'atomicité ont-ils cherché à étendre leurs théories à la chimie minérale. « Pour les corps simples comme pour les corps composés, dit Wurtz, l'atomicité est le principal moyen de classification. Les familles naturelles des métalloïdes que M. Dumas a établies, sont des groupes de corps simples d'égale atomicité... On peut établir de tels groupes parmi les métaux, et ces rapprochements sont bien plus fondés que les relations artificielles qu'établit entre les métaux le degré de leur affinité pour l'oxygène. »

La classification suivante, donnée par M. Naquet, ne comprend pas l'étain, le

titane, le thorium, l'antimoine, le bismuth, l'uranium, le vanadium, le niobium et le tantale, parce que ces corps doivent être rangés, d'après lui, parmi les métalloïdes.

1re classe. — *Métaux monoatomiques.*

Argent	Potassium
Lithium	Rubidium
Sodium	Césium

2e classe. — *Métaux diatomiques.*

Calcium	Strontium
Baryum	Magnésium
Cérium	Zinc
Lanthane	Cadmium
Didyme	Cuivre
Yttrium	Mercure
Erbium.	

3e classe. — *Métaux triatomiques.*

Or	Indium
Thallium	

4e classe. — *Métaux tétratomiques.*

Aluminium	Cobalt
Glucinium	Nickel
Manganèse	Plomb
Fer	Platine
Chrome	Palladium

5e classe. — *Métaux pentatomiques.*

Aucun métal connu n'appartient à cette classe.

6e classe. — *Métaux hexatomiques.*

Molybdène	Osmium
Tungstène	Rhodium
Iridium	Ruthénium

On ne peut, malgré l'autorité de Wurtz et de M. Naquet, approuver une classification qui sépare, les uns des autres, des métaux dont les propriétés offrent les plus grandes analogies, pour les placer à côté de métaux dont les propriétés sont fort différentes ; pour ne citer qu'un exemple, l'argent est rangé dans cette classification à côté du potassium, du sodium, etc., c'est-à-dire des métaux alcalins ; or, il est évident que les propriétés de l'argent n'ont rien de commun avec celles de ces métaux.

M. Berthelot, dans sa *Synthèse chimique*, après avoir combattu l'ensemble de la théorie atomique, dit qu'il n'en « reste plus qu'un roman ingénieux et subtil. » Nous renvoyons le lecteur au chapitre de l'ouvrage de ce savant chimiste ayant pour titre : *Théorie atomique et symboles chimiques.*

M. Mendeléeff est également un adversaire déclaré de la doctrine de l'atomicité. Dans le passage suivant de son Mémoire, le savant chimiste russe a combattu vivement cette théorie, et, jusqu'à présent, sa critique est restée sans réponse :

« 1° La pierre angulaire de cette hypothèse, c'est la division de toutes les combinaisons chimiques en combinaisons atomiques et en combinaisons moléculaires ; mais l'hypothèse ne touche que les combinaisons du premier genre ; les combinaisons moléculaires ne sont pas prises en considération ni généralisées. La division susdite, division qui règne depuis longtemps, est dépourvue de toute solidité ; elle est si artificielle et si arbitraire, que le chlorhydrate d'ammoniaque et le perchlorure de phosphore sont considérés par quelques personnes comme des combinaisons moléculaires.

« En réalité, il n'y a pas un seul caractère qui limite nettement les catégories de combinaisons mentionnées plus haut. Qu'elles contiennent des molécules entières, indépendantes, les unes à côté des autres, qu'elles soient incapables de se transformer en vapeurs, qu'il n'y ait qu'une faible modification dans les réactions chimiques, lorsque la combinaison a eu lieu, ce sont là des caractères insuffisants, sinon

$$PtCl^4 = PtCl^2 + Cl^2 \qquad KClO^4, \text{ etc.}$$

pourraient être considérées comme des combinaisons moléculaires. Mais, s'il est impossible d'établir aucune limite entre les combinaisons moléculaires et les combinaisons atomiques, la possibilité de fixer la valeur ou l'atomicité des éléments en se basant surtout sur les combinaisons avec l'hydrogène et avec le chlore s'évanouit. $PtCl^4$ n'est pas une combinaison limite, car $PtCl^4$ peut se combiner encore avec $2HCl + 6H^2O$ ou avec $8H^2O$, et d'autres molécules peuvent être substitués à ces dernières. La formule de l'acide hydrofluosilicique, SiH^2F^6, qui se reproduit pour beaucoup d'éléments, indique, si l'on veut, l'hexatomicité du silicium, tandis que cet élément, comparé à l'hydrogène et au chlore, est tétratomique. Pour prouver que cette forme de combinaison n'est pas déterminée par la présence et par les propriétés particulières du fluor, il suffit de mentionner PtH^2Cl^6, et les sels correspondants, ainsi que les cyanures doubles.

« 2° Pour apprécier l'atomicité des éléments, on part des combinaisons avec l'hydrogène, bien que des soixante-trois éléments connus jusqu'à présent, dix-sept tout au plus aient été combinés avec lui ; en outre, il ne donne qu'une combinaison avec un atome d'un élément, tandis que d'autres éléments, et même le chlore, peuvent fournir plusieurs combinaisons. Par conséquent, il est au moins peu pratique de juger des combinaisons d'un élément avec d'autres éléments, d'après ses combinaisons avec l'hydrogène. Le carbone ne donne avec H qu'une combinaison CH^4 et ne fournit pas CH^2, bien qu'il donne avec O, CO^2 aussi bien que CO. L'existence des molécules $SnCl^2$ et $SnCl^4$, $HgCl^2$, PCl^3 et PCl^5 a toujours embarrassé les partisans de l'hypothèse de l'atomicité des éléments, précisément parce qu'on était parti des combinaisons avec l'hydrogène, et que l'hydrogène ne fournit qu'une forme de combinaison.

« 3° Tous les éléments, sauf le fluor, peuvent être combinés avec l'oxygène ; cependant, l'hypothèse de l'atomicité ne fournit aucune loi relative au nombre d'atomes d'oxygène, parce que, d'après cette hypothèse, l'oxygène peut entrer à titre d'élément biatomique dans toute molécule fermée. Un corps donné RM

peut recevoir un nombre indéfini d'atomes d'oxygène; il se forme alors ce que l'hypothèse en question nomme une *chaîne*.

$$R-O-O-O^n-M.$$

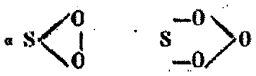
« Le meilleur exemple que l'on cite est le rapprochement suivant :

$$KCl,$$
$$K-O-Cl,$$
$$K-O-O-O-Cl,$$
$$\text{et } K-O-O-O-O-Cl.$$

« Dans d'autres cas, cette hypothèse est regardée comme inadmissible ; ainsi il n'y a pas de chaîne dans CO^2. L'instabilité des combinaisons caténiformes de l'oxygène ne peut pas, du reste, servir de caractère distinctif, car CO^2, H^2O, Cl^2O, sont tout aussi décomposables les uns que les autres, bien qu'à des températures différentes ; PtO^2 est encore plus facilement décomposable que $KClO^3$, malgré la différence admise relativement au mode de fixation des atomes. En outre, on ne conçoit pas pourquoi $KClO$ est plus instable que $KClO^3$, ni pourquoi la chaîne la plus longue, $KClO^4$, est plus stable que les chaînes les plus courtes....

« 4° Les partisans les plus logiques de la susdite hypothèse sont ceux qui voient dans l'atomicité une propriété fondamentale ou *invariable* des atomes ; généralement, ils soutiennent, en outre, qu'il ne peut exister d'affinité libre dans la molécule. Ils regardent le carbone comme un élément toujours trétratomique, l'azote comme un élément toujours triatomique, etc. Cependant, il a bien fallu se rendre à l'évidence des faits.

« Aussi, aujourd'hui, la plupart des partisans de l'atomicité considèrent-ils cette propriété comme *variable*. A vrai dire, admettre que l'atomicité d'un élément est variable, c'est presque renoncer à l'hypothèse susdite ; cette hypothèse n'est plus que celle du nombre d'équivalents dans un atome ; l'atomicité varie, comme l'équivalent d'un élément, d'après la loi des proportions multiples. Si l'atomicité est une propriété variable, si l'on admet que, dans la plupart des cas, une partie des unités d'affinité est latente, il faut renoncer à déterminer la grandeur de l'atomicité. Le soufre était déjà depuis longtemps considéré comme un élément biatomique, et cette biatomicité était déduite des combinaisons SH^2, SHK, SK^2, SCl^2 ; SO^2 et SO^3 étaient donc déclarés des combinaisons en forme de chaîne.

« 

« Mais, de cette façon, l'analogie bien connue et nettement prononcée entre S_2O^2 et CO^2, dans lesquels on admettait une structure différente, restait inexpliquée. En outre, les analogues du soufre, Te et Mo donnent $TeCl^4$; on avait découvert aussi la combinaison $S(C^2H^5)I^3$, de sorte qu'on regardait le soufre comme étant aussi trétratomique ; ajoutez que l'existence de WCl^6 et de SO^3 fait

réputer le soufre comme étant hexatomique. Le chlore peut donc, en conséquence, être estimé heptatomique. Qu'est-ce donc qui nous garantit que l'hydrogène et l'oxygène, eux aussi, ne sont pas polyatomiques ? Le premier coup a été donné à cette doctrine, lorsque l'on a admis l'atomicité variable, les affinités libres, l'atomicité latente ; les principes fondamentaux sur lesquels repose l'hypothèse étaient, dès lors, battus en brèche.

« 5° Après avoir perdu, par l'adoption de l'atomicité variable, la valeur d'un système rigoureusement scientifique et s'être transformée en expression schématique de la notion des équivalents, l'hypothèse susdite pouvait conserver sa place dans la science comme moyen de représenter les formes de combinaison, à condition de ne pas comprendre la *jonction* des atomes élémentaires dans la molécule par des parties de leur affinité. Cette partie de l'hypothèse sur l'atomicité ne peut être mise en harmonie avec les conceptions beaucoup plus certaines que nous avons sur la structure de la matière et sur les lois de l'attraction ; il faut donc la rejeter absolument. On doit se représenter les atomes dans la molécule comme étant dans un certain état d'équilibre instable de réactions réciproques ; le système tout entier est maintenu par des forces qui appartiennent à chaque partie isolée, car on ne peut se figurer que deux parties d'un tout soient uniquement sous l'influence d'une troisième partie, sans exercer d'influence réciproque, notamment si tout ce que nous savons de ces deux parties annonce qu'elles exercent une action chimique nette et constante. Si l'on admet que, dans CH^4, les 4H ne sont retenus que par un atome de carbone, cette conception n'a rien, pour ainsi dire, d'invraisemblable en soi ; mais si un H est remplacé par Cl, il est difficile d'admettre que les quatre atomes (H^3Cl) ne sont retenus que par le carbone, que le pouvoir d'attraction réciproque de Cl et de H reste sans influence pendant les cours de la réaction, ou après la réaction. Cette conception n'est pas admissible, ne fut-ce que parce que Cl est près de trois fois aussi lourd que le carbone. Si le terme de « jonction » ne devait être qu'une expression conditionnelle de la distribution des éléments dans l'espace, s'il signifiait que, dans l'exemple susdit, Cl occupe la même position que H, c'est-à-dire qu'il remplit les mêmes conditions vis à vis du carbone et des autres éléments, ce ne serait là qu'une répétition de ce qui a déjà été exprimé lors de la découverte de la métalepsie...

« ... J'ajouterai que l'hypothèse de l'atomicité a été provoquée par l'étude des combinaisons organiques du carbone auxquelles elle s'applique aisément ; la légitimité de cette application résulte des deux considérations suivantes :

« 1° *Le carbone retient un nombre égal d'équivalents d'hydrogène et d'oxygène*, et fournit à la limite les combinaisons CH^4, CO^4, CCl^4. Il en est autrement des éléments des autres groupes.

« Les éléments du groupe de l'azote et du phosphore donnent RH^3 et R^2O^5, c'est-à-dire qu'ils sont triatomiques par rapport à l'hydrogène, pentatomiques par rapport à l'oxygène ; les éléments du groupe du soufre sont biatomiques par rapport à l'hydrogène, hexatomiques par rapport à l'oxygène, etc.

2° Le carbone ne donne pas, que l'on sache, de ces combinaisons dites moléculaires, comme beaucoup d'autres éléments en produisent. La combinaison de

ÉCOLE CHIMIQUE DE PARIS Rue St-Dominique

l'acide hydrique avec l'eau C^2HO^4, $2H^2O$, appartient au type des hydrates, parce qu'elle correspond à la combinaison limite C^2H^6, dans laquelle tous les H sont représentés par (HO) ; $C^2(OH^6) = C^2H^2O^4$, $2H^2O$; en écrivant à part l'eau de cristallisation, nous voulons seulement exprimer ce fait connu qu'un atome de carbone, dans une combinaison, ne retient pas solidement plus d'un résidu d'eau. L'incapacité du carbone à former des combinaisons moléculaires ressort particulièrement quand on le compare avec le silicium, analogue par ses autres propriétés, et fournissant comme le carbone, les combinaisons limite SiH^4, SiO^2, $SiCl^4$...

« Le carbone, par ses propriétés principales, se distingue donc nettement des autres éléments ; c'est pourquoi nombre de conclusions complètement exactes quand elles s'appliquent aux combinaisons du carbone, ne se vérifient pas quand on veut les appliquer à d'autres éléments. On en a une preuve dans les conceptions sur l'atomicité constante, lesquelles, confirmées par l'étude des combinaisons organiques, ne s'appliquent pas aux combinaisons d'autres éléments. Si, de la doctrine relative à la structure chimique des combinaisons et fondées sur l'atomicité des éléments, on exclut ce qui est en contradiction avec la théorie mécanique de la structure des corps et les idées dont on n'a eu la confirmation qu'en ce qui concerne spécialement le carbone, il reste ce qu'ont déjà fourni les théories sur la substitution et sur les limites des combinaisons chimiques. L'hypothèse de l'atomicité me paraît débile, ne fût-ce que parce qu'elle n'a conduit à aucune loi générale et ne s'est pas assuré de bases solides. »

Classification de de Chancourtois. — M. de Chancourtois, en 1862, a groupé les corps simples suivant l'ordre croissant de leurs poids atomiques, sur une hélice de 45°, à laquelle il a donné le nom de *vis tellurique*, et dont le pas est égal à l'équivalent de l'oxygène, celui de l'hydrogène étant pris pour unité.

Il a mis ainsi, le premier, en lumière le fait développé plus tard par MM. Mendéléeff et Lothar Meyer, que la série de ces nombres est périodique et que les propriétés physiques ou chimiques sont sensiblement des fonctions de cette période.

« Des études géologiques poursuivies dans la voie que M. Elie de Beaumont a définitivement ouverte par sa note sur les émanations volcaniques et métallifères, m'ont conduit, dit M. de Chancourtois, pour l'achèvement d'un mémoire de lithologie en cours de rédaction, à un classement naturel des corps simples ou radicaux par un système graphiquement *héliçoïdal*, reposant sur l'emploi de nombres que j'appelle *nombres caractéristiques* ou *caractères numériques*.

« Mes nombres déduits immédiatement de la mesure des équivalents ou des autres capacités physiques ou chimiques des corps, sont principalement les nombres proportionnels donnés par les traités de chimie, avec la réduction à moitié pour l'hydrogène, l'azote, le fluor, le chlore, le brome, l'iode, le phosphore, l'arsenic, le lithium, le potassium, le sodium et l'argent, c'est-à-dire que je divise les équivalents de ces corps par 2 dans la série où l'oxygène est représenté par 100, ou que je multiplie au contraire par 2 les équivalents des autres corps dans la série établie avec celui de l'hydrogène pris pour unité.

« Je trace sur un cylindre à base circulaire une hélice coupant les génératrices à 45°, j'adopte la spire comme unité de longueur, et je porte sur l'hélice, à par-

tir d'une origine fixe, des longueurs mesurées par les différents nombres caractéristiques pris dans la série où l'unité est le nombre de l'oxygène. Les extrémités de ces longueurs marquent sur le cylindre des points que j'appelle également *points caractéristiques* ou *caractères géométriques* et que je distingue par les notations usitées pour les différents corps. On aura évidemment les mêmes points en prenant comme unité de longueur le $^1/_{16}$ de la spire et en portant des longueurs mesurées par les nombres de la série où l'unité caractérise l'hydrogène.

« L'ensemble des points ainsi déterminés constitue le tableau graphique de ma classification, que l'on exécutera facilement sur un plan en supposant la surface du cylindre développée, et à l'aide duquel j'énonce ainsi la proposition fondamentale de mon système : *Les rapports des propriétés des corps sont manifestés par des rapports simples de position de leurs points caractéristiques.* Par exemple, l'oxygène, le soufre, le sélénium, le tellure, le bismuth, s'alignent sensiblement sur une génératrice, tandis que le magnésium, le calcium, le fer, le strontium, l'urane, le baryum s'alignent sur une génératrice opposée ; à côté de la première figurent, d'une part, l'hydrogène et le zinc, d'autre part le brome et l'iode, le cuivre et le plomb ; à côté de la deuxième s'alignent le lithium, le sodium, le potassium et le maganèse, etc., etc.

« Les rapports simples de position sur un cylindre se définissent naturellement à l'aide des hélices dont les génératrices n'offrent qu'un cas particulier : d'où, comme complément de mon premier énoncé : Chacune des hélices menées par deux points caractéristiques et passant par plusieurs autres points ou seulement à proximité met en évidence des rapports de propriétés d'un certain genre ; les analogies ou les oppositions se manifestent par certains ordres numériques de succession comme la séquence immédiate ou les alternances à diverses périodes » (De Chancourtois, *La vis tellurique*).

Cette classification en spirale, malgré ses imperfections et ses obscurités, contient en germe le principe de la loi périodique.

Classification de M. Mendéléeff. — M. Mendéléeff a montré que les propriétés des corps simples (métaux et métalloïdes) sont fonctions des poids atomiques, et de plus que cette fonction est périodique.

Si, en effet, on écrit sur une ligne continue les éléments suivant l'ordre croissant de leurs poids atomiques, on remarque que les propriétés se modifient d'un terme à l'autre, et que deux corps situés sur cette ligne à côté l'un de l'autre ne peuvent pas, en général, être réunis dans un groupe naturel ; mais en continuant, on trouve périodiquement, après des intervalles déterminés, une série de corps qui reproduisent les caractères de ceux qui précèdent.

Prenons, par exemple, les quatorze éléments dont les poids atomiques sont les plus légers, après celui de l'hydrogène, et disposons-les en deux séries horizontales, suivant la progression croissante de leurs poids atomiques :

$Li = 7$	$Gl = 9{,}4$	$Bo = 11$	$C = 12$	$Az = 14$	$O = 16$	$Fl = 19$
$Na = 23$	$Mg = 24$	$Al = 27{,}3$	$Si = 28$	$Ph = 31$	$S = 32$	$Cl = 35{,}5$

Les propriétés physiques et chimiques de ces deux groupes de corps simples éprouvent des modifications graduelles à mesure que les poids atomiques s'élèvent.

Ainsi les densités croissent régulièrement pour atteindre un maximum qui est situé vers le milieu des séries, puis diminuent ensuite. Les volumes atomiques, qui sont les quotients des poids atomiques par les densités, suivent naturellement une progression inverse de celle des densités, et décroissent régulièrement pour atteindre un minimum situé vers le milieu des séries.

La volatilité et la fusibilité vont en diminuant du premier terme jusque vers le milieu des séries, puis augmentent ensuite à partir de ce terme.

Ainsi, prenons la série commençant par le sodium, nous aurons pour les densités et les volumes atomiques les nombres suivants :

	Na	*Mg*	*Al*	*Si*	*Ph*	S	*Cl*
Densités.	0,97	1,75	2,67	2,49	1,84	2,06	1,38
Volumes atomatiques.	24	14	10	11	16	16	27

On voit la densité augmenter du sodium jusqu'au silicium, tandis que la fusibilité et la volatilité diminuent du premier au quatrième terme, puis augmentent de nouveau à partir de ce terme :

	Na	*Mg*	*Al*	*Si*	*Ph*	S	*Cl*
Fusibilité.	95,6	420°	700°	1200°	44°	133°	*gazeux*
Volatilité.	au rouge	1000°	pas sensiblement volatil.	très difficilement vol.	290°	447°	*id.*

Les propriétés chimiques suivent une variation également périodique. On constate d'un terme à l'autre des différences dans les propriétés chimiques fondamentales, différences qui se traduisent par la forme des combinaisons.

M. Mendéléeff a surtout étudié celles dans les quelles entrent l'hydrogène, le chlore et l'oxygène.

Dans les deux groupes précédents, les trois premiers termes ne forment pas de combinaisons avec l'hydrogène ; tandis que les quatre derniers forment des composés hydrogénés, dans lesquels le nombre des atomes d'hydrogène va en décroissant régulièrement de quatre à un.

Les quatre premiers termes de ces deux groupes s'unissent au chlore, et leur capacité de combinaisons pour cet élément s'accroît régulièrement.

Le tableau suivant indique cette double variation :

Li Cl	*Gl* Cl^2	*Bo* Cl^3	*C* Cl^4	*C* H^4	*Az* H^3	OH^2	*Fl H*
Na Cl	*Mg* Cl^2	*Al* Cl^3	*Si* Cl^4	*Si* H^4	*Ph* H^3	SH^2	*Cl H*

La puissance de combinaison de ces éléments pour l'oxygène va en augmentant dans les deux groupes, du premier terme au dernier :

Li^2O	Gl^2O^2	Bo^2O^3	C^2O^4	Az^2O^5	»	»
Na^2O	Mg^2O^2	Al^2O^3	Si^2O^4	Ph^2O^5	S^2O^6	Cl^2O

En outre, dans chacune de ces deux séries, les deux premiers termes sont des oxydes basiques puissants, le troisième terme est un acide faible (acide borique), ou une base indifférente (alumine) ; les derniers termes sont des acides énergiques.

Ces quatorze éléments constituent donc deux séries offrant le même ordre de variation dans les propriétés chimiques et dans les propriétés physiques.

De plus, ces variations se produisent de la même façon dans les deux séries, de telle sorte que le premier terme de l'une correspond au premier terme de l'autre (*Li* à *Na*), le second au second (*Gl* à *Mg*), et ainsi de suite. Ces séries ont été appelées par M. Mendéléeff des périodes, l'une commençant au lithium, et l'autre au sodium.

M. Mendéléeff a rangé ensuite tous les éléments en séries présentant le même changement périodique, et a formulé la loi suivante :

« Les propriétés des corps simples, la constitution de leurs combinaisons, ainsi que les propriétés de ces dernières, sont des fonctions périodiques des poids atomiques des éléments. »

Après le chlore, qui est placé à la fin de la deuxième période, viennent le potassium et le calcium ayant pour poids atomique :

$$K = 39 \qquad Ca = 40$$

Jusqu'au seizième terme, les poids atomiques des éléments qui forment cette troisième série ne diffèrent au maximum que de trois ou quatre unités, et l'élément, dont le poids atomique est le plus voisin de celui du calcium, est le titane qui a 48 pour poids atomique ; M. Mendéléeff a supposé alors qu'entre ces deux éléments, il devait exister un élément inconnu jusqu'à présent, et dont le poids atomique doit être voisin de 44.

La troisième série est ainsi constituée :

K	*Ca*	?	*Ti*	*Vn*	*Cr*	*Mn*
39	40	44	48	51	52,4	54,8

La densité de ces éléments va en croissant du premier terme au dernier.

Les deux premiers termes donnent des combinaisons oxygénées qui sont des bases énergiques ; les derniers, outre les acides salifiables, donnent avec l'oxygène des acides énergiques. Le degré de saturation pour le chlore va d'abord en croissant, puis décroît ensuite, comme dans les deux premières séries :

KCl	*CaCl²*	?	*TCl⁴*	*VnCl⁴*	*CrCl³*	*MnCl²*

A la suite du manganèse, dans cette série, M. Mendéléeff a ajouté le fer, le cobalt et le nickel, parce que leurs poids atomiques sont très rapprochés, et que leurs propriétés sont analogues. Cette série est donc :

K	*Ca*	?	*Ti*	*Vn*	*Cr*	*Mn*	*Fe*	*Co*	N
39	40	44	48	51,2	52,4	54,8	55,9	58,6	58,6

Cette série porte le nom de *grande période*, tandis que la précédente est appelée *petite période*.

M. Mendéléeff, en partant de ces principes, a rangé tous les éléments dans le tableau suivant, dans lequel les éléments inconnus et qu'il reste à découvrir correspondent aux points d'interrogation. Les corps simples sont rangés d'après la progression croissante de leurs poids atomiques, et sont disposés en deux séries, les unes horizontales les autres verticales.

Les séries horizontales comprennent les éléments voisins par leurs poids atomiques, et dont les propriétés se modifient régulièrement et graduellement de façon à parcourir la période.

Les séries verticales renferment les éléments qui se rapprochent pour l'analogie de leurs propriétés et qui peuvent, par conséquent, être groupés dans une même famille.

Classification de Mendéléeff.

1re série	H = 1									
Période typique 2e série.	Poids atomiques.	L	Gl	Bo	C	Az	O	Fl			
	Densités.	0,59	2,1	2,68	3,3	»	»	»			
Petite période 3e série.	Poids atomiques.	Na	Mg	AL	Si	Ph	S	Cl			
	Densités.	0,97	1,74	2,49	2,56	2,3	2,04	1,38			
Grande période 4e série.	Poids atomiques.	K	Ca	?	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
	Densités.	0,86	1,57	»	»	5,5	6,8	8	7,8	8,5	8,8
Petite période 5e série.	Poids atomiques.	Cu	Zn	Ga	?	As	Se	Br			
	Densités.	8,8	7,15	5,96	»	5,67	4,6	2,97			
Grande période 6e série.	Poids atomiques.	Rb	Si	Y	Zr	Nb	Mo	?	Ru	Rh	Pd
	Densités.	1,52	2,50	»	4,15	6,27	8,6	»	11,3	12,1	11,5
Petite période 7e série.	Poids atomiques.	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I			
	Densités.	10,5	8,65	7,42	7,29	6,77	6,25	4,95			
Grande période 8e série.	Poids atomiques.	Cs	Ba	Ce	La	?	Di	?			
	Densités.	132,15	136,8 3,75	137	139	142	147	148			
Petite période 9e série.	Poids atomiques.	?	?	?	?	?	?	?			
	Densités.										
Grande période 10e série.	Poids atomiques.	?	?	Er	?	Ta	W	?	Os	Ir	Pt
	Densités.	»	»	170,6		182	184		198	196,7	196,7
		»	»	»		10,8	19,13		21,4	21,15	21,15
Petite période 11e série.	Poids atomiques.	Au	Hy	Tl	Pb	Bi					
	Densités.	19,3	13,59	11,86	11,83	9,82	?	?			
Grande période 12e série.	Poids atomiques.	?	?	?	Th 233,9	?	U 240	?	?	?	?
	Densités.				7,7		18,3				

Certainement cette classification présente quelques imperfections; ainsi le chrome, le manganèse, le fer, le cobalt et le nickel, qui ont beaucoup d'analogies, sont placés dans une série horizontale, au lieu de former une famille naturelle; le tellure n'est pas à sa place, il devrait être rangé horizontalement après l'iode, si son poids atomique est bien 128, mais alors il ne serait plus dans la même famille que le sélénium, et cette disposition séparerait l'iode du brome, etc.

Cependant, cette classification offre ceci de remarquable, c'est qu'elle a permis à M. Mendéléeff de décrire approximativement plusieurs des éléments inconnus qui relient entre eux les différents corps simples de ces séries périodiques.

Le savant chimiste russe avait supposé l'existence de deux éléments placés entre le zinc et l'arsenic; il nomma le premier de ces corps *ekaluminium*, et annonça qu'il avait 68 environ pour poids atomique, et 5,9 pour densité, qu'il formerait un oxyde dont la formule serait EK^2O^3, soluble dans les acides et les alcalis, qu'il donnerait avec les sulfates alcalins des sels doubles constitués comme l'alun, que son oxyde serait réductible par le charbon, que le métal serait fixe et fusible à basse température.

Peu de temps après, la découverte du *gallium* par M. Lecoq de Boisbaudran confirma les prévisions de M. Mendéléeff. En effet, le gallium a pour poids atomique 69,9, sa densité est égale à 5,96, il forme un oxyde Ga^2O^3, réductible par le charbon, soluble dans les acides et dans les alcalis, donnant un alun: il est fixe et fond à 29°.

Le *scandium*, récemment découvert, est une nouvelle confirmation des prévisions indiquées par la loi périodique. Ce nouveau métal vient remplir la lacune qui existe dans la 3e série verticale, entre l'aluminium et le gallium. D'après les travaux de Nilson et de Clèves, il est identique à l'élément hypothétique décrit à l'avance par M. Mendéléeff.

La loi périodique de Mendéléeff est donc très probablement l'indice de l'existence d'une loi plus générale que nous ne connaissons pas encore.

Il faut rappeler que M. Lothar Meyer a donné certains développements à l'idée de M. Mendéléeff, et qu'il a essayé de représenter par une courbe la variation des poids atomiques des éléments. Pour obtenir cette courbe, il prit sur la ligne des abscisses, à partir du zéro, des longueurs proportionnelles aux poids atomiques des éléments, en suivant l'ordre indiqué dans le tableau de M. Mendéléeff; aux points ainsi déterminés, il éleva des ordonnées proportionnelles au volume atomique de l'élément correspondant, et joignit ensuite par une courbe continue les extrémités de toutes les ordonnées. Cette courbe s'infléchit à partir du *lithium*, où elle atteint un premier maximum, jusqu'au *bore* où se trouve un premier minimum; elle se relève ensuite de façon à atteindre un second maximum qui correspond au *sodium*, puis s'infléchit de nouveau pour s'élever encore et atteindre un troisième maximum au *potassium*, et ainsi de suite.

D'après la construction même de la courbe, ce sont les métaux légers qui occupent les maxima, et les métaux lourds les minima; en effet, la longueur des ordonnées a été déterminée en divisant les poids atomiques des éléments par leurs densités.

La ductilité, la fusibilité, la volatilité des éléments varient périodiquement avec les poids atomiques. Les métaux légers qui occupent les sommets de la courbe ou ceux qui, étant situés immédiatement après, se trouvent sur la branche descendante, sont ductiles.

Les métaux lourds des IV, V et VIe groupes occupant les minima, situés près des minima, ou occupant les branches ascendantes, sont partiellement ductiles. La ductilité décroît à mesure qu'on descend l'une des branches de la courbe, atteint un minimum, et croît ensuite pour atteindre un maximum situé vers le point d'inflexion. Les variations de la ductilité parcourent donc deux périodes, tandis que la densité n'en parcourt qu'une.

Il faut remarquer que deux métaux, ayant des volumes atomiques sensiblement égaux, peuvent posséder des propriétés très différentes, suivant qu'ils sont placés sur une branche ascendante ou sur une branche descendante.

La fusibilité, la volatilité, les coefficients de dilatation, la conductibilité calorifique et électrique, varient également périodiquement.

LES SELS

Le mot sel vient de ἅλς, qui signifie grain de sel. Cette dénomination fut étendue par les anciens à ceux des corps qui possédaient, comme le sel marin, les deux qualités dominantes de celui-ci : la saveur et la solubilité. Ainsi, Aristote appelle sel le résidu cristallin qui se dépose par le refroidissement des lessives de cendres concentrées. Dioscoride et Pline comptent au nombre des sels l'alcali fixe.

Cette idée sur la nature des sels se poursuivit dans le moyen-âge ; ainsi, d'après certaine similitude de propriété, on rapprocha les uns des autres le sel marin, le sel de roche, le sel de nitre, le sel ammoniac, le sel végétal. Les vitriols étaient rangés dans une classe à part ; par une singulière contradiction, Basile Valentin leur refusait le nom de sels, quoiqu'ils possédassent à un haut degré les caractères essentiels des sels, c'est-à-dire la saveur et la solubilité.

Mais, pendant fort longtemps, la notion de sel a conservé quelque chose d'obscur et de mal défini. Les anciens chimistes entendaient par sels tout autre chose que ce qu'on désigne ainsi maintenant, car les caractères qu'ils attribuent aux sels étaient beaucoup trop généraux pour qu'il n'entrât pas dans la classe des sels une infinité de substances n'ayant aucun rapport avec eux ; beaucoup de corps, en effet, sont sapides et solubles dans l'eau, sans cependant être des sels pour cela. « Le nom de sel, dit encore Macquer, synonyme avec celui de substance ou de matière saline, lorsqu'on le prend dans sa plus grande généralité, est, de toutes les dénominations générales de chimie, celle qui peut s'appliquer au plus grand nombre de substances. En effet, le nombre des différents corps qui ont ce que les chimistes nomment le caractère salin, ou qui possèdent les principales propriétés salines, est si grand, qu'il s'en faut même encore beau-

coup qu'ils soient tous connus. Les propriétés essentielles de toute matière qu'on doit regarder comme saline, sont d'affecter le sens du goût ou d'avoir de la saveur, d'être dissoluble dans l'eau et d'avoir toutes les autres qualités principales, comme la pesanteur, la fixité, la solidité, moyennes entre celles de l'eau et celles de la terre pure. »

Bernard Palissy, dans son *Traité des sels divers*, énumère les principales substances qu'il considérait comme sels :

« *Théorique.* — Et comment? tu dis des sels comme s'il y en avait de plusieurs sortes.

« *Pratique.* — Je te dis qu'il y en a un si grand nombre qu'il est impossible à nul homme de les pouvoir nommer ; et te dis davantage qu'il n'y a nulle chose en ce monde qu'il n'y ait du sel, soit en l'homme, la bête, les arbres, plantes ou autres espèces de végétatifs, voire même ès métaux ; et dis encore plus, que nulles choses végétatives ne pourraient végéter sans l'action du sel, qui est ès semences ; qui plus est, si le sel était ôté du corps de l'homme, il tomberait en poudre en moins d'un clin d'œil. Si le sel était séparé des pierres qui sont ès bâtiments, elles tomberaient soudain en poudre. Si le sel était extrait des poutres, solives et chevrons, le tout tomberait en poudre. Autant en dis-je du fer, de l'acier, de l'or et de l'argent, et de tous métaux. Qui me demanderait combien il y a de diverses espèces de sels, je répondrais qu'il y en a autant que de diverses espèces de saveurs et de senteurs.

« *Théorique.* — Si tu veux que je croye ce que tu dis, nommes-en donc quelques-uns.

« *Pratique.* — La couperose est un sel, le nitre est un sel, le vitriol est un sel, l'alun est sel, le borax est sel, le sucre est sel, le sublimé, le salpêtre, le sel gemme, le salicor, le tartre, le sel ammoniac, tout cela sont sels divers. Si je les voulais nommer tous, je n'aurais jamais fait. Le sel que les alchimistes appellent salis alkali, est extrait d'une herbe qui croît ès marais salants des îles de Saintonge. Le sel de tartare n'est autre chose que le sel des raisins, qui donne goût et saveur au vin, et empêche la putréfaction d'iceluy, partant je dis encore que la saveur de toutes choses est par le sel, lequel même a causé la végétation, perfection, maturité, et la totale bonté de la chose alimentaire. »

Cette énumération est parfaitement raisonnable, car toutes les substances indiquées par Palissy, sauf le sucre, sont, en effet, des sels.

Bécher donnait indistinctement le nom de sels à tous les corps du règne minéral. Pour lui, le sel représente ce qu'il y a de fixe, d'incombustible, et, en quelque sorte, de minéral dans les corps : « *Per salem*, dit-il, *intelligo omnem terram, lutum, limum, saxum, lapidem, silicem, calcem, arenam, glaream.* »

Stahl ne donna du mot sel que des définitions confuses et contradictoires. D'un côté, il regarde comme analogues les acides, les sels, les alcalis, les terres, et semble confondre, comme Bécher, sous le nom de sels toutes les combinaisons chimiques. Mais, d'un autre côté, il sait que les sels neutres, tels que le sel marin, renferment un acide et une base ; il admet aussi que les solutions métalliques renferment un métal uni aux acides, idée qui fut adoptée plus tard par Rouelle et qui se propagea jusqu'à Lavoisier. Mais l'analogie qu'il admettait entre

les acides, les sels et les alcalis, le poussait à penser que les uns peuvent se transformer dans les autres,et le conduisit à cette idée bizarre que les sels marquent en quelque sorte le passage des alcalis aux acides, et que tous ces corps renferment les mêmes principes fondamentaux, un acide universel, une partie terreuse et de l'eau. Pour Stahl, l'acide sulfurique est la plus pure et la plus simple des matières salines. « Il semble, dit Macquer, qu'on peut inférer de ses écrits et de toute sa doctrine : premièrement, qu'il regarde l'acide vitriolique comme la seule substance essentiellement saline par elle-même, comme un principe salin unique, qui, par l'union plus ou moins intime qu'il contracte avec différentes autres substances non salines, est capable de former le nombre innombrable des autres matières salines moins simples que nous offre la nature et l'art ; et en second lieu, que ce principe salin est un principe secondaire, uniquement composé de l'union intime des principes primitifs aqueux et terreux. »

Dumas explique, ainsi qu'il suit, pourquoi aux yeux de Stahl et des anciens chimistes l'acide sulfurique était le vrai type des sels : « Ils regardaient les sels comme formés d'eau et de terre, et comme devant par conséquent offrir des propriétés intermédiaires entre celles de ces deux sortes de corps. Or ils trouvaient dans l'acide sulfurique une densité plus grande que celle de l'eau et moindre que celle des terres. L'élévation de son point d'ébullition leur faisait penser que, tout en devant à l'eau qu'il contenait la propriété de se réduire en vapeur, l'influence de la terre nuisait à sa volatilité et rendait nécessaire l'emploi d'une bien plus haute température. Si dans certaines circonstances, que nous savons aujourd'hui être un état convenable d'hydratation, l'acide sulfurique peut cristalliser à une température supérieure à celle de la glace fondante, c'était, suivant eux, un effet de la terre qui tendait à se solidifier. Enfin, d'un autre côté, ils remarquaient, comme autant de preuves de sa ressemblance avec l'eau, que cet acide était limpide et incolore comme elle, que comme elle il se présentait ordinairement à l'état liquide, etc. »

Les sels étaient divisés en trois classes : les sels acides, les sels alcalins et les sels moyens. Parmi les sels acides se trouvaient l'acide sulfurique, l'acide benzoïque et beaucoup d'autres ; les sels alcalins comprenaient les bases, et la classe des sels moyens renfermaient les sels neutres. Ce qui contribua à maintenir une certaine confusion dans les esprits sur la notion du mot sel, c'est le caractère acide de quelques-uns, le caractère alcalin de quelques autres : des premiers, on rapprocha les acides, des seconds les alcalis.

Senac, l'introducteur en France des théories de Stahl, donne dans son *Nouveau traité de chimie* publié en 1723, les définitions suivantes de ces différents genres de sels :

« Par le sel acide on entend ordinairement un sel qui fait effervescence avec le sel alcali ; mais comme il y a des acides qui bouillonnent avec des acides, on ne peut pas le caractériser par cette effet. Les couleurs qu'il donne à certaines liqueurs ne sont pas non plus des effets qui lui soient particuliers. Il y a des alcalis qui donnent au sirop violat la couleur rouge de même que l'acide ; il faut donc chercher d'autres marques qui fassent connaître ce sel. Voici ce qu'on peut dire là-dessus :

« 1° En général l'alcali et l'acide peuvent être distingués par ces marques dont nous venons de parler : et si elles ne sont pas toujours constantes, on n'a qu'à mêler les acides dont on doute avec divers alcalis, et on connaîtra bientôt s'ils sont véritablement acides.

« 2° Par un sel acide nous entendons un sel qui est de la nature de l'esprit de sel, de l'esprit de nitre, ou de l'esprit de vitriol. On n'a qu'à comparer ces sels avec celui qu'on examine, l'on pourra bientôt se déterminer.

« On dit ordinairement que le sel acide est un assemblage de parties raides, oblongues, pointues par les deux bouts. Mais sur quel fondement avance-t-on cela ? Le voici. Le sel acide dissout les corps les plus solides. Ses parties, dit-on, doivent donc être raides. L'acide pique la langue sans la râcler comme le sel âcre. Ses parties sont donc aigues et piquantes. L'acide pénètre toujours les corps avec facilité ; il faut donc que les deux bouts soient pointus dans les parties de ce sel : on a raisonné de même sur la formation de ce sel. Quelques parties d'eau, a-t-on dit, collées les unes aux autres avec la terre et le feu, formaient les parties acides. On a arrangé diversement les parties aqueuses et les parties terreuses, pour mettre dans chaque partie deux pyramides qui se touchent par leur base : mais tout cela est sans preuve. Pour moi je ne donne aux parties acides que la figure que le microscope nous découvre, c'est-à-dire, de petites pointes.

« Par le sel alcali on entend un sel qui fait effervescence avec les acides, et qui se joint à eux. Le nom d'alkali vient d'une plante qu'on nomme Kali, de laquelle on tire un sel dont on fait le verre.

« Voici ce qu'ont dit sur la forme des parties de ce sel la plupart des philosophes modernes.

« L'alcali ou le sel âcre a une saveur brûlante et corrosive ; il faut donc que ses parties soient fort disposées au mouvement, et qu'elles soient armées de pointes, de même que la tête d'un chardon. Ces petites aiguilles qui sont plantées dans une petite boule, servent merveilleusement à les faire élever dans la distillation ; car elles sont comme autant de petits ailerons qu'elles présentent aux parties du feu qui les poussent, et à l'air qui les élève.

« La formation de ce sel, suivant ces philosophes à imagination, ne vient que de ce que les parties acides qui sont de petites aiguilles, enfilent les molécules terrestres ; ils en appellent à l'expérience qui fait voir que le sel acide joint avec quelque terre, forme un sel âcre. Après que ces parties hérissées se sont formées, il y en a plusieurs qui s'unissent. Comme leur figure est irrégulière, leurs interstices se remplissent de parties sulfureuses et terreuses ; de là que s'ensuit-il ? C'est qu'un sel alcali n'est jamais pur : si les pores sont remplis de parties terreuses, le sel ne pourra point s'élever, il se fondra plutôt : tel est le sel fixe de tartre et le sel lexiviel. Si les interstices sont remplis de parties sulfureuses, le sel s'élevera facilement, et sera volatil ; tel est le sel d'urine et de corne de cerf.

« Voilà des raisonnements qui demanderaient que quelques expériences les confirmât avant que de les exposer au public.

« Nous ne caractériserons ce sel que par les qualités que nous lui avons don-

nées : Nous dirons seulementque les sels âcres se fondent aisément exposés à l'air humide, parce qu'ils imbibent l'humidité de l'air.

« Lorsqu'ils sont ainsi fondus, on les nomme improprement huile : telle est l'huile de tartre par défaillance ; ces sels dissous et étendus dans le phlegme qui vient par la distillation, sont ce qu'on appelle esprits volatils, comme l'esprit du sang humain et de corne de cerf.

« Lorsque l'on mèle un sel acide avec un sel âcre, il s'en forme un sel qu'on nomme salé. Versez, par exemple, de l'esprit acide de nitre, ou de sel marin sur du sel de tartre, il s'en fait un sel salé qui tient du nitre ou du sel marin... ».

Cependant au milieu de toutes ces bizarreries, quelques lueurs de vérité étaient apparues. En 1620, Van Helmont avait annoncé le premier que chaque acide pouvait donner un sel par son union avec une base. Tachenius, en 1666, donna la définition suivante : « *Omnia sala in duas dividentur partes, in alcali nimirum et acidum* ». Pour Lémery *un sel salé est un mélange d'acide et d'alcali*, ou plutôt *un alcali soulé ou rempli d'acide*. Mais ces opinions n'obtinrent jamais l'assentiment de tous les chimistes ; en outre, les sels métalliques proprement dits restaient en dehors de ces définitions ; on les désignait généralement sous le nom de *vitriols*. En 1728, Geoffroy montra le premier que les véritables vitriols renfermaient de l'acide sulfurique, et qu'ils étaient de nature saline. Depuis lui, on s'habitua à ranger parmi les sels neutres, d'abord les sulfates métalliques ou vitriols, puis ensuite les sels métalliques en général.

Mais il faut arriver jusqu'à Rouelle pour trouver véritablement les premières vues saines sur les sels. En 1744, Rouelle, alors démonstrateur de chimie au Jardin du Roi, présenta à l'Académie un mémoire important sur les sels.

« La plupart des chymistes, dit Rouelle, ne donnent le nom de sel neutre, moyen ou salé, qu'à un très petit nombre de sels, il y en a même eu qui n'ont donné ce nom qu'au seul tartre vitriolé, demandant pour caractères de ces sels que l'acide et l'alcali qui les forment, soient tellement unis qu'ils résistent à toute décomposition ; d'autres ont admis avec le tartre vitriolé les deux sels neutres formés par l'union des acides du sel marin et du nitre à des bases alcalis fixes, tels sont le sel marin et le nitre ; d'autres y joignent trois autres sels fournis par l'union des trois acides à un alcali volatil, qui sont le sel ammoniacal secret de Glauber ou le sel ammoniacal vitriolique, le sel ammoniacal ordinaire et le sel ammoniacal nitreux ; il y a eu d'autres chymistes qui ont joint au nombre de ces sels neutres plusieurs autres substances salines.

« Je donne à la famille des sels neutres toute l'extension qu'elle peut avoir : j'appelle sel neutre, moyen ou salé, tout sel formé par l'union de quelque acide que ce soit, ou minéral ou végétal, avec un alcali fixe, un alcali volatil, une terre absorbante, une substance métallique, ou une huile.

« Je joins ensemble toutes les substances salines, et je les unis en une seule classe, parce qu'elles ont des figures et des propriétés qui leur sont communes ; et, comme on le verra par la suite, ces sels, si on n'a égard qu'aux seuls phénomènes de la crystallisation sont susceptibles d'une division méthodique. »

Voici certainement un grand progrès. Ainsi Rouelle ne s'attache plus aux caractères de solubilité et de saveur : pour lui, un sel est formé par l'union d'un

acide avec une substance quelconque qui lui sert de base et lui donne une forme concrète ou solide.

Après avoir remarqué que tous les sels ont certaines propriétés communes, en même temps que des caractères propres et définitifs, Rouelle s'attacha à les distribuer suivant une classification méthodique.

Avant Rouelle, quelques chimistes avaient considéré les sels sous différents points de vue, sans y chercher les bases d'une classification. Ainsi Stahl s'était occupé de la forme de leurs cristaux, Lémery de leur solubilité, Guglielmini des phénomènes et des lois de leur cristallisation.

Rouelle réunit toutes ces circonstances et en déduisit, le premier, le principe de leur division méthodique.

« Je divise, dit-il, toute la classe des sels neutres en six sections; la distinction de ces sections est tirée des figures différentes des cristaux de ces sels, du temps de l'évaporation, pendant laquelle ils donnent des cristaux les plus grands et les plus parfaits; elle est aussi tirée de l'état solitaire de leurs cristaux, de leur façon de se grouper plusieurs ensemble, et de l'accroissement qu'ils prennent dans la suite de la cristallisation.

« Ces sections se divisent en genres, et les genres en espèces; je tire le caractère générique de l'acide qui est essentiel à plusieurs sels, par exemple, tous les sels formés par l'acide vitriolique qui sont dans une même section, forment un genre, et je tire le caractère spécifique de la base de chaque sel : ainsi l'acide vitriolique uni à un alcali fixe, à un alcali volatil, à une terre absorbante et à une substance métallique, fait autant d'espèces.

« La première section des sels moyens est formée par les sels dont les cristaux sont figurés en des espèces de petites lames ou écailles très minces.

« Ces cristaux sont solitaires, ils se forment séparés les uns des autres.

« De tous les sels ce sont ceux qui se cristallisent le plus tôt à la surface de leur liqueur; leurs cristaux les plus parfaits se forment par l'évaporation insensible (1).

« De tous les sels, ce sont ceux qui ont le moins d'eau dans leurs cristallisations, et qui en demandent une plus grande quantité pour être dissous; de là leur facilité à cristalliser.

« Je ne connais dans cette section jusqu'aujourd'hui, qu'un seul genre, qui est celui de l'acide vitriolique. Ces sels sont le sel séléniteux formé par l'union de l'acide vitriolique à une terre absorbante, tel qu'on le retire de plusieurs terres, comme de la terre glaise, de plusieurs substances végétales; le sel gypseux qui est formé par l'acide vitriolique uni à la terre du gypse, tel qu'on le re-

1. « Le premier degré de l'évaporation, dit Rouelle, que j'appelle l'*évaporation insensible*, commence lorsque la glace se fond, ou, si l'on veut, même plus tôt, et il s'étend jusque proche la chaleur, telle qu'est celle du soleil dans les beaux jours d'été. Le second degré de l'évaporation, que j'appelle l'*évaporation moyenne*, commence au degré de chaleur du soleil d'été, et va jusqu'à une chaleur telle que les vapeurs de l'évaporation soient très visibles et que l'on ne puisse pas tenir le doigt dans la liqueur. Le troisième degré de l'évaporation, que j'appelle l'*évaporation rapide*, commence où finit la moyenne et s'étend jusqu'à l'ébullition. »

tire du *caput mortuum* de l'eau-forte faite avec le vitriol et le sel narcotique de vitriol de M. Homberg.

« La seconde section est composée des sels neutres dont les cristaux sont des cubes, ou des cubes dont les angles sont tronqués ou des pyramides à quatre ou à six faces.

« Les cristaux sont solitaires, par des accroissements nouveaux ils changent de figures, ils en acquièrent de plus simples et de plus composés.

« Par l'évaporation insensible ils se cristallisent au fond de leurs dissolutions, par l'évaporation moyenne ils se cristallisent à la surface de leurs liqueurs, et leurs cristaux y prennent de l'accroissement et ils sont parfaits et réguliers ; par l'évaporation rapide ils donnent une pellicule, et par le refroidissement ils donnent peu de cristaux et mal figurés.

« Ces sels demandent moins d'eau pour être dissous que ceux de la première section.

« Le genre de l'acide vitriolique ne comprend que le tartre vitriolé ; le genre de l'acide du sel marin comprend le sel marin, le sel marin régénéré, le sel marin de l'urine ; le genre de l'acide nitreux comprend les deux sels formés par l'union de cet acide au mercure et au plomb ; le genre de l'acide végétal ne comprend que le tartre.

« La troisième section est celle des sels dont les figures sont tétraèdres, pyramidales, parallélipipèdes, rhomboïdes et parallélipipèdes-rhomboïdes, et dont les angles sont différemment coupés.

« Ces cristaux sont solitaires, il n'y en a que quelques-uns qui s'unissent deux ensemble par leurs bases ; ils changent de figures par de nouveaux accroissements ou par les circonstances de l'évaporation et du refroidissement.

« Par l'évaporation insensible ils donnent presque tous des cristaux les plus grands et les plus parfaits au fond de leurs dissolutions, par l'évaporation moyenne et la rapide ils donnent une pellicule, par le refroidissement leurs cristaux se forment au fond de la liqueur, et ils s'attachent aussi à la pellicule lorsqu'elle est forte ; ils sont confus et mal formés, si l'évaporation n'a été que légère ; peu considérable, il se forme des cristaux à la surface de la liqueur, mais qui n'y restent que très peu, ils se précipitent bientôt.

« Les dissolutions de ces sels sont susceptibles d'une forte évaporation, parce qu'il entre beaucoup d'eau dans la formation de leurs cristaux.

« Le genre de l'acide vitriolique est formé par le vitriol de Mars, le vitriol de Vénus, par l'alun, par le borax, le vitriol blanc, l'acide vitriolique uni au zinc ; celui de l'acide nitreux par le nitre quadrangulaire, par le sel formé par l'union de l'acide nitreux à l'argent et au bismuth ; le genre de l'acide végétal est formé du sucre, du sel de Seignette, du tartre stibié et des cristaux du verdet.

« La quatrième section comprend les sels dont les cristaux sont des parallélipipèdes aplatis, dont l'extrémité est terminée par deux surfaces inclinées à l'opposite l'une de l'autre, de manière qu'elles forment une pointe et des angles aigus avec les grandes faces des parallélipipèdes.

« Ces sels se groupent plusieurs ensemble, et forment en s'approchant par leurs bases des espèces de houppes.

« Par l'évaporation insensible ils donnent leurs cristaux les plus grands et les plus réguliers; par l'évaporation moyenne et la rapide, ils ne donnent qu'une pellicule, et par le refroidissement de très petits cristaux.

« Ils ont beaucoup d'eau dans leur cristallisation, et ils en demandent très peu pour être dissous.

« Cette section ne comprend qu'un seul genre qui est celui de l'acide végétal, ces sels sont formés par l'union du tartre à un alcali fixe, à un alcali volatil, à une terre absorbante, au plomb, et le sucre de Saturne, ou l'acide du vinaigre uni au plomb.

« La cinquième section est formée des sels dont les cristaux ont peu de diamètre et qui sont très exhaussés, ce sont des espèces d'aiguilles, de prismes ou de colonnes à différentes surfaces.

« Leurs cristaux se forment au fond de leurs dissolutions, et ils se groupent en houppes ou espèces de buissons, ou sous d'autres formes régulières.

« Par l'évaporation insensible ils cristallisent presque tous mal, par l'évaporation moyenne et la rapide ils donnent une pellicule, et par le refroidissement lent, si l'évaporation a été peu considérable, ils donnent des cristaux parfaits et bien figurés, qui nagent d'abord sur la liqueur, mais qui se précipitent bientôt ; si l'évaporation a été forte les cristaux sont confus et mal figurés.

« Les sels du genre de l'acide vitriolique sont le sel ammoniacal vitriolique, le sel admirable de Glauber, le sel formé par l'union de l'acide vitriolique sulfureux volatil à un alcali fixe ; ceux du genre de l'acide du sel marin sont le sel ammoniac, le sublimé corrosif, le plomb corné; ceux du genre de l'acide nitreux sont le nitre, le sel ammoniacal nitreux; ceux du genre de l'acide végétal sont l'acide du vinaigre uni à la craie, le sel volatil de succin.

« La sixième section est celle des sels dont les cristaux sont de très petites aiguilles, ou qui ont d'autres figures indéterminées.

« Ces sels ne se cristallisent point par l'évaporation insensible, par l'évaporation moyenne il y en a très peu qui se cristallisent ; ils demandent une forte évaporation jusqu'à être réduits en une consistance épaisse, et le refroidissement, alors ils donnent une pellicule et ils se cristallisent avec confusion.

« Lorsqu'on veut avoir de leurs cristaux bien figurés, il faut leur appliquer l'esprit de vin ou quelque autre moyen, parce qu'il y en a plusieurs qui sont solubles dans l'esprit de vin.

« Il faut peu d'eau à ces sels pour être dissous, ils attirent l'humidité de l'air et tombent en *deliquium*.

« Le genre de l'acide du sel marin renferme les sels formés par l'union de cet acide à une terre absorbante, au fer, au cuivre ; le genre de l'acide nitreux renferme les sels formés par l'union de cet acide à une terre absorbante, au fer et au cuivre ; le genre de l'acide végétal renferme les sels formés par l'union de l'acide du vinaigre à un alcali fixe, au fer, et les sels formés par l'union du tartre avec le fer et le cuivre. »

L'ordre des sections, comme on le voit, est fondé sur la forme des cristaux ; or cette considération, du moins en chimie, n'est pas primordiale, elle n'est qu'accessoire. Cette division en section est donc plutôt minéralogique que chimique,

Mais, comme l'a fait remarquer Cap, il faut reconnaître qu'elle mettait la minéralogie elle-même sur la voie d'une classification plus rationnelle, que cette science adopta plus tard : celle de la distribution des espèces minérales selon la composition chimique.

En 1754, Rouelle présenta à l'Académie un *Mémoire sur les sels neutres*. Il faut se rappeler qu'on appelait alors *sel neutre* tout produit, sous forme concrète ou cristalline, résultant de la combinaison d'un acide avec une base ; la désignation de *sel neutre* n'avait donc pas la même signification qu'aujourd'hui. Ce que nous appelons *sel neutre* se nommait alors *sel moyen* ou *parfait*. Dans ce mémoire, Rouelle annonça pour la première fois que certains sels étaient *acides*, d'autres *moyens*, et d'autres avec *excès de base*.

« J'entends, dit-il, par sel neutre qui a un excès ou une surabondance d'acide, un sel moyen qui, outre la juste quantité d'acide qui le met dans l'état neutre parfait, en a encore une nouvelle quantité. Il ne faut pas que cet acide soit simplement mêlé avec le sel neutre, il faut qu'il y ait cohérence de cet acide avec les autres parties, qu'il fasse combinaison, et qu'il y en ait une juste quantité : l'excès d'acide a aussi son point de saturation.

« Les sels qui ont excès d'acide sont très solubles, si on compare leur solubilité à celle du sel de leur même espèce qui n'a d'acide que le moins qu'il est possible. Plusieurs de ces sels attirent même l'humidité de l'air et tombent en *deliquium*.

« Ces sels changent en rouge la teinture bleue des violettes, ils font presque tous effervescence avec l'alcali fixe et l'alcali volatil...

« J'appelle sels neutres parfaits ou salés ceux dont le point de saturation est exact, et qui ont une juste quantité d'acide et un degré médiocre de solubilité. Tels sont les sels formés par la combinaison des acides avec les sels alcalis. Ces sels n'altèrent pas le sirop de violettes : de ce nombre sont le tartre vitriolé, le sel admirable de Glauber, le sel ammoniacal vitriolique ou sel secret de Glauber, le nitre, le nitre quadrangulaire, le sel ammoniacal nitreux, le sel marin, le sel marin régénéré par l'alcali fixe, le sel ammoniac, etc.

« La troisième classe est celle de ceux que j'appelle sels neutres avec le moins d'acide qu'il est possible, ou sels neutres très peu solubles ou même insolubles, comme la lune cornée. Ces sels ont très peu d'acide dans leur composition, de là leur peu de solubilité ; ils sont dans l'état neutre parfait ; la plupart n'altèrent pas le sirop de violettes, et ils ne font aucune effervescence avec l'alcali fixe ou le volatil. »

Ainsi, les sels neutres de Rouelle sont nos sels proprement dits ; ses sels neutres acides sont nos sels acides ; ses sels neutres basiques sont nos sous-sels ; et ses sels neutres parfaits, nos véritables sels neutres. A l'appui de cette distinction, il établit d'une manière très nette l'existence du sulfate acide de potasse et du sous-sulfate de mercure.

« L'union de l'acide vitriolique, dit-il, fournit deux sels neutres ; l'un est avec excès d'acide, l'autre en a le moins qu'il est possible et est au juste point de saturation. Cette union de l'acide vitriolique avec le mercure est connue sous le nom de turbith minéral. On fait ordinairement la dissolution du mercure par

l'acide vitriolique dans une retorte avec parties égales de mercure et d'huile de vitriol concentrée ; lorsqu'elle ne l'est pas assez ou en met un peu plus. Cet acide n'attaque le mercure que lorsqu'il est très concentré et bouillant. L'effervescence ou le mouvement de dissolution étant passé, on cesse le feu, et l'on trouve dans la retorte une masse blanche.

« Pour faire le turbith minéral, on prend cette masse saline ; étant à la cave elle tombe en *deliquium;* ou bien on la met dans un mortier de verre, on la broie et l'on y verse de l'eau bouillante. Il se sépare dans l'instant même une poudre jaune, qui est le turbith ou le mercure précipité jaune.

« Cette poudre jaune n'est point un précipité, c'est un véritable sel neutre qui n'a d'acide que le moins qu'il est possible : la liqueur qui reste après la précipitation n'est pas l'acide pur séparé d'avec le mercure, comme on l'a cru ; au contraire, elle contient du mercure uni à l'acide vitriolique, comme l'a déjà observé Kunckel, mais avec excès d'acide. Il tombe en *deliquium* lorsqu'on l'expose à la cave...

« Le tartre vitriolé, formé par l'union de l'acide vitriolique et de l'alcali fixe, est capable de prendre un excès d'acide. Entre plusieurs moyens que j'ai tenté pour m'assurer du point de saturation de son excès d'acide, la distillation est celui auquel je m'en suis tenu. J'ai traité ensemble au feu de reverbère, dans une retorte, quatre onces de tartre vitriolé et deux onces de bonne huile de vitriol ordinaire ; quand on verse l'huile de vitriol sur le tartre vitriolé réduit en poudre, ils s'échauffent fortement et il s'excite un mouvement.

« Afin de m'assurer si ce mouvement n'était pas occasionné par l'eau de la cristallisation du tartre vitriolé, j'ai desséché ce sel parfaitement ; ensuite je l'ai mêlé avec l'huile de vitriol, et tous deux se sont échauffés de même : c'est donc ici une effervescence qui est causée par l'union de l'excès d'acide avec ce sel. Cette distillation ne présente rien que d'ordinaire : j'ai tenu la retorte rougie pendant une heure entière, lorsque les vapeurs blanches ont cessé, pour être sûr qu'il ne passait plus d'acide. La masse saline qui s'est trouvée dans la retorte a fondu ; elle pesait cinq onces un gros ; la liqueur qui a passé dans le récipient pesait six gros ; je n'ai perdu qu'un gros. La cessation des vapeurs est donc une marque sûre du point de saturation de la surabondance d'acide vitriolique.

« Ce sel change en rouge la teinture des violettes ; il fait une vive effervescence avec les alcalis fixes et les volatils. On sait que le tartre vitriolé qui est dans le juste point de saturation ne change pas la couleur des violettes, et ne souffre aucune altération avec l'alcali fixe et le volatil. »

« Cette distinction toute nouvelle, dit Cap, que Rouelle venait de faire des sels en trois classes, selon l'équilibre ou la prédominance des corps composants, était, à coup sûr, l'un des plus grands pas qu'eût fait la chimie depuis l'apparition des tables de Geoffroy.

Son mémoire contenait, en outre, des généralités qui se rapportaient à chacune de ces classes, et une multitude de faits à l'appui des principes qu'il venait d'établir ; ce qui n'empêcha pas ces vues si remarquables d'être vivement attaquées par les chimistes contemporains. »

Baumé, qui généralement se range toujours du côté de l'erreur, fut un adversaire opiniâtre, qui s'éleva avec force contre les opinions de Rouelle. Baumé soutenait que des trois classes de sels neutres distingués par Rouelle, une seule était fondée, celle des sels neutres parfaits ; il n'admettait point de combinaisons particulières qui continssent un excès d'acide ou un excès de base. Toutes celles que l'on citait comme exemples à l'appui des opinions de Rouelle ne résultaient, suivant lui, que d'un simple mélange d'un sel neutre parfait avec de l'acide libre ou une base libre ; si bien qu'il aurait suffi d'enlever, soit par des lavages, soit par tout autre moyen analogue, cet acide libre ou cette base libre qui était mélangé avec le sel, pour que celui-ci revînt à l'état de neutralité parfaite. Rouelle le combattit vivement, mais il eut beaucoup de peine à faire admettre ses idées.

Jusqu'à Lavoisier on avait considéré les chaux métalliques comme de véritables corps simples ; par son analyse des phénomènes de la combustion, ce savant illustre démontra qu'elles résultaient au contraire de l'union de l'oxygène avec les métaux. Il prouva, en outre, que ces oxydes entraient toujours dans la constitution des sels, même lorsque le sel paraissait résulter de l'union directe du métal avec un acide. Il donna donc la définition suivante : « Un sel est un composé formé par l'union d'un oxyde et d'un acide. » Il admit, de plus, que les sels alcalins et terreux avaient une constitution comparable à celle des sels métalliques.

« Les substances acidifiables, dit Lavoisier, en se combinant avec l'oxygène, et en se convertissant en acides, acquièrent une grande tendance à la combinaison ; elles deviennent susceptibles de s'unir avec des substances terreuses et métalliques, et c'est de cette union que résultent les sels neutres.

« Les acides peuvent donc être regardés comme de véritables principes salifiants, et les substances auxquelles ils s'unissent pour former des sels neutres, comme des bases salifiables. C'est précisément de la combinaison des principes salifiants avec les bases salifiables dont nous allons nous occuper dans cet article.

« Cette manière d'envisager les acides ne me permet pas de les regarder comme des sels, quoiqu'ils aient quelques-unes de leurs propriétés principales, telles que la solubilité dans l'eau, etc. Les acides résultent d'un premier ordre de combinaisons ; ils sont formés de la réunion de deux principes simples, ou au moins qui se comportent à la manière des principes simples, et ils sont par conséquent, pour me servir de l'expression de Stahl, dans l'ordre des mixtes. Les sels neutres, au contraire, sont d'un ordre autre de combinaisons, ils sont formés de la réunion de deux mixtes, et ils rentrent dans la classe des composés.

« Je ne rangerai pas non plus, par la même cause, les alcalis ni les substances terreuses, telles que la chaux, la magnésie, etc., dans la classe des sels, et je ne désignerai par ce nom que des composés formés de la réunion d'une substance simple oxygénée avec une base quelconque. »

Les bases salifiables sont, d'après Lavoisier :

La potasse ;
La soude ;
L'ammoniaque ;
La chaux ;
La magnésie ;
La baryte ;
L'aluminine ;
Et toutes les substances métalliques.

« Telles sont les bases salifiables, c'est-à-dire susceptibles de se combiner avec les acides, et de former des sels neutres. Mais il faut observer que les alcalis et les terres entrent purement et simplement dans la composition des sels neutres, sans aucun intermède qui serve à les unir ; tandis qu'au contraire les métaux ne peuvent se combiner avec les acides, qu'autant qu'ils ont été préalablement plus ou moins oxygénés. On peut donc rigoureusement dire que les métaux ne sont point dissolubles dans les acides, mais seulement les oxydes métalliques. Ainsi, lorsqu'on met une substance métallique dans un acide, la première condition pour qu'elle puisse s'y dissoudre, est qu'elle puisse s'y oxyder, et elle ne le peut qu'en enlevant de l'oxygène, ou à l'acide, ou à l'eau, dont cet acide est étendu : c'est-à-dire, en d'autres termes qu'une substance métallique ne peut se dissoudre dans un acide, qu'autant que l'oxygène qui entre, soit dans la composition de l'eau, soit dans celle de l'acide, a plus d'affinité avec le métal, qu'il n'en a avec l'hydrogène ou la base acidifiable ; ou, ce qui revient encore au même, qu'il n'y a dissolution métallique, qu'autant qu'il y a décomposition de l'eau ou de l'acide. »

La conception de Lavoisier avait quelque chose de trop absolu. Il avait admis, en effet, que l'oxygène entrait dans la composition de tous les acides.

Berthollet, en 1789, démontra que les acides cyanhydrique et sulfhydrique ne renferment pas d'oxygène. C'étaient, il est vrai, des acides faibles, à peine dignes de ce nom ; aussi cette exception ne sembla-t-elle pas infirmer la règle. Mais l'acide muriatique était regardé encore comme un acide oxygéné ; en se combinant avec les alcalis et les oxydes il formait, croyait-on, des muriates. En 1809, Gay-Lussac et Thénard reconnurent que l'acide muriatique ne forme pas de sels en s'unissant intégralement aux oxydes, que cette combinaison est toujours accompagnée de l'élimination d'une certaine quantité d'eau, laquelle renferme tout l'oxygène de l'oxyde. Suivant ces chimistes, cette eau était combinée avec l'acide muriatique, qui ne pouvait pas exister à l'état anhydre. Le chlore était alors considéré comme un acide muriatique anhydre oxygéné ; l'acide muriatique anhydre était envisagé comme un composé d'oxygène et d'un radical inconnu ; enfin le gaz muriatique n'était lui-même qu'un hydrate de l'acide muriatique. En 1810, Davy considéra les muriates anhydres comme formés par l'union des métaux avec un corps simple, le chlore. Ainsi apparaît pour la première fois cette idée, qu'il existe deux espèces de sels, les uns renfermant de l'oxygène, les autres dépourvus d'oxygène. Elle ne fut pas immédiatement adoptée, beaucoup

de chimistes gardant l'opinion que l'acide muriatique était l'hydrate d'un acide oxygéné hypothétique, qui perd son eau en s'unissant aux oxydes. Gay-Lussac et Thénard défendaient encore cette opinion en 1811 ; mais dès 1812, ils se ralliaient à l'hypothèse de Davy.

Gay-Lussac décrivit en 1814 les combinaisons de l'iode avec les métaux, et en 1815 les composés du cyanogène avec les métaux ; ces composés avaient l'apparence de véritables sels. L'existence de sels non oxygénés ne pouvait guère plus être mise en doute. Cependant Berzélius, fidèle à la doctrine de Lavoisier, refusait encore de considérer le sel marin et ses congénères comme de véritables sels.

« Un sel, écrivait-il en 1820, est une combinaison d'un acide avec un alcali, une terre ou un oxyde métallique ». Les chlorures ne rentraient point dans cette définition. « Les muriates ne sont point des sels dans cette théorie ; par exemple le sel marin n'est pas une combinaison de soude avec un acide, mais bien un composé de chlore et de sodium. En conséquence, le muriate de soude ou sel marin qui, d'après sa ressemblance générique avec d'autres sels a donné lieu à l'extension de ce mot à la classe entière des sels, n'est plus un sel ».

Etant admise la définition de Lavoisier, cette conclusion était logique ; elle devait naturellement s'étendre aux iodures, aux sulfures et aux cyanures. Pourtant, en ce qui concerne ces derniers composés, Berzélius était moins affirmatif. Mais le chimiste suédois fut amené bientôt à d'autres vues par sa découverte des *sulfosels* (1825). Certains sulfures peuvent s'unir entre eux en donnant naissance à des composés dans lesquels l'un des sulfures joue le rôle d'acide, et l'autre celui de base. Le premier était un *sulfide*, l'autre un *sulfure*, et le produit de leur combinaison un *sulfosel*. Ainsi, le sulfide arsénieux, en s'unissant au sulfure de potassium, forme le sulfarsénite de potassium. Ces composés sont comparables en tous points aux sels oxygénés, pourtant l'oxygène y fait défaut ; il est remplacé par le soufre. Ayant ainsi acquis la preuve que l'oxygène n'entre pas nécessairement dans la constitution des sels, il modifia ses premières idées et se rallia à celles de Davy.

Dans son *Traité de chimie*, Berzélius, après avoir rappelé la définition : *Le sel est la combinaison d'un acide avec une base*, fait ensuite les réflexions suivantes :

« On croyait alors que le prototype des sels, le sel marin, se compose de soude et d'un acide, l'acide chlorhydrique. On ignorait encore que, par exemple, l'arséniate, le tungstate, le molybdate, etc., alcalins, quand on traite leurs solutions par le sulfide hydrique, donnent des composés salins, dans lesquels l'oxygène est remplacé par un égal nombre d'atomes de soufre. La simple définition, d'après laquelle un sel était la combinaison d'une oxybase avec un oxacide, ne suffisait donc plus ; mais comme les sulfures électro-positifs reçurent le nom de sulfobases, et les sulfures électro-négatifs celui de sulfacides (sulfides), la définition était encore applicable au cas cité ; on eut ainsi deux classes de sels, les oxysels et les sulfosels. Cependant, on avait reconnu que la définition citée n'était nullement applicable au sel marin, le prototype des sels ; car on avait constaté que ce sel se compose de deux éléments, le sodium et le chlore. Il est vrai qu'on essaya, pendant très longtemps, de faire considérer le sel marin, au

moins en dissolution, comme une combinaison de soude avec l'acide chlorhydrique ; mais cette manière de voir fut à la fin rejetée. D'après la définition admise, le sel marin, ainsi que tous les sels de composition analogue, n'appartenaient plus à la classe des sels ; et, malgré la ressemblance que le sel marin offre, dans ses propriétés, avec beaucoup d'autres sels, et surtout avec ceux à base alcaline, un grand nombre de chimistes aimèrent mieux ne pas le compter au nombre des sels que de modifier la définition selon les nouvelles connaissances acquises sous ce rapport.

« Les corps qui résultent de la combinaison d'un seul et même métal, d'un côté avec les substances halogènes (chlore, brome, iode, fluor), de l'autre avec l'oxygène et les oxacides, ont entre eux tant d'analogie, que tous ceux qui ne se laissent pas dominer par une opinion préconçue, doivent les ranger dans une même classe de corps, comme, par exemple, le chlorure de sodium, le sulfate, le nitrate, l'acétate, etc., cuivriques. Il était donc évident que la définition devait s'adapter aux rapports tirés de l'analogie naturelle de ces corps ; enfin, que les combinaisons des métaux avec les substances halogènes devaient être comprises parmi les sels.

« Ainsi donc, d'après une définition moins restreinte et plus large, on considérera comme sels, *soit les combinaisons d'un radical électro-positif avec un corps halogène simple ou composé, soit les combinaisons d'un radical électro-positif avec un corps amphigène et un radical électro-négatif, simple ou composé.*

« Nous aurons ainsi deux classes de sels : 1° les *sels haloïdes*, qui sont formés de deux éléments, dont l'un est un corps halogène, et 2° les *sels amphides*, qui sont formées de trois éléments dont l'un est un corps basigène. Nous comptons au nombre des corps basigènes les quatre éléments suivants : oxygène, soufre, sélénium et tellure. La deuxième classe admet donc quatre sections, comprenant les oxysels, les sulfosels, les sélénisels et les tellurisels. »

Pour Lavoisier, la combinaison chimique résulte de l'union de deux éléments simples ou composés. Ce fait est évident pour les corps formés par les combinaisons de deux éléments, tels que les acides, les sulfures, les oxydes ; ce sont là des composés binaires de premier ordre. On peut également considérer les composés plus complexes comme renfermant deux groupes distincts plus simples, entre lesquels s'exerce l'affinité ; ainsi on peut supposer que l'oxygène du sulfate de baryte, par exemple, est réparti entre le baryum et le soufre, et que ce sel contient tout formés la baryte et l'acide sulfurique $BaO.SO^3$. Les sels oxygénés, provenant de l'agrégation de deux composés binaires de premier ordre, sont eux-mêmes des composés binaires de second ordre. La binarité est donc la base de tous les phénomènes chimiques. Lavoisier considère donc les bases et les acides comme conservant leur constitution première lorsqu'ils entrent en combinaison pour former des sels, seulement l'eau de constitution de la base ou de l'acide se trouve chassée par la combinaison de l'acide avec la base. Les réactions d'une base anhydre sur un acide hydraté, ou celle d'un acide anhydre sur une base hydratée doivent s'écrire ainsi :

$$SO^3.HO + BaO = BaO.SO^3 + HO$$
$$SiO^2 + KO.HO = KO.SiO^2 + HO.$$

Cette hypothèse de Lavoisier porte le nom de *système dualistique*.

« Berzélius fut le champion le plus résolu du dualisme, dit M. Rousseau, dans l'*Encyclopédie chimique* (Tome III, 1re partie). La découverte du rapport constant entre l'oxygène de la base et celle de l'acide, dans les sels d'un même genre, lui permit d'exprimer leur composition par des formules conformes aux idées dualistiques. Ainsi, le rapport entre l'oxygène de la base et l'oxygène de l'acide étant 1 : 3 dans les sulfates, 1 : 5 dans les azotates, 1 : 7 dans les perchlorates, on peut représenter symboliquement la composition de ces sels par la notation suivante :

$$RO.SO^3,\ RO.AzO^5,\ RO.ClO^7.$$

« Berzélius appuyait cette interprétation sur la théorie électro-chimique dont il avait emprunté les bases à Davy et à Schweigger. Pour lui, les atomes des éléments sont bipolaires et contiennent des quantités inégales d'électricité négative et positive. Dans l'acte de la combinaison ils se rapprochent par leurs pôles opposés, dont les électricités de nom contraire s'équilibrent réciproquement. Mais les quantités d'électricité prédominantes ne sont pas égales pour les divers éléments ; il en résulte que le composé provenant de leur union retient un excès de l'une ou de l'autre électricité. Par exemple, la quantité d'électricité négative de l'oxygène étant supérieure à la quantité d'électricité positive du soufre, l'acide sulfurique sera électro-négatif ; les métaux alcalins, qui possèdent au plus haut degré le caractère électro-positif, donneront avec l'oxygène des oxydes éminemment électro-positifs. Les propriétés acides résident donc dans les corps électro-négatifs, et les propriétés basiques n'apparaissent que dans les composés électro-positifs. Les éléments qui occupent les positions les plus extrêmes dans la série électro-chimique sont précisément ceux dont les combinaisons oxygénées constituent les acides forts et les bases fortes.

« Cette manière de voir semblait corroborée par l'action de l'électricité sur les sels alcalins. Vient-on à faire passer un courant dans une solution de sulfate de soude, on obtient de l'acide sulfurique au pôle positif, et de la soude au pôle négatif. Le dépôt métallique qui se forme sur l'électrode négative, dans l'électrolyse d'un sel de cuivre ou d'argent, serait dû, d'après Berzélius, à une réduction ultérieure de l'oxyde par le courant. Inutile d'ajouter que cette interprétation n'a pu tenir devant les faits. En réalité, le métal est toujours mis à nu dans l'électrolyse ; mais, quand il fait partie des éléments classés par Thénard dans la première section, il s'oxyde aussitôt en présence de l'eau en donnant naissance à un alcali. L'argument le plus puissant parmi ceux que Berzélius invoquait en faveur de la théorie dualistique s'est ainsi retourné contre son auteur. »

En 1815, Davy regardait l'hydrogène comme jouant un rôle prépondérant dans les acides, par la faculté qu'il possède de s'échanger contre un métal.

« J'ai voulu faire ressortir, dit-il à la fin de son *Mémoire sur un composé solide d'iode et d'oxygène*, le caractère acide de l'oxiodine (acide iodique) combiné avec l'eau, sans appliquer le nom d'acide au composé solide sec. Il n'est pas du tout improbable que l'action de l'hydrogène dans l'eau combinée, est liée aux pro-

priétés acides de ce composé, car cet acide peut être regardé comme une combinaison triple d'iodine (iode), d'hydrogène et d'oxygène, un oxiode d'hydrogène, et il est possible que l'hydrogène ait la même part dans le caractère de l'acide que le potassium, le sodium ou les bases métalliques dans les oxiodes ; et comme l'hydrogène combiné avec l'iodine, forme un acide très puissant, et que cet acide resterait en supposant qu'on enlevât tout l'oxygène à l'acide oxiodique, on peut très bien supposer qu'il doit avoir de l'influence dans la production de l'acidité de la nouvelle substance en dissolution dans l'eau. »

Quelques mois plus tard (4 mai 1815) il revint sur la même question dans son *Mémoire sur l'action des acides sur les chlorates* : « Il paraît que, dit-il, quoique cette substance (euchlorine) contienne quatre proportions d'oxygène, elle n'est pas acide ; et d'après cela il est probable que l'acide liquide composé de chlore, d'oxygène et d'eau, que M. Gay-Lussac appelle acide chlorique, doit son pouvoir acide à la combinaison de l'hydrogène, et qu'il est analogue aux autres hyperoxymuriates (chlorates), qui sont des composés triples de bases inflammables, de chlore et d'oxygène dans lesquels la base et le chlore déterminent le caractère du composé. Le muriate de potasse (chlorure) est un corps parfaitement neutre, et il demeure encore neutre par l'addition de six proportions d'oxygène. L'acide muriatique (chlore et hydrogène) est un acide puissant ; et en admettant les rapports ci-dessus établis, il ne doit plus perdre ses propriétés acides par l'addition de six proportions d'oxygène..... Nous savons que le chlore est susceptible d'être converti en un acide puissant par l'hydrogène, et, partout où ce principe existe, ses propriétés énergiques ne doivent pas être perdues de vue ; et tous les faits nouveaux confirment cette opinion, que j'ai plus d'une fois soumise à la considération de la Société Royale, savoir que l'acidité ne dépend pas d'une substance élémentaire *particulière*, mais bien de combinaisons particulières de différentes substances. »

En 1816, Dulong développa les idées de Davy. Il rapprocha les acides oxygénés des hydracides. Pour lui, ces deux groupes renferment de l'hydrogène, combiné dans les uns à un corps simple, dans les autres à un radical composé qui se comporte comme un corps simple. Ce radical subsiste dans les oxysels : le métal y a pris la place de l'hydrogène. Dulong s'appuyait surtout sur la décomposition de l'oxalate d'argent, sous l'influence de la chaleur, en acide carbonique et en argent métallique. Il représente l'acide oxalique $C^2O^3.HO$, par la formule C^2O^4H, c'est-à-dire qu'il considère cet acide comme de l'hydracide d'acide carbonique ; il regarde tous les oxalates comme constitués par la combinaison de l'acide carbonique avec un métal C^2O^4,M^1. Quand on neutralise l'acide par un oxyde, il se fait un double échange : le métal vient remplacer l'hydrogène, qui forme de l'eau avec l'oxygène de la base. A l'appui de sa théorie, il fait remarquer que l'oxalate d'argent $C^2O^3.AgO$ se dédouble par la calcination comme s'il avait pour formule $C^2O^4Ag^2$, car il dégage de l'acide carbonique et laisse un résidu d'argent métallique.

En 1837, Liebig essaya de tirer les idées de Davy et de Dulong du discrédit dans lequel elles étaient tombées. « J'ose à peine avouer, dit-il dans son *Mémoire sur la constitution des acides organiques*, que je me suis efforcé, depuis des

années, à trouver des arguments en faveur de cette hypothèse, qui, dans mon opinion, présente une haute signification, si erronée et absurde qu'elle paraisse. En effet, elle établit un lien harmonique entre toutes les combinaisons chimiques, en renversant les barrières que nous avions établies entre les combinaisons appartenant aux sels oxygénés et aux sels haloïdes.....

« L'acide sulfurique hydraté est une combinaison d'acide sulfurique et d'eau, susceptible d'être remplacée par des équivalents d'oxydes métalliques. La potasse y est-elle substituée ? Nous avons du sulfate de potasse exprimé par la formule $SO^3 + KO$.

« Si nous étendons à l'acide sulfurique l'hypothèse de Davy, l'acide sulfurique hydraté est un hydracide. Il devient une combinaison analogue à l'acide hydrosulfurique (sulfhydrique), seulement le radical, au lieu d'être du soufre, est une combinaison de soufre et d'oxygène.

$$S + H^2$$
$$SO^4 + H^2.$$

« Dans cet acide, l'hydrogène est remplacé par les métaux ; le sulfate de potasse est :

$$SO^4 + K.$$

« Dès le premier abord cette formule se distingue par quelque chose d'extraordinaire. Le potassium possède une affinité si puissante pour l'oxygène, que nous ne pouvons nous le représenter comme tel dans le sulfate de potasse.

« Ceci est tout simplement une affaire d'habitude, car nous sommes accoutumés à continuer à un corps dans ses combinaisons les propriétés que nous lui connaissons à l'état libre. S'il était possible de prouver que dans le sulfate de potasse il existe réellement de l'acide sulfurique et de la potasse, ce serait un jeu d'esprit ridicule que de présenter une autre formule indigne du moindre examen. Mais nous ne connaissons pas l'état dans lequel se trouvent les éléments de deux corps composés ; dès qu'ils sont combinés, nous ne savons plus comment leurs parties constituantes sont coordonnées. L'arrangement dans lequel nous nous les représentons est tout-à-fait conventionnel ; il est sanctionné par l'habitude, par l'opinion dominantes...

« La théorie de Davy naquit de la manière dont se comportent le chlorate et l'iodate de potasse, de la décomposition de ces sels à une haute température en oxygène et en chlorure ou iodure de potassium sans que la neutralité cesse. Davy crut pouvoir en conclure que le potassium n'est pas contenu dans ce sel à l'état d'oxyde ; nous savons en particulier, par rapport à l'iodate de potasse, que la potasse n'est pas décomposée par l'iode, que l'oxygène n'est pas éliminé par l'iode. Davy conclut ainsi : l'acide muriatique est un combinaison de chlore et d'hydrogène,

$$Cl^2 + H^2$$

« Le radical de l'acide hydrochlorique peut prendre un ou plusieurs atomes d'oxygène sans que la capacité de saturation de l'acide change ; car, selon lui,

cette capacité de saturation dépend uniquement de l'hydrogène de l'acide qui se trouve hors du radical.

Acide hydrochlorique	$Cl^2 + H^2$
Acide hypochloreux	$Cl^2O^2 + H^2$
Acide chloreux	$Cl^2O^4 + H^2$
Acide chlorique	$Cl^2O^6 + H^2$
Acide perchlorique	$Cl^2O^8 + H^2$

« Les *acides* seraient ainsi certaines combinaisons hydrogénées dans lesquelles les métaux peuvent se substituer à l'hydrogène.

« Les *sels neutres* sont les combinaisons de même classe dans lesquelles l'hydrogène est remplacé par l'équivalent d'un métal. Les corps que nous nommons maintenant acides anhydres, n'acquièrent la propriété de former des sels avec les oxydes métalliques que par l'addition de l'eau, ou bien ce sont des combinaisons qui décomposent les oxydes à une haute température. Par le contact d'un acide avec un oxyde, l'hydrogène se sépare généralement sous forme d'eau; il est tout-à-fait indifférent pour la constitution de la nouvelle combinaison, de quelle manière cette eau est formée ; dans beaucoup de cas elle proviendra de la réduction de l'oxyde, dans d'autres elle peut se former aux dépens des éléments de l'acide : c'est ce que nous ne savons pas.

« Nous savons seulement que sans eau il ne se forme pas de sel à la température ordinaire, et que la constitution des sels est analogue à celle des combinaisons hydrogénées que nous nommons acides.

« Le principe de la théorie de Davy, celui qu'il faut toujours garder en vue pour en former un jugement exact, est celui-ci : Davy fait dépendre la capacité de saturation d'un acide de l'hydrogène ou d'une partie de l'hydrogène qu'il contient, et si on l'appelle la somme des autres éléments, le radical de l'acide, sa composition n'a pas l'influence la plus éloignée sur la capacité de saturation.

« Prenons l'hydrogène sulfuré : faisons entrer dans le radical de l'oxygène, du soufre et de l'oxygène dans les proportions les plus variées, la capacité de saturation reste toujours la même.

$S + H^2$	Acide hydrosulfurique ;
$SO^3 + H^2$	Acide sulfureux ;
$SO^4 + H^2$	Acide sulfurique ;
$S^2O^2 + H^2$	Acide hyposulfureux
$S^2O^6 + H^2$	Acide hyposulfurique ;
$SO^3N^2 + H^2$	Acide nitrosulfurique ;
$S^2Cy^2 + H^2$	Acide hydrosulfocyanique ;
$S^2C^2 + H^2$	Acide sulfocarbonique.

Gerhardt, un peu plus tard, accepta et développa les idées de Davy, de Dulong et de Liébig. « Nous appellerons sels, dit-il, ou corps binomes, tous les composés chimiques formés par deux parties, l'une métallique et l'autre non métallique, pouvant s'échanger par double décomposition. »

Mais, pour lui, cette binarité n'est qu'apparente, le métal ou l'hydrogène ne peuvent être ainsi envisagés séparément du radical auxquels ils sont unis que par une abstraction de l'esprit. En réalité un sel n'est plus un composé renfermant d'un côté un radical oxygéné, et de l'autre un métal, mais bien un groupement unique d'atomes divers, parmi lesquel un ou plusieurs atomes de métaux sont capables d'être échangés contre d'autres atomes métalliques ou contre de l'hydrogène. Il opposa ainsi à la théorie dualistique la théorie unitaire, dans laquelle les combinaisons, au lieu de se faire par addition, se produisent par substitution.

«Généralisant les vues que MM. Dumas et Laurent avaient émises au sujet des combinaisons organiques, dit Wurtz, Gerhardt envisagea tous les sels en général, tous les acides, tous les oxydes de la chimie minérale, comme constituant des molécules uniques formés d'atomes dont quelques-uns peuvent être échangés par voie de double décomposition. Au point de vue dualistique il opposa donc le point de vue *unitaire*, à l'idée de combinaisons résultant d'une *addition* d'éléments, celle de composée formée par *substitution*. Un acide est un corps hydrogéné dont l'hydrogène peut être échangé facilement, par double décomposition, contre une quantité équivalente de métal. De cet échange résulte un sel. Comment les choses se passent-elles lorsque l'acide nitrique réagit sur la potasse? L'atome de potassium de cette base, qui est un hydrate, va prendre la place de l'atome d'hydrogène de l'acide nitrique : il se forme du nitrate de potassium et de l'eau, car l'hydrogène qui a abandonné l'acide nitrique est nécessaire et suffit exactement pour former de l'eau avec les éléments de l'hydrate de potassium dont s'est séparé le potassium. C'est donc une double décomposition qui s'est accomplie ; 2 molécules sont entrées en réaction : l'acide nitrique et l'hydrate de potassium ; 2 nouvelles molécules en sont sorties : le nitrate de potassium et l'eau. Le cas est un peu différent pour l'acide acétique et pour l'oxyde d'argent : celui-ci renferme 2 atomes d'argent et 1 seul atome d'oxygène. 2 molécules d'acide acétique doivent donc intervenir dans la formation de l'acétate d'agent. Chacune d'elle cède 1 atome d'hydrogène à l'oxygène de l'oxyde d'argent pour former de l'eau, et les 2 atômes d'argent, se séparant l'un de l'autre, vont se substituer à l'hydrogène dans les 2 molécules d'acide acétique ; il se forme ainsi 2 molécules d'acétate d'argent. Il résulte de tout cela que les acides et les sels offrent la même constitution, les premiers étant des sels d'hydrogène, les autres des sels de métal.

« Gerhardt est donc entré dans les idées qui avaient été énoncées avant lui, mais il les a faites siennes, non-seulement par les modifications introduites dans la notation, mais encore par le caractère même de ses définitions et de ses formules unitaires. Un sel n'est plus un composé binaire, renfermant d'un côté un radical oxygéné, de l'autre, un métal ; c'est un tout, c'est un groupement unique d'atomes divers, parmi lesquels un ou plusieurs atomes de métaux sont capables d'être échangés contre d'autres atomes métalliques ou contre de l'hydrogène.

« Comment les atomes sont-ils placés dans la molécule du sel? Gerhardt n'aborde pas cette question, car il ne croit pas qu'on puisse la résoudre. « On « admet, disait-il, que les sels renferment tout formés les éléments d'un acide et

« ceux d'un oxyde, et on fonde cette opinion sur ce fait que beaucoup de sels se « forment par l'union directe d'un acide anhydre avec un oxyde. L'argument est « mauvais, car rien ne prouve que le groupement atomique des éléments qui s'u- « nissent persiste après la combinaison ; c'est là une pure hypothèse. » D'après Gerhardt, l'arrangement qu'affectent les atomes dans un composé complexe est *inaccessible* à l'expérience et défie le raisonnement. C'est donc une vaine entreprise que de définir les corps d'après leur constitution ; tout ce qu'on peut tenter, c'est de les classer d'après leurs fonctions et leurs métamorphoses. Pour exprimer ces dernières d'une manière correcte, il suffit de représenter la composition des corps par des formules unitaires, rigoureusement comparables et donnant une idée exacte de la grandeur moléculaire. Le mouvement atomique qui détermine les métamorphoses des corps peut alors s'exprimer par des équations, où interviennent de telles formules. »

Tous les chimistes n'ont pas adopté les vues de Gerhardt; nous avons déjà énoncé les objections faites à la théorie unitaire (voir tome Ier), il est donc inutile d'y revenir ici. Avant de terminer, nous rapporterons cependant les réflexions suivantes de M. Rousseau.

« A la suite de la découverte de la polyatomicité de l'acide phosphorique, de la glycérine, des sucres, des glycols, on invoqua, pour expliquer cette curieuse propriété, l'existence de radicaux non saturés, et on désigna ces êtres fictifs sous le nom de glycéryle, de phosphoryle, de surfuryle, de carbonyle, d'hydroxyle, etc. Cette première étape fut bientôt franchie, et l'idée de saturation et d'atomicité fut étendue aux éléments eux-mêmes, qu'on classa en mono, bi, tri, tétra-atomiques. Enfin, développant ce nouveau point de vue, on ne tarda pas à remplacer les formules typiques par des formules schématiques, dites de *constitution*, dans lesquelles sont figurées les *liaisons* qu'on suppose exister entre les divers éléments. Depuis quelques années, des figures géométriques compliquées à l'aide desquelles on prétend représenter les groupements des atomes dans les molécules, encombrent les pages de certains recueils périodiques, de ceux-là surtout qui se publient en langue allemande, et rappellent ainsi, par leurs assemblages bizarres de lettres, de lignes doubles et triples, d'hexagones garnis à leurs sommets d'appendices cartériformes, l'aspect des vieux grimoires cabalistiques plutôt que l'apparence de traités de science moderne. Singulière évolution d'une théorie qui, née d'une réaction contre les conséquences absurdes du dualisme, est arrivé, par un enchaînement fatal, à dépasser les aberrations de la doctrine qu'elle était destinée à battre en brèche.

« Le problème de la chimie est aujourd'hui changé. Renonçant définitivement à ces considérations métaphysiques, en dehors de toute vérification expérimentale, sur la position relative des atomes dans la molécule, la science actuelle s'attache surtout à la mesure des actions réciproques des éléments, d'après les quantités de chaleur mises en jeu dans les réactions. Or, d'après le principe de l'équivalence thermique des transformations chimiques, la quantité de chaleur dégagée pour amener un système de corps simples à un état final déterminé est indépendant des états intermédiaires. Peu importent à ce point de vue les conjectures que l'on peut faire sur la nature des réactions qui président

à la combinaison des sels et des acides. La chaleur dégagée est identique dans l'hypothèse : soit d'une double décomposition entre les éléments de la base et ceux de l'acide, soit d'un déplacement de l'eau de l'hydrate acide par la base.

« On peut donc employer indifféremment les formules qui correspondent à l'une et à l'autre théorie, suivant que l'on envisage la composition brute du sel, ou que l'on veut mettre en évidence la base ou l'eau basique qu'il renferme.

Dissolutions salines. — On a longtemps considéré les phénomènes de dissolution comme purement mécaniques. « Les uns, dit Chaptal, ont supposé des étuis dans le dissolvant, des pointes dans le corps dissous. Newton admet des pores dans l'eau, dans lesquels les sels vont se nicher, et explique ainsi pourquoi l'eau n'augmente pas de volume en proportion du corps dissous. Gassendi suppose des pores de diverses formes pour concevoir comment l'eau saturée d'un sel peut en dissoudre d'autres d'une nouvelle espèce. »

Musschenbroek explique la dissolution des sels dans l'eau de la façon suivante :

« Tous les sels se fondent dans l'eau, parce que les parties salines attirent fortement les parties aqueuses ; celles-ci, cédant à la force qui les maîtrise, se jettent avec violence contre les parties salines, pénètrent dans leurs pores, écartent leurs parties solides les unes des autres, et surmontent la cohésion qu'elles ont entre elles ; de là les parties salines se séparent de la masse qu'elles formaient ; ces parties, attirées par les molécules d'eau latérales qui se présentent, commencent à se mouvoir, en suivant la diagonale d'un parallélogramme construit sur la direction des forces attractives, et s'écartent davantage de la masse de sel qu'elles abandonnent ; de sorte qu'elles se jettent, et qu'elles se répandent dans le dissolvant, qu'elles s'assimilent avec lui et nagent dans toute son étendue. La vertu attractive produit donc alors entre ces parties un mouvement qui n'existait point avant l'opération ; ce mouvement subsiste jusqu'à ce que toute la masse de sel soit fondue, et que ses parties, séparées les unes des autres, se soient également distribuées dans toute l'étendue du dissolvant, dans lequel elles flotteront et demeureront suspendues, quoiqu'elles soient spécifiquement plus pesantes que le liquide qui les soutient ; à moins que ces parties, venant à s'unir entre elles et à former de trop grandes masses, n'acquièrent un poids considérable, propre à surmonter la force attractive du dissolvant qui les soutient. »

Lavoisier a établi une différence entre la solution et la dissolution : « On a longtemps confondu en chimie, dit-il, la solution et la dissolution, et l'on désignait par le même nom la division des parties d'un sel dans un fluide tel que l'eau, et la division d'un métal dans un acide. Quelques réflexions sur les effets de ces deux opérations feront sentir qu'il n'est pas possible de les confondre.

« Dans la solution des sels, les molécules salines sont simplement écartées les unes des autres, mais ni le sel, ni l'eau n'éprouvent aucune décomposition, et on peut les retrouver l'un et l'autre en même quantité qu'avant l'opération. On

peut dire la même chose de la dissolution des résines dans l'alcool et dans les dissolvants spiritueux.

« Dans la dissolution des métaux, au contraire, il y a toujours ou décomposition de l'acide, ou décomposition de l'eau ; le métal s'oxygène, il passe à l'état d'oxyde ; une substance gazeuse se dégage ; en sorte, qu'à proprement parler, aucune des substances après la dissolution n'est dans le même état où elle était auparavant. C'est uniquement de la solution dont il sera question dans cet article.

« Pour bien saisir ce qui se passe dans la solution des sels, il faut savoir qu'il se complique deux effets dans la plupart de ces opérations : solution par l'eau et solution par le calorique ; et comme cette distinction donne l'explication de la plupart des phénomènes relatifs à la solution, je vais insister pour la bien faire entendre.

« Le nitrate de potasse, vulgairement appelé salpêtre, contient très peu d'eau de cristallisation ; une foule d'expériences le prouvent ; peut-être même n'en contient-il pas ; cependant il se liquéfie à un degré de chaleur qui surpasse à peine celui de l'eau bouillante. Ce n'est donc point à l'aide de son eau de cristallisation qu'il se liquéfie, mais parce qu'il est très fusible de sa nature, et qu'il passe de l'état solide à l'état liquide, un peu au-dessus de la chaleur de l'eau bouillante. Tous les sels sont de même susceptibles d'être liquéfiés par le calorique, mais à une température plus ou moins haute. Les uns, comme les acétites de potasse et de soude, se fondent et se liquéfient à une chaleur très médiocre ; les autres, au contraire, comme le sulfate de chaux, le sulfate de potasse, etc., exigent une des plus fortes chaleur que nous puissions produire. Cette liquéfaction des sels par le calorique présente exactement les mêmes phénomènes que la liquéfaction de la glace. Premièrement, elle s'opère de même à un degré de chaleur déterminé pour chaque sel, et ce degré est constant pendant tout le temps que dure la liquéfaction du sel. Secondement, il y a emploi de calorique au moment où le sel se fond, dégagement lorsqu'il se fige ; tous phénomènes généraux, et qui ont lieu lors du passage d'un corps quelconque de l'état concret à l'état fluide, et réciproquement.

« Ces phénomènes de la solution par le calorique se compliquent toujours plus ou moins avec ceux de la solution par l'eau. On en sera convaincu si l'on considère qu'on ne peut verser de l'eau sur un sel pour le dissoudre, sans employer réellement un dissolvant mixte, l'eau et le calorique ; or on peut distinguer plusieurs cas différents, suivant la nature et la manière d'être de chaque sel. Si par exemple un sel est très peu soluble dans l'eau, et qu'il le soit beaucoup par le calorique, il est clair que ce sel sera très peu soluble à l'eau froide, et qu'il le sera beaucoup, au contraire, à l'eau chaude ; tel est le nitrate de potasse, et surtout le muriate oxygéné de potasse (chlorate de potasse). Si un autre sel est au contraire à la fois peu soluble dans l'eau, et peu soluble dans le calorique, il sera peu soluble dans l'eau froide comme dans l'eau chaude, et la différence ne sera pas très considérable ; c'est ce qui arrive au sulfate de chaux.

« On voit donc qu'il y a une relation nécessaire entre ces trois choses : solubilité d'un sel dans l'eau froide, solubilité du même sel dans l'eau bouillante,

degré auquel ce même sel se liquéfie par le calorique seul et sans le secours de l'eau ; que la solubilité d'un sel à chaud et à froid est d'autant plus grande qu'il est plus soluble par le calorique, ou, ce qui revient au même, qu'il est susceptible de se liquéfier à un degré plus inférieur de l'échelle du thermomètre. »

Berthollet, dans sa *Statique chimique*, a expliqué l'action de l'eau sur les corps solides de la façon suivante : L'eau a évidemment de l'affinité pour tous ceux des corps avec lesquels elle peut se combiner ; mais l'affinité est mutuelle ; et on peut tout aussi convenablement considérer le solide comme agissant sur le liquide, que d'attribuer cette action au liquide sur le solide. Elle s'exerce réciproquement et dans le même temps ; mais, par chacun de ces corps, avec une force qui sera proportionnelle à sa masse. Or une circonstance particulière de l'action des liquides sur les solides, c'est qu'elle ne peut avoir lieu qu'au point de contact, ou au moins tout près de ce point. Il importe donc alors fort peu, en ce qui concerne la masse, que l'action sur le solide s'exerce par une grande ou une petite quantité du liquide, puisque, dans l'un et l'autre cas, les points du contact, et par conséquent la sphère d'activité du liquide, sont les mêmes.

Lorsqu'un corps solide est plongé dans un liquide pour lequel il a de l'affinité, l'action est toujours limitée à une très petite portion, quelle que puisse être la quantité de ce liquide. Il s'ensuit que le liquide n'est pas d'abord capable de détruire la cohésion du solide. Celui-ci s'en imbibe, s'y combine, tandis que de nouvelles portions du liquide viennent en contact et commencent à exercer leur action. Si l'affinité entre le solide et le liquide est faible, la combinaison n'a lieu que jusqu'à ce que la force d'affinité soit tellement diminuée par la quantité d'eau déjà unie, qu'elle ne soit plus capable de vaincre la force de cohésion des molécules du solide. Alors ces deux forces restent nécessairement stationnaires, et le composé continue d'être solide.

S'il existe une grande affinité entre l'eau et le solide, de nouvelles doses de ce liquide continuent de se combiner avec les atomes du solide, et ces atomes sont ainsi séparés de plus en plus loin les uns des autres ; mais à mesure que cette distance s'accroît, la force de cohésion va toujours en diminuant, tandis que le liquide, par l'augmentation de sa masse, devient capable d'agir avec une énergie d'autant plus grande. La cohésion du solide sera donc graduellement détruite ; ses molécules se trouveront placées à de trop grandes distances les unes des autres, et dispersées également à travers le liquide ; c'est cet effet qu'on appelle la dissolution.

Si on ajoute une nouvelle quantité du solide après qu'une portion en a été ainsi dissoute par le liquide, cette dose additionnelle sera dissoute de la même manière. Mais au moyen de cette portion du solide ajouté, les molécules du solide dissous se trouveront rapprochées entre elles dans le liquide, leur masse s'accroîtra relativement à celle du liquide, elles agiront donc avec plus de force sur lui ; d'où il suit que le liquide n'en pourra exercer qu'une plus faible sur les nouvelles portions du solide.

En continuant d'en ajouter ainsi jusqu'à ce que l'action du liquide soit assez affaiblie pour ne pouvoir plus vaincre la force de cohésion du solide, alors il

refusera d'en dissoudre davantage. Lorsqu'un liquide est arrivé à ce point, on dit qu'il est saturé. Si l'on supposait que la dissolution continuât d'avoir lieu, les molécules du solide dissous se trouveraient rapprochées de si près les unes des autres, que leur force de cohésion l'emporterait sur celle de l'affinité du liquide pour elles ; ces molécules céderaient donc en partie à cette force de cohésion, et il se reformerait une nouvelle portion du solide. La saturation d'un liquide ne résulte donc pas alors de ce que son affinité pour le solide est satisfaite, mais de ce qu'elle n'est pas supérieure à la force de la tendance à la cohésion des molécules combinées. Or, lorsqu'un liquide est saturé d'un solide, si on parvient, par un moyen quelconque, à enlever une portion de ce liquide, la force de cohésion des molécules du solide devra reprendre la supériorité ; il en résultera qu'elles s'uniront et formeront de nouveau des corps solides jusqu'à ce que leur nombre soit assez diminué pour que leur attraction mutuelle se trouve encore une fois contrebalancée par l'affinité du liquide. C'est ainsi que l'évaporation des liquides donne lieu à la cristallisation des corps qu'ils tiennent en dissolution.

Si l'affinité entre l'eau et le solide n'est pas suffisante pour altérer en aucune manière la cohésion des molécules du solide, il n'y aura point de combinaison de l'eau avec ce corps, elle ne fera que mouiller sa surface ; et si l'affinité de l'eau pour le solide est encore plus faible que la force réciproque des molécules de ce liquide, alors il n'humectera même pas la surface du corps.

En 1819, Gay-Lussac, dans son premier *Mémoire sur la dissolubilité des sels dans l'eau*, considéra la dissolution comme un phénomène physique analogue aux phénomènes de fusion et de vaporisation. Il admit, comme Lavoisier, qu'un sel fusible à 100° se mêlait à cette température en toutes proportions avec l'eau. Mais de nouvelles expériences l'amenèrent à combattre la doctrine qu'il avait d'abord adoptée. « Cherchons, dit-il, des corps réunissant la double condition d'être solubles dans un dissolvant et de pouvoir se présenter solides et liquides dans les limites abordables de température pour la détermination de leur solubilité.

« Parmi les sels, je n'en connais pas qui réunissent ces deux conditions.

« Parmi les acides, j'avais cru que l'acide camphorique, dont on trouve une table de solubilité dans Berzélius, d'après Brandes, me fournirait un exemple de solubilité dans les circonstances désirées ; et, en effet, cet acide, dont la fusibilité est donnée à 63°, paraît présenter une solubilité au-dessous et au-dessus de ce terme, qui serait soumise à une loi de continuité régulière. Mais, ayant voulu répéter les expériences de Brandes avec l'acide camphorique, tel qu'on l'obtient depuis M. Liebig, j'ai reconnu que cet acide ne fond même pas à 300°, et j'ai dû, en conséquence, l'abandonner.

« Parmi les corps inflammables, la cétine, la paraffine, les acides gras solides, ne présentent aucune anomalie dans leur solubilité dans l'alcool, en passant de l'état solide à l'état liquide ; la progression, à mesure que la température s'élève, est parfaitement continue et régulière.

« Or, la cohésion de ces différents corps, pendant qu'ils sont solides, étant plus grande que lorsqu'ils sont liquides, et leur solubilité n'étant pas troublée à

l'instant du passage d'un état à l'autre, ni avant, ni après, ni aux environs, il faut de toute nécessité qu'elle soit indépendante de la cohésion » (*Mémoire sur la cohésion*, 1839).

Dans l'état actuel de la science, l'opinion la plus vraisemblable consiste à regarder la dissolution comme intermédiaire entre le mélange et la combinaison proprement dite. « Elle est caractérisée, dit M. Berthelot, par cette circonstance qu'il existe un rapport constant et défini pour chaque température entre le poids du corps dissous et celui du dissolvant (coefficient de solubilité). Ce rapport n'est pas modifié d'une manière appréciable par la présence d'une petite quantité d'un sel étranger, dénué d'action chimique sur le corps dissous. Le coefficient de solubilité change avec la température ; il croît généralement à mesure que celle-ci s'élève. Réciproquement, si la température s'abaisse, le solide se dépose et la liqueur en retient précisément la même proportion qui l'avait saturée pendant l'opération inverse.

« Les phénomènes de la dissolution normale sont, en quelque sorte, intermédiaires entre le simple mélange et la combinaison véritable. En effet, d'une part, l'aptitude à s'unir pour former un système homogène indique une affinité réelle entre le solide et le dissolvant ; mais, d'autre part, cette union cesse sous l'influence d'une simple évaporation, et elle se produit, en apparence du moins, suivant des proportions qui varient d'une manière continue avec la température.

« Cependant, il me paraît probable que le point de départ de la dissolution proprement dite réside dans la formation de certaines combinaisons définies entre le dissolvant et le corps dissous. Tels seraient les hydrates définis formés au sein de la liqueur même, entre les sels et l'eau existant dans cette liqueur ; hydrates analogues ou identiques aux hydrates définis des mêmes composants, connus dans l'état cristallisé.

« Qu'il existe réellement des hydrates définis, formés par l'union de l'eau avec les acides, les bases, les sels et autres corps qu'elle est susceptible de dissoudre, c'est ce qui est absolument démontré, toutes les fois que ces hydrates peuvent être isolés sous forme de cristaux, comme il arrive pour l'acide sulfurique : $S^2H^2O^8 + H^2O^2$; pour l'acide oxalique : $C^4H^2O^8 + 2H^2O^2$; pour l'hydrate de potasse : $KHO^2 + 2H^2O^2$; pour les hydrates de baryte et de strontiane : $BaHO^2 + 9HO$, $SrHO^2 + 9HO$, etc. Les exemples relatifs aux hydrates salins sont trop nombreux pour être cités ici en détail.

« On est donc conduit tout naturellement à se demander si ces hydrates ne subsisteraient pas jusque dans la dissolution, et s'il ne s'en formerait pas d'analogues, dans les cas mêmes où l'on ne saurait pas les isoler par cristallisation.

« Je pense, en effet, qu'il en est ainsi, et que chaque dissolution est réellement formée par le mélange d'une partie du dissolvant libre, avec une partie des corps dissous, combinée au dissolvant suivant la loi des proportions définies. Tantôt cette combinaison se formerait intégralement et d'une façon exclusive ; tantôt, au contraire, cette combinaison ne se formerait qu'en partie, le tout constituant un système dissocié, dans lequel le corps anhydre coexiste avec

l'eau et son hydrate. Plusieurs hydrates définis d'un même corps dissous, les uns stables, les autres dissociés, peuvent exister à la fois au sein d'une dissolution. Ils constituent alors un système en équilibre, dans lequel les proportions relatives de chaque hydrate varient avec la quantité d'eau, la température, ainsi qu'avec la présence des autres corps, acides, bases ou sels, capables de s'unir pour leur propre compte, soit à l'eau, soit au corps primitivement dissous. Ce serait le degré inégal de cette dissociation des hydrates, variable avec la température, qui ferait varier le coefficient de solubilité du corps dissous lui-même. »

En général, la solubilité d'un sel varie avec la température ; ordinairement, elle augmente quand la température s'élève. Mais certains sels, le chlorure de sodium par exemple, ne sont pas plus solubles à chaud qu'à froid; et quelques-uns sont même moins solubles à chaud qu'à froid, tel est le sulfate de chaux.

Lorsque l'eau a dissous toute la quantité de sel qu'elle peut renfermer à une température donnée, on dit qu'elle est *saturée*.

On peut représenter graphiquement par une courbe la relation qui existe entre la quantité de sel dissoute dans un poids connu d'eau et la température correspondante. On prend sur une ligne horizontale indéfinie (*ligne des abscisses*) des longueurs égales entre elles, et on convient que chacune d'elles représente cinq degrés de température par exemple : en chacun de ces points, on élève des perpendiculaires (*ordonnées*), sur lesquelles on prend des longueurs proportionnelles au poids du sel dissous dans un même poids d'eau à ces différentes températures. On joint ensuite par un trait continu les extrémités des longueurs ainsi déterminées, et on obtient la courbe de solubilité de ce sel.

On fait usage, pour construire ces courbes, d'un papier quadrillé. Il suffit, en général, pour connaître la courbe de solubilité d'un sel, de déterminer les quantités de ce sel dissoutes dans un même poids d'eau à différentes températures convenablement espacées. On élève ensuite sur la ligne horizontale des perpendiculaires aux points correspondants aux températures auxquelles on a opéré, puis on prend respectivement sur celles-ci des longueurs proportionnelles aux poids du sel dissous à chaque température; on joint ensuite tous ces points par une courbe, laquelle fait connaître la solubilité du sel aux températures intermédiaires ; il suffit, en effet, pour obtenir celles-ci de mesurer, sur la perpendiculaire élevée au point correspondant à cette température, la longueur comprise entre la ligne horizontale et la courbe.

Gay-Lussac, en 1819, s'est occupé tout particulièrement de la solubilité des sels dans l'eau.

« On obtient, dit-il, une dissolution saline parfaitement saturée des deux manières suivantes : en faisant chauffer l'eau avec le sel, et la laissant refroidir jusqu'à la température pour laquelle on cherche la solubilité ; ou bien en mettant dans de l'eau froide un grand excès de sel et en élevant graduellement la température. Dans chaque cas, il faut maintenir constante la température finale pendant deux heures au moins, et remuer fréquemment la dissolution saline, pour être bien assuré de sa parfaite saturation. Par des expériences directes, faites avec beaucoup de soin, j'ai reconnu que ces deux procédés donnent absolument le même résultat...

« Ayant saturé l'eau d'un sel à une température déterminée, on prend un matras de la capacité de 150 à 200 gr. d'eau et dont le col a de 15 à 18 cent. de longueur ; après l'avoir pesé vide, on le remplit au quart environ de la dissolution saline, et on le pèse de nouveau. Pour évaporer l'eau, on saisit le matras par son col avec des pinces, et on le tient sur un brasier ardent sous un angle d'environ 45°, en ayant l'attention de le remuer continuellement et de donner au liquide un mouvement giratoire, afin de favoriser l'ébullition et de prévenir les soubresauts qui sont fréquents pour quelques sels, dès que, par l'évaporation, il commence à se déposer des cristaux. Lorsque la masse saline est desséchée, et qu'il ne s'en dégage plus de vapeur d'eau à une chaleur presque rouge, on souffle dans le matras avec un tube de verre adapté à l'extrémité d'un soufflet, afin d'en chasser la vapeur aqueuse qui remplit sa capacité ; on laisse ensuite refroidir le matras, et on le pèse. On connaît alors la proportion de l'eau au sel qu'elle tenait en dissolution, et on l'exprime en représentant le poids de l'eau par 100. Chacun des résultats suivants est la moyenne d'au moins deux expériences.

Solubilité du chlorure de potassium.

Températures.	Chlorure dissous par 100 p. d'eau.
0°,00	29,21
19,35	34,53
52,39	43,59
79,58	50,93
109,60	59,26

« Si l'on construit ces résultats en prenant pour abscisses les degrés de température, et pour ordonnées les quantités de sel dissoutes par 100 parties d'eau, on verra qu'ils peuvent être représentés par une ligne droite. Pour trouver son équation, on a supposé constante l'ordonnée 34,53 correspondante à 19°,35, parce que les expériences de solubilité à des températures moyennes doivent être en général plus exactes que celles faites à des températures qui s'en éloignent beaucoup, et on a assujetti la ligne droite à passer successivement par l'extrémité de chaque ordonnée représentant la solubilité. Il en est résulté, pour la tangente de l'angle que fait la droite avec la ligne des abscisses, les valeurs suivantes :

0,2749 ; 0,2742 ; 0,2723 ; 0,2740,

dont la moyenne est : 0,2738.

« L'équation de la ligne de la solubilité du chlorure de potassium sera, par conséquent :

$$y = 0{,}2738\,x^0 + 29{,}23.$$

« Elle peut être employée avec certitude pour trouver la solubilité du chlorure de potassium à toutes les températures comprises entre les deux extrêmes 0° et 109°,6 ; mais elle ne pourrait très probablement plus servir à des températures beaucoup plus élevées ou beaucoup plus basses. Cette équation est construite dans la figure 58 sous la dénomination de *chlorure de potassium*. Au moyen des

divisions des lignes sur lesquelles sont comptées les températures et les solubilités, on trouvera facilement sans calcul la solubilité correspondante à une température déterminée.

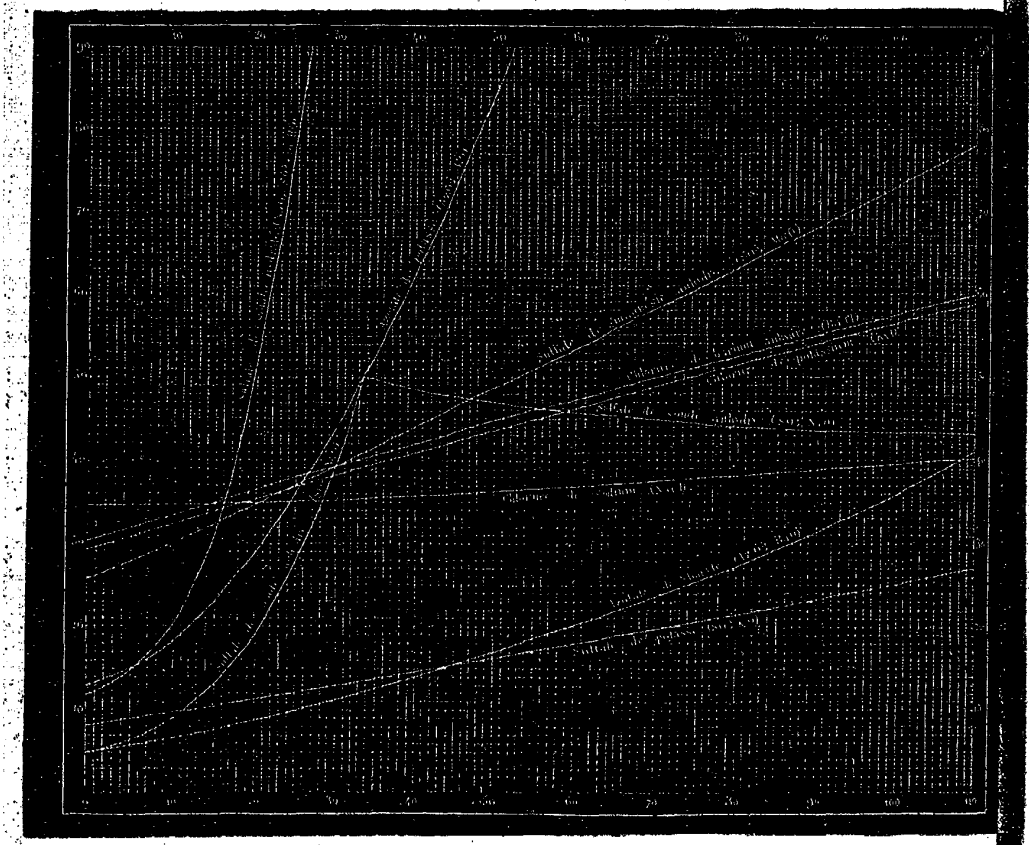


Fig. 58. — Courbes de solubilité de quelques sels.

Solubilité du chlorure de baryum.

Température	Sel dissous par 100 p. d'eau.
15°,64	34,86
49,31	43,84
74,89	50,94
105,48	59,58

L'équation de la ligne de solubilité est :

$$y = 0{,}2711\ x^{\circ} + 30{,}62.$$

« Dans ces expériences, le chlorure de baryum est supposé anhydre ; mais comme, lorsqu'il cristallise, il retient deux proportions d'eau 22,65, pour une de chlorure 131,1, il faut nécessairement, pour comparer sa solubilité à celle des autres sels, augmenter chaque nombre de solubilité de ce même nombre multiplié par le rapport de 22,65 à 131,1, et diminuer d'autant la quantité d'eau. En faisant cette correction, les résultats précédents se changent en ceux-ci :

Température.	Chlorure dissous par 100 p. d'eau.
15°,64	43,50
49,31	55,63
74,89	65,51
105,48	77,89

« Ces résultats sont représentés par une courbe peu différente de la ligne droite ; elle est tracée dans la planche.

Solubilité du chlorure de sodium.

Température.	Chlorure dissous dans 100 p. d'eau.
13°,89	35,81
16,90	35,88
59,93	37,14
109,73	40,38

« La ligne de solubilité de ce chlorure n'est pas une ligne droite, car l'équation d'une ligne passant par les deux ordonnées extrêmes 35,81 et 40,38 est $y = 0{,}04768\,x^{o} + 35{,}15$, et la solubilité, calculée d'après cette équation pour la température 59°,93 est 38,01, au lieu de 37,14 que donne l'expérience. A la température 0°, j'ai trouvé une solubilité un peu plus forte qu'à 13°,89, et je me propose de faire des expériences pour éclaircir cette anomalie.

Solubilité du sulfate de potasse.

Température	Sel dissous par 100 p. d'eau.
12°,72	10,57
49,08	16,91
63,90	19,29
101,50	26,33

« La ligne de solubilité est une ligne droite dont l'équation est :

$$y = 0{,}1741\,x^{o} + 8{,}36.$$

Solubilité du sulfate de magnésie.

Température	Sel cristallisé dissous par 100 p. d'eau.
14°,58	32,76
39,86	45,05
49,08	49,18
64,35	56,75
97,03	72,30

« La ligne de solubilité est une ligne droite dont l'équation est :

$$y = 0{,}47816\,x^{o} + 25{,}76.$$

« Le sulfate de magnésie est ici supposé anhydre : mais, comme il cristallise

en retenant 7 proportions d'eau 79,3 pour une proportion de sel 74,6, chaque nombre qui exprime la solubilité doit être augmenté de ce nombre multiplié par le rapport de 79,3 à 74,6, et la quantité d'eau correspondante être diminuée d'autant. On aura ainsi, pour la solubilité du sulfate de magnésie cristallisé, les résultats suivants :

Température	Sel cristallisé dissous par 100 p. d'eau.
14°,58	103,69
39,86	178,34
49,08	212,61
64,35	295,13
97,03	644,44

« Ces résultats ne sont plus proportionnels aux températures ; ils croissent dans un rapport beaucoup plus grand.

Solubilité du sulfate de soude.

Température	Sel anhydre dissous par 100 p. d'eau.	Sel cristallisé dissous par 100 p. d'eau.
0°,00	5,02	12,17
11,67	10,12	26,38
13,30	11,74	31,33
17,91	16,73	48,28
25,05	28,11	99,48
28,76	37,35	161,53
30,75	43,05	215,77
31,84	47,37	270,22
32,73	50,65	322,12
33,88	50,04	291,44
40,15	48,78	276,91
45,04	47,81	262,35
50,40	46,82	
59,79	45,42	
70,61	44,35	
84,42	42,96	
103,17	42,65	

« On voit par ces résultats que la solubilité du sulfate de soude suit une marche très singulière. Après avoir augmenté rapidement jusqu'à la température d'environ 33°, où elle est à son maximum, elle va en diminuant jusqu'à 103°,17, et à ce terme, elle est à peu près la même que celle qui correspond à 30°,5. Le sulfate de soude offre le second exemple d'un corps dont la solubilité décroît lorsque la température augmente, à partir d'un certain terme ; car M. Dalton a déjà reconnu à la chaux la même propriété. On a tracé dans la planche la ligne de solubilité du sulfate anhydre ; elle est formée par deux branches convexes vers l'axe des abscisses, ayant un point de rebroussement correspondant à peu près à la température 33°. On n'a pu représenter qu'une petite portion de la ligne de solubilité du sulfate cristallisé à cause de l'étendue des ordonnées : cette ligne ne pourrait d'ailleurs servir au-delà de 50°, parce que le sulfate de soude

ne contient plus alors une quantité d'eau aussi considérable que dans les températures basses..... »

D'après M. Nordenskjold, si Gay-Lussac n'a pu réussir à représenter les solubilités des sels par des formules, c'est parce qu'il opérait sur des mélanges d'hydrates, provenant des quantités variables d'eau de cristallisation que renferment certains sels tels que le sulfate de soude à des températures diverses. Il admet que l'on peut trouver une relation générale entre la quantité S d'un sel dissous dans l'eau à une température donnée t, et cette température ; cette relation serait la suivante :

$$\frac{ds}{S} = f(t)\,dt$$

elle devient :

$$\text{Log. } S = a + bt$$

si l'on regarde $f(t)$ comme une constante. En opérant sur les chlorures de potassium, de sodium, de baryum et d'ammonium, sur les azotates de potasse, de soude et de baryte, sur les chlorate, sulfate et chromate de potasse, le savant suédois a trouvé que la formule

$$\text{Log. } S = a + bt + ct^2$$

représente très exactement les résultats de ses expériences.

M. Etard a proposé de substituer aux courbes de Gay-Lussac, donnant la quantité de sel qui peut se dissoudre dans 100 p. d'eau, d'autres courbes de solubilité exprimant la quantité de sel anhydre contenue dans 100 p. en poids de la solution. On a ainsi, pour chaque température, la composition centésimale de la liqueur.

Sursaturation. — En général, lorsqu'on abandonne au refroidissement une solution saturée à chaud, le corps dissous se dépose sous forme de cristaux. Mais depuis longtemps on avait remarqué qu'une solution de sulfate de soude saturée à chaud, contenue dans un vase fermé, peut être conservée liquide à la température ordinaire sans abandonner de cristaux, bien qu'elle contienne six ou sept fois plus de sel qu'elle n'en dissoudrait à cette même température. On a donné à ce phénomène le nom de *sursaturation*.

Il arrive qu'un liquide sursaturé se prend subitement en masse cristalline à un certain moment, avec un dégagement de chaleur. On expliquait ce dégagement de chaleur en disant que le corps, par sa solidification, abandonnait la chaleur qu'il avait absorbée pour se dissoudre, mais la cause même de cette solidification resta cependant longtemps inconnue.

Gay-Lussac, dans son *Mémoire sur la solubilité des sels*, s'occupa de la sursaturation. « La saturation, dans une dissolution saline de température invariable, est le terme auquel le dissolvant, toujours en contact avec le sel, ne peut plus ni en prendre, ni en abandonner aucune portion. Ce terme est le seul que l'on doit adopter, parce qu'il est déterminé par des forces chimiques et qu'il reste constant tant que ces forces restent constantes. D'après cette définition, toute dissolution saline pouvant abandonner du sel, sans que la température change, est nécessairement sursaturée. Je vais montrer qu'en général la sursaturation n'est

point un terme fixe, et que la cause qui la produit est la même que celle qui retient l'eau liquide au-dessous de la température de sa congélation.

« Lorsqu'un liquide doit devenir solide, et même fluide élastique, le changement ne s'opère pas toujours à la température à laquelle il devrait réellement se faire. L'eau, par exemple, dont le point de congélation est à 0°, peut, dans des circonstances convenables, rester liquide à 10 ou 12 degrés au dessous ; et son ébullition, qui dans un vase de métal a lieu à 100°, est très sensiblement retardée dans des vaisseaux de verre. Le même liquide peut aussi conserver en dissolution une plus grande quantité d'acide carbonique que ne le comporte la pression. Les effets de ce genre sont très nombreux : leur intensité, dans des circonstances déterminées, devrait être constante ; mais comme ils ne paraissent dépendre que de l'inertie des molécules, qui est, en général, une force très faible, et qui cède au plus léger effort, on n'est jamais sûr de parvenir au terme où cette intensité serait à son maximum. Par exemple, on a observé dans quelques expériences que l'eau était restée liquide à 10° au-dessous de la température zéro ; mais rien n'indique qu'elle ne puisse conserver sa liquidité à un froid beaucoup plus considérable. Par inertie des molécules, qui est nécessairement une expression un peu vague, il faut entendre une résistance au changement d'état ou d'équilibre, pouvant être produite par plusieurs causes, telles que : la difficulté des changements de position des molécules, dans un milieu parfaitement homogène ; la viscosité du dissolvant ; la propriété conductrice du calorique, qui, en opposant une résistance au dégagement ou à l'absorption du calorique, peut maintenir l'équilibre des molécules ; enfin, peut-être, une influence électrique.

« Ce qu'il y a de certain, c'est que, par des causes qui paraissent étrangères à l'affinité, on prévient ou on détruit tous les effets dont on vient de parler. Ainsi, l'eau se congèle toujours à 0°, elle bout à peu près à 100° dans des vases en verre, elle ne prend point un excès d'acide carbonique, ou elle l'abandonne, lorsqu'on a soin de l'agiter. Il est vrai qu'un morceau de glace introduit dans de l'eau restée liquide au-dessous de 0° détermine très sûrement sa cristallisation, à cause de l'affinité réciproque des molécules aqueuses qui est plus grande à l'état solide qu'à l'état liquide ; mais ce n'est qu'un moyen de plus de détruire l'inertie, et souvent des corps inertes, surtout quand ils ont des aspérités, produisent le même effet.

« Les dissolutions salines sursaturées ont les plus grands rapports avec l'eau restée liquide au-dessous de la température zéro, et tout ce qu'on vient de dire doit leur être appliqué. On peut obtenir ces dissolutions en évaporant très lentement une portion du dissolvant ; mais il vaut encore mieux laisser refroidir par degrés insensibles les dissolutions saturées. Pour quelques sels, comme le sulfate et le carbonate de soude, le refroidissement peut être considérable avant que la cristallisation se détermine ; mais, en général, il doit être très faible. La cause générale qui produit la sursaturation étant évidemment la même pour chaque sel, il suffira d'observer ses effets dans ceux où ils se montrent avec le plus d'intensité. Je prendrai pour exemple le carbonate de soude.

« Une dissolution sursaturée de ce sel cristallise, comme l'eau restée liquide

au-dessous de son point de congélation, soit par l'agitation, soit par l'immersion d'un cristal de carbonate de soude ou d'un corps étranger. De même, encore que pour l'eau, on ne peut assigner le terme auquel la sursaturation s'arrête : ce terme, dans chaque expérience, est tout-à-fait accidentel ; il dépend de la nature du vase, de son poli, de sa propriété conductrice, de l'agitation de l'air. Or, puisqu'on détermine la cristallisation dans une dissolution sursaturée de carbonate de soude par une légère agitation, il faut que la sursaturation dépende non de l'affinité, mais d'une force purement mécanique ; car le mouvement ne peut, par lui-même, produire des effets chimiques....

« La sursaturation ne paraît pas dépendre de l'affinité du sel pour son dissolvant ; car il s'en faut de beaucoup qu'elle lui soit proportionnelle. C'est encore une preuve qu'elle est due à une disposition particulière des molécules salines, en vertu de laquelle elles résistent plus ou moins à leur changement d'état. »

La théorie de Gay-Lussac contenait une part de vérité ; l'*inertie*, invoquée par lui, rend compte, en effet, du retard de la cristallisation dans certaines limites de température. Mais il est une autre classe de phénomènes, découverte également par Gay-Lussac, qui ne peuvent s'expliquer par la théorie précédente. « La température de l'air étant de 12 à 18°, dit-il dans son *Mémoire sur l'influence de la pression de l'air sur la cristallisation des sels*, j'ai enfermé une dissolution de sulfate de soude, saturée à la température de son ébullition, dans un petit tube effilé, que j'ai rempli aux trois quarts ; je l'ai fait bouillir, et je l'ai fermé ensuite à la lampe. Après son refroidissement, il ne s'y était formé aucun cristal, quoiqu'on eût agité fréquemment. Ayant cassé l'extrémité de la pointe du tube pour donner accès à l'air, le liquide s'est solidifié à l'instant avec dégagement très sensible de chaleur. Il arrive cependant quelquefois que la rentrée de l'air ne détermine pas la cristallisation ; mais si alors on introduit un petit cristal dans la dissolution, ou si on l'agite, elle commence sur le champ à cristalliser. » Gay-Lussac, sans expliquer le phénomène, constate qu'il ne faut pas l'attribuer à la pression atmosphérique.

C'est cette expérience qui a servi de point de départ aux travaux de Lœvel (1850). Lœvel constata que lorsque des solutions saturées et bouillantes de sulfate de soude refroidissent tranquillement dans de larges capsules, elles laissent déposer des cristaux d'un hydrate à 10 équivalents d'eau ; au contraire, refroidies sous des cloches ou couvertes de papier, elles restent sursaturées, et ne laissent déposer des cristaux que si la température devient inférieure à 10 degrés ; les cristaux qui se déposent alors, ne contiennent plus que 7 équivalents d'eau. Lorsqu'on enlève le papier ou les cloches qui recouvrent les solutions saturées, le contact de l'air détermine presque immédiatement la formation de lamelles de sulfate de soude à 10 équivalents d'eau. Il avait, en outre, constaté que le liquide refroidi dans des fioles non bouchées peut revenir sans cristallisation à la température ordinaire ; mais qu'une fois refroidies, les fioles ne résistent que peu de temps à l'action de l'air libre, qui y détermine la formation subite de cristaux de sulfate de soude à 10 équivalents d'eau, tandis qu'enfermées sous des cloches, elles peuvent demeurer sursaturées presque indéfiniment. Il en est de même lorsqu'on opère dans des tubes ouverts : s'ils sont

larges, la cristallisation brusque du sel survient peu de temps après le refroidissement ; si leur ouverture est étroite, la dissolution reste très longtemps sans cristalliser. Lœvel avait aussi vu que des baguettes de verre ou d'autres substances déterminent la cristallisation de la liqueur qu'elles touchent, et que, perdant cette propriété quand on les lave ou qu'on les chauffe, elles la reprennent par une simple exposition à l'air.

Lœvel conclut de ses expériences, que ce n'est pas par une action purement mécanique que l'air et les autres corps chimiquement inertes déterminent la cristallisation subite du sel à 10 équivalents d'eau dans les dissolutions de sulfate de soude, mais que cette cristallisation est « l'effet d'une de ces actions mystérieuses de contact, appelées *actions catalytiques* par M. Berzélius, et dont la science n'a jusqu'à présent pas donné d'explication satisfaisante. »

M. Gernez a entrepris sur la sursaturation une série d'expériences fort intéressantes, et a montré qu'il est nécessaire, pour qu'une solution sursaturée se prenne en masse, qu'elle soit en contact avec une parcelle du sel qu'elle tient en dissolution ou d'un sel isomorphe.

En effet, si on prépare dans une fiole une solution saturée à chaud de sulfate de soude, on peut la refroidir sans qu'il y ait cristallisation ; mais vient-on à introduire dans cette liqueur, à l'aide d'une baguette de verre, une parcelle infiniment petite de sulfate de soude, on voit la cristallisation s'effectuer rapidement en se propageant du cristal introduit jusqu'aux parois du vase.

Si on abandonne à l'air une fiole contenant une solution sursaturée de sulfate de soude, la cristallisation finit toujours par se produire et part toujours d'un point situé dans la projection horizontale du col du ballon. Lorsqu'on maintient le ballon dans une position telle que son col soit incliné, ou si on garantit le liquide sursaturé du contact de l'air, soit en versant à sa surface une couche d'huile, soit en le conservant dans un ballon à long col qu'on effile et qu'on ferme à la lampe lorsque tout l'air en a été expulsé, la cristallisation n'a pas lieu. Vient-on à redresser le ballon de façon à ce que son col devienne vertical ou insuffle-t-on de l'air dans la dissolution sursaturée à travers la couche d'huile, ou, enfin, brise-t-on la pointe du tube effilé, la cristallisation peut se faire subitement avec dégagement de chaleur.

M. Gernez en a conclu que, dans ces différents cas, c'est l'air qui apporte dans la dissolution sursaturée de sulfate de soude une parcelle de ce sel ; en effet, en tamisant cet air à travers du coton ou de l'amiante, il perd la propriété de déterminer la cristallisation.

Pour démontrer la présence du sulfate de soude dans l'air, M. Gernez fait passer à travers de l'eau distillée dans un alambic de platine quelques mètres cubes d'air puisés en pleine campagne : quelques gouttes de cette eau évaporées ensuite sur une lame de verre déposent de petits cristaux de sulfate de soude visibles au microscope. Quelle est l'origine de ce sel ? Voici comment on peut l'expliquer ; la combustion du soufre et des charbons plus ou moins sulfurés verse dans l'atmosphère de l'acide sulfureux, et la putréfaction de certaines matières organiques produit de l'hydrogène sulfuré ; ces deux gaz, au contact de l'air humide, se transforment facilement en acide sulfurique ; et comme, d'un

autre côté, les vents enlèvent, avec l'eau de la mer, du chlorure de sodium, il en résulte du sulfate de soude.

Ainsi, pour qu'une solution sursaturée de sulfate de soude cristallise, il faut qu'elle soit en contact avec une parcelle solide de sulfate de soude. Cette influence tient-elle à la forme cristalline de la parcelle, à sa constitution chimique, ou à l'ensemble de ces deux choses?

Voici une expérience concluante prouvant que cette influence est bien due à la forme cristalline. On prépare une solution sursaturée de tartrate droit de soude et d'ammoniaque, et une solution sursaturée de tartrate gauche de soude et d'ammoniaque; ces deux sels ont la même composition chimique et une même forme cristalline, si ce n'est que certaines facettes hémièdres se rencontrent vers la droite dans le tartrate droit, tandis que, dans le tartrate gauche, elles se présentent vers la gauche du cristal; en un mot, le tartrate gauche est au tartrate droit, comme un objet est à son image dans un miroir. Eh bien! la solution sursaturée de tartrate droit ne cristallise pas au contact d'une parcelle de tartrate gauche; et inversement le sel droit ne détermine pas la cristallisation du sel gauche. Il faut, pour que la cristallisation ait lieu, toucher la solution sursaturée de tartrate droit avec une parcelle de tartrate droit, et la solution sursaturée de tartrate gauche avec une parcelle de tartrate gauche. Cette action élective du cristal droit sur le sel droit, et du cristal gauche sur le sel gauche, permet de préparer à volonté ces deux sels qui existent mélangés dans le paratartrate double de soude et d'ammoniaque. On fait dans ce but une solution sursaturée de ce sel double, et par le contact d'un cristal droit on détermine la cristallisation du sel droit seulement, tandis que le sel gauche reste en dissolution; si c'est, au contraire, un cristal de sel gauche qu'on introduit dans la solution, il se dépose du sel gauche.

M. Gernez a étudié le phénomène de sursaturation sur un grand nombre de sels, et a constaté que toutes les solutions sursaturées cristallisent avec dégagement de chaleur par le contact d'une parcelle du sel qu'elles tiennent en dissolution ou d'un sel isomorphe. Ainsi, l'alun de potasse détermine la cristallisation d'une solution d'alun de thallium, parce que ces deux composés sont isomorphes.

Voici comment Sainte-Clair Deville, se fondant sur les phénomènes étudiés par M. Gernez, explique pourquoi les corps isomorphes peuvent cristalliser ensemble en toutes proportions :

Lorsqu'on plonge un cristal d'alun de chrome dans une solution sursaturée d'alun de potasse, il se recouvre d'une couche incolore d'alun ordinaire; si, ensuite, on introduit ce cristal dans une solution d'alun de chrome, on y détermine une nouvelle couche d'alun violet, et ainsi de suite. Prenons une solution très légèrement sursaturée d'alun de chrome et d'alun d'alumine; en y plongeant un cristal d'alun de chrome, celui-ci se recouvrira d'abord d'une couche continue de sa propre substance, et la liqueur cessera d'être sursaturée de cette espèce d'alun. L'alun d'alumine se précipitera ensuite, et la liqueur, en se concentrant, redeviendra bientôt sursaturée d'alun de chrome qui se déposera à son tour, et ainsi de suite, en produisant un cristal composé de couches concentriques dont

les épaisseurs conserveront entre elles un rapport constant et dépendant des proportions relatives des deux aluns dans la liqueur primitive. L'expérience confirme entièrement cette manière de voir....

Qu'on se figure, dans les conditions propres à leur cristallisation, à une température et à une pression telles que leurs éléments aient exactement les mêmes formes, les carbonates de chaux, de magnésie, de manganèse et de fer. Ces conditions sont réalisées dans les sources minérales où ces carbonates se forment et se déposent encore tous les jours. Ces solutions, comme les solutions d'aluns, se sursatureront alternativement de chacun de ces carbonates. Ceux-ci se déposeront en couches successives d'autant plus minces et d'autant plus régulières que leur solubilité est plus faible et que leurs proportions relatives sont plus constantes. Ces cristaux complexes seront formés de couches parallèles infiniment petites, de telle sorte qu'on pourra les considérer comme parfaitement homogènes, jusqu'à ce qu'une circonstance particulière démontre que cette homogénéité est seulement apparente. C'est ainsi que Dumas a pu constater, après avoir calciné des cristaux rhomboédriques de spath calcaire limpides et incolores, des couches rhomboédriques très régulières d'oxyde rouge de fer provenant de la décomposition de couches primitivement invisibles de fer carbonaté isomorphe avec le carbonate de chaux.

Tous les résultats de M. Gernez ont été confirmés par les expériences de M. Violette.

Dissociation des sels par l'eau. — L'eau décompose certains sels; ainsi le sulfate de protoxyde de mercure $HgO.SO^3$ se décompose en présence de l'eau en sulfate basique $3HgO.SO^3$ qui se dépose, et en acide sulfurique qui se dissout ; le nitrate de bismuth $BiO^3.AzG^5$ est également dédoublé par l'eau en acide azotique et en nitrate basique $3BiO^3.AzO^5$. Beaucoup de sels se décomposent d'une manière analogue.

M. Ditte a particulièrement étudié cette décomposition des sels par l'eau, et a démontré qu'elle a lieu suivant des lois déterminées.

Si on met dans l'eau à $+12^o$ du sulfate de mercure qui est blanc, il se décompose en sulfate basique de mercure $3HgO.SO^3$, qui est jaune, et en acide sulfurique qui se dissout. En ajoutant encore du sulfate de mercure à la liqueur, on voit le sel se décomposer et jaunir, mais on constate qu'au bout d'un certain temps le sel ajouté ne jaunit plus, c'est-à-dire qu'il cesse de se décomposer ; si on cherche alors quelle est la quantité d'acide sulfurique libre contenu dans la liqueur, on trouve qu'elle est de 67 gr. par litre. En répétant cette expérience dans différentes conditions, mais la température restant toujours égale à $+12^o$, on constate toujours que la décomposition du sel s'arrête lorsque la liqueur renferme 67 gr. d'acide sulfurique libre par litre.

« Il y a alors, dit M. Ditte, équilibre entre l'acide sulfurique dissous et le sulfate basique de mercure qui se trouve au sein de l'eau en sa présence ; équilibre entre deux actions inverses, le dédoublement du sulfate neutre en acide sulfurique et sulfate basique, d'une part, la combinaison du sulfate basique avec de l'acide sulfurique pour faire du sulfate neutre, d'autre part; cet équilibre persiste indéfiniment, si les circonstances extérieures ne se modifient pas. »

Si on ajoute alors de l'eau à la liqueur, ce qui revient à lui enlever de l'acide sulfurique, l'équilibre est rompu, et la décomposition du sulfate neutre recommence jusqu'à ce que la liqueur nouvelle contienne par litre 67 gr. d'acide sulfurique libre, puis alors elle s'arrête, et le sel qu'on y ajoute s'y dissout simplement sans se décomposer. Vient-on, au contraire, à verser dans la liqueur en équilibre de l'acide sulfurique au lieu d'eau, l'équilibre est rompu encore, mais en sens inverse ; le sulfate basique se combine à de l'acide sulfurique libre jusqu'à ce que la quantité de cet acide, qui se trouve dans un litre du liquide, soit redevenue de 67 gr. ; alors l'équilibre est de nouveau rétabli.

Ainsi la décomposition du sulfate de mercure en sulfate basique et en acide sulfurique est limitée par cet acide sulfurique même; s'il y a, à $+12^{o}$, 67 gr. d'acide sulfurique libre par litre, le sel se dissout sans se décomposer; s'il y a moins de 67 gr., le sel neutre se décompose jusqu'à ce que cette quantité soit atteinte ; s'il y a plus de 67 gr , le sel neutre se reforme par la combinaison du sulfate basique avec de l'acide sulfurique, jusqu'à ce que la quantité libre de ce dernier soit redescendue à la valeur de 67 gr. par litre.

Le phénomène qui se passe à $+12^{o}$ a lieu à toutes les températures, seulement la quantité d'acide sulfurique libre qu'un litre d'eau doit renfermer pour dissoudre le sulfate neutre sans le décomposer, n'est plus de 67 gr. ; elle augmente avec la température.

Tout ce qui vient d'être dit pour le sulfate de mercure s'applique à tout autre sel décomposable par l'eau.

On voit donc que la décomposition limitée ou dissociation par l'eau s'effectue suivant des lois analogues à celles de la dissociation par la chaleur. En effet, sous l'influence de la chaleur, un composé se dissocie en laissant dégager un élément gazeux, et la réaction s'arrête dès que la tension de celui-ci acquiert une certaine valeur h, qui est la tension de dissociation à la température de l'expérience. Si par une cause quelconque, la pression de cet élément augmente, le composé se reforme, et la tension diminue jusqu'à ce qu'elle ait atteint la tension de dissociation ; si, au contraire, la tension diminue, une nouvelle quantité du corps se décompose, et l'élément gazeux se dégage tant que sa tension est inférieure à la tension de dissociation. C'est donc cette dernière qui établit l'équilibre entre les deux réactions inverses possibles.

Il en est de même lorsqu'un sel se décompose sous l'influence de l'eau en abandonnant un élément soluble ; la réaction s'arrête, en effet, dès que le poids de celui-ci, qui se dissout dans un litre de liquide, atteint, à la température de l'expérience, une valeur déterminée p. Si alors, par une cause quelconque, le poids de l'élément mis en liberté vient à augmenter et dépasse p, le composé se reforme jusqu'à ce que la quantité de cet élément, dissous dans un litre de liquide, soit redevenue égale à p ; lorsqu'au contraire ce poids diminue, une nouvelle quantité du corps se décompose jusqu'à ce que un litre de liquide renferme le poids p de l'élément soluble. C'est donc aussi ce poids p qui établit l'équilibre entre les deux réactions inverses possibles ; il joue donc exactement le même rôle que la tension de dissociation dans les décompositions effectuées par la

chaleur. Et de même que le poids de l'élément gazeux qui se sépare dans la dissociation augmente avec la température, de même lorsqu'un sel se dissout sous l'influence de l'eau, le poids p de l'élément qui se dissout dans un litre du liquide, lorsque l'équilibre est atteint, est d'autant plus considérable que la température à laquelle on opère est élevée.

Ces lois remarquables, découvertes, ainsi que nous l'avons dit, par M. Ditte, s'appliquent également à la décomposition d'un sel par un liquide quelconque autre que l'eau,

CHAPITRE II

LES MÉTAUX ALCALINS ET LEURS PRINCIPAUX COMPOSÉS

Potassium. — Sodium. — Lithium.

LES MÉTAUX ALCALINS

Lavoisier avait pressenti que les terres alcalines étaient, non des corps simples comme on le croyait généralement alors, mais bien des oxydes. Il considérait la potasse, la soude, la chaux, la magnésie, la baryte, l'alumine comme des *bases salifiables* susceptibles de s'unir directement aux acides pour former des sels neutres, sans oxydation préalable, tandis que les métaux étaient obligés, avant de se dissoudre dans les acides, de fixer une certaine proportion d'oxygène provenant de la décomposition de l'eau ou de l'acide. « L'oxygène est donc le moyen d'union entre les métaux et les acides, disait Lavoisier, et cette circonstance qui a lieu pour tous les métaux comme pour tous les acides, pourrait porter à croire que toutes les substances qui ont une grande affinité avec les acides contiennent de l'oxygène. Il est donc assez probable que les quatre terres salifiables que nous avons désignées ci-dessus, contiennent de l'oxygène, et que c'est par ce *latus* qu'elles s'unissent aux acides. Cette considération semblerait appuyer ce que j'ai précédemment avancé à l'article des terres, que ces substances pourraient bien n'être autre chose que des métaux oxydés avec lesquels l'oxygène a plus d'affinité qu'il n'en a avec le charbon, et qui par cette circonstance sont irréductibles. Au reste, ce n'est ici qu'une conjecture que des expériences ultérieures pourront seules ou confirmer ou détruire...

« Il est probable que nous ne connaissons qu'une partie des substances métalliques qui existent dans la nature ; toutes celles, par exemple, qui ont plus d'affinité avec l'oxygène qu'avec le carbone, ne sont pas susceptibles d'être réduites ou ramenées à l'état métallique, et elles ne doivent se présenter à nos yeux que sous la forme d'oxydes qui se confondent pour nous avec les terres. Il est très probable que la baryte que nous venons de ranger dans la classe des terres, est dans ce cas : elle présente dans le détail des expériences des caractères qui la rapprochent beaucoup des substances métalliques. Il serait possible, à la rigueur, que toutes les substances auxquelles nous donnons le nom de terres, ne fussent que des oxydes métalliques, irréductibles par les moyens que nous employons. »

Dans son *Traité élémentaire de chimie*, il revient un peu plus loin sur cette question et ajoute : « Il est à présumer que les terres cesseront bientôt d'être comptées au nombre des substances simples ; elles sont les seules de toute cette classe (des corps simples) qui n'aient point de tendance à s'unir à l'oxygène, et je suis bien porté à croire que cette indifférence pour l'oxygène, s'il m'est permis de me servir de cette expression, tient à ce qu'elles en sont déjà saturées. Les terres, dans cette manière de voir, seraient des substances simples, peut-être des oxydes métalliques oxygénés jusqu'à un certain point...

« Je n'ai point fait entrer dans ce tableau (des corps simples) les alcalis fixes, tels que la potasse et la soude, parce que ces substances sont évidemment composées, quoiqu'on ignore cependant encore la nature des principes qui entrent dans leur combinaison. »

Au commencement du siècle, les expériences de Humphry Davy sont venues confirmer ces vues profondes de Lavoisier.

POTASSIUM ET SODIUM

Ces deux métaux ont été isolés par Davy, en 1807. Le célèbre chimiste anglais expose ainsi sa découverte. « Les recherches que j'avais faites sur la décomposition des acides et sur celle des composés neutres alcalins et terreux, m'avaient prouvé que l'énergie de la décomposition électrique était proportionnelle à la force des électricités opposées dans le circuit, et à la faculté conductrice, ainsi qu'au degré de concentration des substances employées.

« Dans mes premiers essais sur la décomposition des alcalis fixes, j'opérais sur des solutions aqueuses de potasse et de soude saturées (à la température ordinaire) avec les appareils électriques les plus forts qui fussent à ma disposition : c'est-à-dire avec une combinaison des batteries voltaïques qui appartiennent à l'Institution Royale, qui contiennent 24 plaques carrées de cuivre et zinc de douze pouces de côté, 100 plaques de six pouces, et 150 de quatre pouces, chargées avec des solutions d'alun et d'acide nitreux (nitrique) ; mais, dans ce cas, quoiqu'on observât une grande intensité d'action, l'eau seule des solutions était affectée, et l'hydrogène et l'oxygène dégagés, avec production de beaucoup de chaleur et d'une effervescence violente.

« La présence de l'eau paraissant ainsi s'opposer à la décomposition de la matière saline, j'employai la potasse à l'état de fusion ignée. Au moyen d'un courant de gaz oxygène soufflé par un gazomètre, appliqué à la flamme d'une lampe à esprit-de-vin, et porté sur une cuiller de platine contenant de la potasse, je maintins cet alcali pendant quelques minutes dans une forte chaleur rouge, et dans un état de fluidité parfaite. On mettait la cuiller en communication avec le côté positif de la batterie de 100 plaques de six pouces fortement chargée, et un fil de ligature communiquait au pôle négatif.

« Cette disposition fit paraître plusieurs phénomènes brillants. La potasse se montra éminemment conductrice ; et pendant aussi longtemps que la communication fut conservée, on vit paraître au fil négatif une lumière très intense ; et

au point de contact une colonne de flamme qui paraissait due au développement d'une matière combustible.

« Lorsqu'on changea l'ordre, de manière que la cuiller de platine devint négative, on vit à la pointe opposée une lumière vive et constante ; on n'aperçut rien autour d'elle qui ressemblât à une inflammation ; mais on vit s'élever au travers de la potasse, des globules aériformes qui s'enflammaient à mesure dans l'atmosphère.

« Le platine, comme on pouvait s'y attendre, était fortement attaqué ; et il l'était au plus haut degré, dans le cas où il se trouvait dans la partie négative du circuit.

« L'alcali paraissait être sec dans cette expérience, et on pouvait présumer que la matière inflammable provenait de sa décomposition. Le résidu de la potasse n'était point altéré ; on y découvrait, à la vérité, nombre de particules métalliques de couleur gris foncé ; mais il fut prouvé ensuite qu'elles provenaient du platine.

« J'essayai diverses expériences sur l'électrisation de la potasse rendue fluide par la chaleur, dans l'espérance de pouvoir recueillir la matière combustible ; mais ce fut sans succès, je ne pus atteindre mon but qu'en employant l'électricité comme agent commun pour la fusion et la décomposition.

« Quoique la potasse parfaitement desséchée par l'ignition soit un non-conducteur, cependant elle devient conductrice de l'électricité par une très légère addition d'humidité, qui ne détruit pas sensiblement son agrégation solide; et dans cet état elle se fond et se décompose assez promptement par des moyens électriques un peu énergiques.

« On prit un petit morceau de potasse pure qui avait été exposé pendant quelques secondes à l'atmosphère, de manière à acquérir de la faculté conductrice à sa surface ; on le plaça sur un disque isolé de platine mis en communication avec le côté négatif de la batterie de 250 plaques de six et de quatre pouces, dans un état de grande activité ; on amena en contact avec la surface supérieure de l'alcali un fil de platine communiquant avec le côté positif. Tout l'appareil était exposé à l'air libre.

« On ne tarda pas à voir se manifester une action très vive. La potasse commença à se fondre aux deux points d'électrisation. Une effervescence violente se montrait à la surface supérieure : à la surface inférieure, ou négative, on ne voyait aucun dégagement de fluide élastique, mais on découvrait de petits globules qui avaient un éclat métallique très brillant, et qui ressemblaient tout-à-fait à du mercure ; quelques-uns brûlaient avec explosion et flamme vive à l'instant où ils étaient formés ; d'autres subsistaient, mais ils ne tardaient pas à être ternis, et finalement couverts par un enduit blanc, qui se formait à leur surface.

« De nombreux essais me montrèrent bientôt que ces globules n'étaient autre chose que la substance que je cherchais, et un principe inflammable particulier, la base de la potasse. Je trouvai que la présence du platine était une circonstance indifférente au résultat, excepté comme moyen de mettre en évidence les forces électriques qui produisent la décomposition ; et qu'on obtenait toujours la même sustance soit qu'on employât, pour compléter le circuit, des morceaux de cuivre, d'argent, d'or, de plombagine, ou même de charbon.

« Le phénomène était indépendant de la présence de l'air : je trouvai qu'il se manifestait également lorsque l'alcali était sous un récipient dans le vide. »

La découverte du potassium causa à Davy une vive émotion. « Quand il vit, raconte son frère, les petits globules de potassium percer la croûte de la potasse et s'enflammer au contact de l'eau et de l'air, il ne put contenir sa joie : il se promenait dans sa chambre en sautant comme saisi d'un délire extatique ; il lui fallut quelque temps pour se remettre et continuer ses recherches. »

Davy s'assura que les globules brillants obtenus dans ses expériences, et qui jetés sur l'eau produisaient une flamme purpurine, étaient bien constitués par un métal inconnu jusqu'alors ; que la croûte blanche, dont se couvraient les globules, était de la potasse régénérée ; que l'effervescence, remarquée au pôle positif de la pile, provenait de l'oxygène dégagé de la potasse ; que ce métal décomposait l'eau en s'emparant de son oxygène, tandis que l'hydrogène mis en liberté s'enflammait.

Davy donna à ce nouveau métal le nom de *potassium*.

Il appliqua, avec le même succès, ce moyen de décomposition à la soude.

« La soude, soumise au même procédé que la potasse, montra un résultat analogue, mais sa décomposition exigeait une plus grande intensité d'action dans les batteries ; ou bien que l'alcali fût en morceaux plus petits et plus minces.

« Avec la batterie de 100 plaques de dix pouces en pleine activité, j'obtins de bons résultats sur des morceaux de potasse qui pesaient de 40 à 70 grains, et d'une épaisseur qui portait la distance des surfaces métalliques électrisées, à environ un quart de pouce ; mais avec une batterie semblable, il fut impossible de produire ces effets de décomposition sur des morceaux de soude de plus de 15 à 20 grains, et cela seulement lorsque la distance entre les fils étaient d'environ $\frac{1}{8}$ ou $\frac{1}{10}$ de pouce. »

Les expériences de Davy fixèrent donc d'une façon définitive la constitution de la potasse et de la soude.

Par la méthode de Davy on n'obtient que des quantités insignifiantes de potassium ou de sodium. Gay-Lussac et Thénard, dans une note lue à l'Institut le 7 mars 1808, annoncèrent qu'ils étaient parvenus à décomposer la potasse et la soude, sans le secours de la pile voltaïque, en les traitant par le fer à une haute température, dans le laboratoire de l'École Polytechnique. Ils obtinrent ainsi en grande quantité les deux nouveaux métaux.

La même année, Curaudeau parvint à décomposer le carbonate de soude et le carbonate de potasse par le charbon. « La métallisation de la potasse et de la soude ayant lieu avec l'un ou l'autre des deux mélanges que je vais indiquer, dit-il, et réussissant aussi bien dans des cornues de grès que dans des tuyaux de fer, on peut employer le premier ou le second procédé indistinctement. Quant à la nature du vase, je préfère qu'il soit de fer, parce qu'il est plus perméable au calorique et moins sujet à se fondre que le grès, surtout lorsque celui-ci est pénétré d'alcali....

« 1er *procédé*. — On mêlera exactement quatre parties de charbon animal bien pulvérisé avec trois parties de carbonate de soude séché au feu sans avoir été fondu ; on combinera le tout avec suffisante quantité d'huile de lin, mais de manière à ne pas en faire une pâte.

« 2e *procédé*. — On prendra deux parties de farine qu'on mêlera exactement avec une partie de carbonate de soude préparé comme dans l'expérience précédente ; on ajoutera à ce mélange une suffisante quantité d'huile de lin, pour qu'il ne cesse pas d'être pulvérulent.

« Quelle que soit l'espèce de vase que l'on emploie pour calciner la matière, et que ce soit aussi ce mélange ou celui du premier procédé, il faut toujours commencer par chauffer graduellement ; mais dès que la matière est obscurément rouge, on peut augmenter le feu jusqu'à ce que dans l'intérieur de la cornue ou du tuyau de fer, on aperçoive une belle lumière bleue céleste, et dont l'auréole soit verdâtre. A cette lumière succède bientôt une vapeur très abondante qui obscurcit tout l'intérieur du vase : c'est le métal qui se dégage du mélange. Alors il ne faut plus augmenter le feu ; car à cette température, la cornue commence à fondre, et si le fer résiste mieux, c'est que l'alcali le pénètre moins promptement que le grès, et aussi parce que la chaleur qu'il reçoit est plus transmise à la matière.

« Pour recueillir le métal à mesure qu'il se forme, on introduit dans le vide du vase une tige de fer bien décapé, et comme il ne faut pas lui donner le temps de rougir, on la retire au bout de 4 à 5 secondes ; alors elle est toute couverte de métal qu'on enlève en plongeant subitement la tige de fer dans une cucurbite de verre remplie d'essence de térébenthine. Cette cucurbite doit être plongée dans un baquet d'eau, afin d'empêcher l'essence de devenir bouillante. »

En 1825, Brünner, pharmacien à Berne, mettant à profit les observations de Curaudeau, réussit à obtenir, en quantités plus considérables qu'on ne l'avait fait jusque-là, le potassium et le sodium. Au tube de fer employé par Curaudeau, Brünner substitua les bouteilles de fer forgé qui servent au transport du mercure. Afin d'obtenir un mélange parfaitement intime de charbon et de carbonate de potasse, il se servit du flux noir, qui n'est autre chose que le produit de la calcination de la crème de tartre ou tartrate de potasse. La bouteille remplie de matière était placée dans un fourneau à vent. A l'ouverture de la bouteille était ajusté un canon de fusil qui amenait les produits de l'opération dans un récipient en cuivre contenant de l'huile de naphte. La partie inférieure du récipient baignait dans un vase remplie d'eau froide. La température de la bouteille était amenée peu à peu jusqu'au rouge blanc. A ce moment de l'opération, le potassium était mis en liberté et venait se condenser partie dans le tube de communication, partie dans le récipient.

Cette méthode est fort capricieuse et les rendements sont très irréguliers, quelquefois nuls. Donny et Mareska reconnurent que la cause de ces inconvénients résidait dans la trop grande capacité du récipient. Le potassium qui y pénètre à l'état de vapeur, en même temps que l'oxyde de carbone produit, réagit sur ce gaz de manière à donner naissance à du charbon et à de la potasse, de sorte qu'on ne recueille que le potassium condensé dans le tube de communication,

encore la majeure partie de celui-ci reste-t-elle dans ce tube, et comme il est constamment en contact avec de l'oxyde de carbone, il réagit sur celui-ci en donnant un produit charbonneux qui finit par obstruer le tube et qui, par sa nature explosible, rend l'opération dangereuse. Donny et Mareska remplacèrent alors le récipient de Brünner par un autre ayant la forme d'une boîte allongée et aplatie, ouverte à ses deux extrémités, dont l'une se termine en col arrondi pour pouvoir s'adapter au tuyau de la cornue. En outre le tuyau de communication, dans l'appareil des deux savants belges, est très court et presque entièrement renfermé dans le fourneau. Lorsque les vapeurs métalliques, qui s'échappent de la cornue chauffée au rouge, s'enflamment à l'air, on ajoute le récipient. Le potassium s'y condense, tandis que l'oxyde de carbone brûle à l'autre extrémité avec une flamme bleue. Lorsque le récipient est plein, on le détache et on le laisse refroidir dans l'huile de naphte.

Dans le procédé de Brünner, on n'obtient, avec 900 gr. de mélange de charbon et de carbonate de potasse, que 250 gr. de potassium, au lieu de 367 gr. qu'il renferme réellement. Par le procédé de Donny et Mareska, 800 gr. de crême de tartre calciné donnent 200 gr. de potassium, au lieu de 350 qui est le rendement théorique. Ste-Claire Deville, comme nous allons le voir plus loin, a indiqué une modification importante; elle consiste à remplacer le mélange intime de carbonate de potasse et de charbon provenant de la calcination de la crême de tartre, par un mélange de carbonate de potasse, de charbon et de craie. Ce dernier corps empêche la masse de se fritter, et le sel alcalin, en fondant, de se séparer du charbon ; il fournit, en outre, de l'acide carbonique qui entraîne les vapeurs métalliques.

Pendant longtemps la préparation du sodium présenta plus de difficultés que celle du potassium; mais Ste-Claire Deville ayant remarqué que les tartres qu'on employait pour obtenir le potassium renfermaient toujours du tartrate de chaux, lequel donnait par la calcination du carbonate de chaux, eut l'idée d'ajouter de la craie au mélange de carbonate de soude et de charbon qui servait à fabriquer le sodium.

Le dosage indiqué par ce savant chimiste est :

Carbonate de soude sec	20 parties.
Craie	3
Houille	9
	32

La craie a pour avantage d'empêcher le carbonate de soude de fondre ; sans elle, en effet, ce sel entrerait en fusion, tandis que le charbon s'en séparerait et viendrait flotter à la surface du bain. Sa présence est donc indispensable pour maintenir intime le mélange du carbonate alcalin et du charbon qui doit réagir sur lui. Ce mélange est introduit dans un grand cylindre de tôle, ayant 1^m^,20 de longueur, 0^m^,41 de diamètre intérieur et 0^m^,02 d'épaisseur, placé horizontalement dans un long fourneau à réverbère.

L'une des extrémités de ce cylindre est fermée par un disque percé d'un trou

dans lequel on engage un tube en fer de 5 à 6 centimètres de longueur et terminé en cône de façon à s'engager dans le récipient de Donny et Mareska, lequel est disposé de champ.

Le mélange, préalablement calciné afin d'augmenter sa densité et disposé dans des gargouses en toile ou en papier, est placé à l'extrémité du cylindre, puis poussé à la place qu'il doit occuper à l'aide d'un refouloir. La réduction du carbonate dure 4 heures; les gaz s'échappent et brûlent à l'extrémité du récipient, tandis que le sodium condensé s'écoule dans un vase contenant de l'huile de naphte.

Ces modifications ont permis de livrer le sodium à bas prix (9 fr. 25 le kilogr.).

PRINCIPAUX COMPOSÉS DU POTASSIUM.

Carbonate de potasse et potasse. — Le carbonate de potasse est connu depuis fort longtemps. Les Hébreux préparaient le *borith*, qui servait au blanchîment des étoffes, en filtrant de l'eau à travers des cendres végétales et évaporant jusqu'à siccité la liqueur filtrée. Le *borith* était donc du carbonate de potasse impur (1).

Le mot *lixivium* dérive du mot *lix*, qui veut dire lessive faite avec des cendres; la préparation du carbonate de potasse par le lessivage des cendres végétales était donc aussi connue des Romains. Pline et Columelle emploient le mot *lixa*, signifiant *travailleur de cendres*.

Aristote dit que dans un certain endroit de l'Ombrie on brûlait différentes espèces de joncs, qu'on faisait bouillir les cendres avec de l'eau, et que par l'évaporation de la liqueur il se déposait, après le refroidissement, une quantité notable de sel que l'on recueillait.

La lixiviation méthodique était connue dès le XIe siècle et sans doute auparavant, ainsi qu'il résulte d'un passage tiré du manuscrit de St-Marc par M. Berthelot. On y lit en effet :

Fabrication de la lessive.

« Repartis quatre muids de cendres entre deux cuviers percés de trous au fond. Autour du trou le plus petit, du côté intérieur, mets un peu de foin, pour que la cendre n'obstrue pas le trou. Remplis le premier cuvier avec de l'eau; recueille le liquide filtré, qui en découle pendant toute la nuit, et mets-le dans le second cuvier. Garde ce qui filtre de ce second vase. Mets d'autre cendre (dans un troisième cuvier). Epuise-la avec le liquide sorti du second; il se forme une liqueur pareille au nard couleur d'or. Verse-le dans un quatrième cuvier; la liqueur devient piquante et forte. »

(1) L'eau, en filtrant à travers des couches de cendres, se charge ainsi d'un sel particulier, qui reste après l'évaporation de la liqueur, au fond du vase. C'est ce qui a valu plus tard à ce sel le nom de *pott-æsche* (résidu du pot), d'où l'on a fait par corruption notre mot *potasse*.

Aujourd'hui encore on prépare le carbonate de potasse par le lessivage méthodique des cendres provenant de l'incinération des végétaux, surtout dans les pays où les forêts sont abondantes et le transport des bois difficiles, comme dans l'Amérique par exemple. Les plantes herbacées des steeppes de la Russie, les broussailles provenant de l'exploitation des forêts de l'Allemagne et des Vosges, les broussailles des maquis de Toscane sont aussi utilisées pour cet usage. D'autres sources fournissent actuellement le carbonate de potasse, ce sont : 1° les vinasses de betteraves traitées par un procédé indiqué en 1837 par M. Dubrunfant ; 2° le suint qui imprègne la laine des moutons.

Les alchimistes connaissaient non-seulement le carbonate de potasse, mais aussi la potasse caustique. Geber indique ainsi sa préparation : On prend deux parties de cendres et une partie de chaux vive ; on met le tout sur un filtre avec de l'eau. La liqueur qui passe est évaporée, et le sel reste sous forme solide.

Albert le Grand appelle la potasse *alcali ;* il la préparait également au moyen de la chaux. Il prescrit de préférence l'emploi des cendres de chêne pourri ; il conseille de la conserver dans un lieu sec et à l'abri du contact de l'air.

Black, en 1755, montra que les alcalis dans leur état naturel contiennent de l'air fixe, et qu'on peut leur enlever cet *air fixe* en les traitant par la chaux. Lorsqu'on mêle dans une lessive alcaline une certaine quantité de chaux, elle s'empare de l'*air fixe* contenu dans l'alcali, devient effervescente, insoluble dans l'eau, perd sa causticité et repasse à l'état de terre calcaire ; en même temps, l'alcali qui lui a cédé son air fixe ne fait plus effervescence avec les acides, ne peut plus cristalliser, devient déliquescent et caustique ; dans cet état, si on le fait dessécher au feu, on obtient la *pierre à cautère*. Il fit voir également qu'on pouvait priver les alcalis de l'air fixe qu'ils renferment en les traitant par le feu ou par les acides. Lavoisier montra plus tard que cet air fixe est l'acide carbonique.

Du temps de Lemery, on préparait le carbonate de potasse au moyen du résidu de la distillation du tartre. « Cassez la cornue qui a servi pour la distillation du tartre, dit Lemery, et prenez la masse noire que vous y trouverez ; calcinez-la entre des charbons jusqu'à ce qu'elle soit blanche. Jetez-la alors dans beaucoup d'eau chaude et faites une lessive, laquelle ayant été filtrée et versée dans un vaisseau de verre ou de grès, vous en ferez évaporer au feu de sable toute l'humidité ; il vous restera un sel blanc qu'on appelle *sel alkali du tartre*. Si vous exposez quelques jours ce sel de tartre dans un vaisseau de verre plat à la cave, il se résoudra en une liqueur qu'on appelle improprement *huile de tartre par défaillance*. »

En 1787, Berthollet indiqua un procédé pour préparer la potasse à l'état de pureté. On mêle la potasse perlasse avec deux fois son poids de chaux vive et dix fois son poids d'eau pure ; on fait bouillir le mélange pendant quelques heures dans un vaisseau en fer, ou bien on l'abandonne pendant 48 heures dans un vase de verre ; on filtre et on évapore très promptement la liqueur dans une bassine d'argent, jusqu'à ce qu'elle soit assez concentrée pour prendre par le refroidissement la consistance du miel. On ajoute alors de l'alcool, en quantité égale au tiers du poids de la perlasse employé. On agite le mélange, on le met

sur le feu, on le fait bouillir pendant une minute ou deux, et on le verse dans un vaisseau de verre fermé avec un bouchon de liège. La liqueur se sépare peu à peu en deux couches. La couche inférieure contient les matières étrangères, en partie dissoutes dans l'eau et en partie à l'état solide; la couche supérieure est une dissolution de potasse pure dans l'alcool. On décante la liqueur alcoolique dans une bassine d'argent, on la fait évaporer rapidement jusqu'à ce qu'il se forme une croûte à sa surface. On verse la liqueur dans un vase de porcelaine, où elle se solidifie. On brise la potasse et on l'enferme dans une fiole bouchant hermétiquement.

« L'alcali fixe, dit Macquer, est une substance saline qui paraît composée d'acide, de terre et d'un peu de phlogistique ; et dont les principes ont ensemble une moindre adhérence, que n'en ont les uns avec les autres ceux de l'acide. »

Nous avons déjà vu que Lavoisier considérait la potasse comme un oxyde. Davy, en décomposant la potasse par l'électricité en potassium et oxygène, établit sa véritable constitution.

Le potassium forme avec l'oxygène trois composés, qui sont :

Le sous-oxyde de potassium	K^2O
Le protoxyde de potassium ou potasse	KO
Le peroxyde de potassium	KO^2.

C'est Gay-Lussac et Thénard qui découvrirent, en 1811, le sous-oxyde et le peroxyde. « Nous parlerons d'abord des oxydes de potassium, disent ces deux célèbres chimistes dans leurs *Recherches physico-chimiques*. Déjà nous connaissons l'un de ces oxydes ; c'est celui qui se forme quand on met le potassium en contact avec l'eau, et qui n'est autre chose que la potasse pure: mais il en est deux autres dont il n'a point été question, et que nous devons maintenant étudier.

« Le premier est au minimum d'oxydation ou moins oxydé que la potasse... On l'obtient, en renfermant pendant quelques jours, du potassium dans un vase d'une petite dimension, plein d'air, et dont le bouchon est de liège. Si le bouchon était de verre, l'oxydation ne pourrait être que superficielle.....

« Le peroxyde s'obtient pur et instantanément en brûlant, à l'aide d'une température élevée, le potassium dans le gaz oxygène.... »

Chlorure de potassium. — Le chlorure de potassium était connu des anciens chimistes. On le désignait sous le nom de *sel fébrifuge de Sylvius*, parce que ce professeur de Leyde l'avait recommandé comme un spécifique dans les fièvres. On le nommait aussi *sel digestif*. Boerhaave, à une époque où on confondait encore la potasse et la soude, l'appela *sel marin régénéré*, Bergman le nommait *alcali végétal salé*.

Voici comment Lémery préparait ce sel : « Pulvérisez et mêlez ensemble huit onces de sel ammoniac et autant de sel fixe de tartre ; mettez promptement ce mélange dans une cucurbite de verre, et l'humectez avec cinq onces d'eau commune ; adaptez-y un chapiteau et un récipient; lutez exactement les jointures avec de la vessie mouillée; placez votre vaisseau sur le sable avec un petit feu au commencement pour échauffer la cucurbite peu à peu, et pour faire distiller

l'esprit goutte à goutte; mais lorsque vous verrez qu'il ne distillera plus rien, retirez le récipient et le bouchez exactement; augmentez le feu jusqu'au troisième degré, et le continuez environ deux heures, il s'y sublimera des fleurs blanches de sel ammoniac qui s'attacheront au bas du chapiteau en forme de farine. Il faut ramasser les fleurs avec une plume. Il restera au fond de la cucurbite neuf onces trois drachmes d'une masse blanche fine; il faut la faire fondre dans une quantité d'eau suffisante, puis, ayant filtré la dissolution, la faire évaporer jusqu'à siccité; vous aurez un sel très blanc... »

On appela ensuite ce sel *muriate de potasse*, et il conserva ce nom jusqu'à l'époque où Gay-Lussac et Davy établirent sa véritable composition.

En 1810, Davy émit l'opinion que les muriates secs pouvaient être regardés comme des combinaisons d'un corps simple, le chlore, avec les métaux; par conséquent, d'après cette théorie, le muriate de potasse devait être considéré comme du chlorure de potassium. En 1812, Gay-Lussac et Thénard se rallièrent à l'opinion de Davy.

D'après les analyses de Kirwan, de Wenzel et de Berzélius, le muriate de soude était formé de :

	Wenzel	Berzélius	Kirwan
Acide	35	35,85	36
Base	65	64,15	64
	100	100,00	100

En faisant une correction, d'après la théorie de Davy, c'est-à-dire en séparant la potasse de son oxygène et en l'ajoutant au montant de l'acide, on trouve que le chlorure de potassium est composé de :

	Berzélius	Kirwan
Chlore	48,114	48
Potassium	53,46	53,333

La composition exacte du chlorure de potassium est la suivante :

Chlore	47,55
Potassium	52.45
	100,00

Aujourd'hui, le chlorure de potassium est extrait : 1° de la *carnallite* des mines de Stassfurt (chlorure double de potassium et de magnésium); 2° des cendres de varech; 3° des eaux-mères des marais salants par le procédé de Balard et par le procédé de M. Merle.

C'est le chlorure de potassium qui fournit la plus grande partie de la potasse employée dans l'industrie.

Iodure de potassium. — L'iodure de potassium a été découvert, en 1813, par Gay-Lussac et par Davy, par la combinaison directe du potassium et de l'iode, et par la réaction de l'iode sur une dissolution concentrée de potasse. « Je chauffai un peu de potassium dans un petit tube en verre, dit Davy, et je passai de la vapeur d'iode sur lui; au moment que la vapeur fut en contact avec le po-

tassium, il y eut inflammation, et le potassium brûla lentement avec une couleur bleue pâle. En répétant l'expérience avec un appareil au mercure, il n'y eut aucun dégagement de gaz. La substance formée par l'action du potassium était blanche, il y eut effervescence en l'exposant à l'action de l'acide sulfurique, et la nouvelle substance (iode) reparut. Il était évident que dans cette expérience, il n'y avait pas eu de décomposition de ce corps, le résultat parut dépendre uniquement de sa combinaison avec le potassium. »

Bromure de potassium. — Le bromure de potassium a été découvert par Balard, en 1826. « J'ai employé, dit-il, plusieurs procédés pour la préparation du bromure de potassium : 1° Je l'ai obtenu en plongeant le métal dans la vapeur du brome ; 2° en décomposant par son moyen l'acide hydro-bromique ; 3° en unissant directement cet acide à la potasse, évaporant la dissolution et desséchant le résidu ; 4° les cristaux cubiques que l'on obtient en saturant par la potasse l'éther chargé de brome peuvent être conçus, ou comme un hydro-bromate de potasse, ou comme un bromure de potassium. »

Sulfate de potasse. — *Ce sel est connu depuis fort longtemps ; il est probable* que sa découverte est due à l'examen qu'on fit de ce qui restait dans la cornue après avoir préparé l'acide nitrique par la distillation d'un mélange d'acide sulfurique et d'azotate de potasse. Il a reçu autant de noms qu'on a trouvé de différentes manières de le préparer, ou qu'il a plu à l'opérateur de lui donner. On le désigna sous les noms de *spécificum purgans, nitrum fixum, arcanum duplicatum, panacea holsatica, sel de Duobus, sel polychreste de Glaser* ; mais il était le plus habituellement connu sous le nom de *tartre vitriolé*, qu'il conserva jusqu'à l'époque de la création de la nomenclature.

Glaser le préparait en distillant un mélange de soufre, de salpêtre et d'urine.

Tachenius (XVII° siècle) préparait le *tartre vitriolé* (sulfate de potasse) en versant de l'huile de vitriol sur du sel de tartre (carbonate de potasse) jusqu'à ce qu'il ne se fasse plus d'effervescence ; en évaporant la liqueur, il obtenait le sulfate de potasse cristallisé. Il l'obtenait aussi en traitant une solution de vitriol vert (sulfate de fer) par le sel de tartre jusqu'à ce qu'il ne se produisît plus de précipité ; la liqueur filtrée donnait par évaporation des cristaux de sulfate de potasse.

Le *sel de prunelle* n'était que du sulfate de potasse fondu ; on l'obtenait en projetant des fleurs de soufre sur du nitre en fusion. « Faites fondre, dit Glaser, une livre de salpêtre bien purifié dans un bon creuset. Dès qu'il sera fondu et rendu bien coulant, jetez-y peu à peu une once de fleurs de soufre ; et lorsqu'elles seront exhalées, jetez le salpêtre dans une bassine bien nette, et l'étendez comme une plaque, laquelle on peut rompre et garder sèchement dans quelque vase bien bouché. »

Lemery préparait ainsi le sulfate de potasse : « Mettez dans une cucurbite de verre la quantité qu'il vous plaira d'huile de tartre faite par défaillance (voir *carbonate de potasse*), versez dessus peu à peu de l'esprit de vitriol rectifié, il se fera une grande effervescence ; continuez à en mettre jusqu'à ce qu'il ne se fasse plus d'ébullition. Placez alors votre cucurbite sur le sable, et faites évaporer à petit feu toute l'humidité ; il vous restera un sel très blanc que vous garderez dans une fiole bien bouchée. »

Le résidu qui restait dans la cornue après le traitement du nitrate de potasse par l'acide sulfurique était appelé *panacea duplicata* ou *arcanum duplicatum*. On raconte que le duc de Holstein acheta, vers 1663, moyennant 400 dollars, le procédé de la préparation de ce sel, qui, alors, était employé contre les fièvres, la pierre et le scorbut.

Rouelle distingua le sulfate de potasse du bisulfate.

Sulfate de potasse. — Ce sel a été découvert par Stahl qui le préparait en exposant des linges imbibés de carbonate de potasse au-dessus de soufre enflammé; on le désignait, pour cette raison, sous le nom de *sel sulfureux de Stahl*. Il n'a été bien connu qu'après les travaux de Berthollet, Fourcroy et Vauquelin.

Azotate de potasse. — La substance que les anciens désignaient sous le nom de *nitrum*, était essentiellement différente de celle que nous appelons *nitre* ou *salpêtre*; c'était très probablement un carbonate de soude naturel. Ce n'est qu'au VIIIe siècle, dans les ouvrages de Geber et de Marcus Græcus qu'on trouve signalé pour la première fois, sous la dénomination de *sal petræ* et *sal petrosum*, un corps dont les propriétés sont incontestablement celles du salpêtre. Les premières notions sur ce corps paraissent avoir pénétrées d'Orient en Europe en même temps que la poudre, par l'intermédiaire des Arabes. Plus tard, au XIIIe siècle, Raymond Lulle le désigna sous le nom de *sal nitri*, et au XIVe siècle, Agricola l'appelle *nalinitrum*. C'est à partir du XVIIe siècle que le mot *nitrum* fut pris dans le sens qu'il a conservé jusqu'à notre époque.

Ce fut Boyle qui démontra, par la synthèse, que le salpêtre est un composé de potasse et d'acide azotique, en traitant à chaud les cendres des végétaux par l'acide azotique et en faisant ensuite évaporer la liqueur.

Le salpêtre se rencontre naturellement dans certains pays chauds, en Egypte, en Perse, au Bengale, en Hongrie, en Espagne, où il forme à la surface du sol des efflorescences, lorsque la saison des pluies a fait place à la sécheresse et à chaleur. On le préparait autrefois par le lessivage des matériaux salpêtrés contenant surtout de l'azotate de chaux, recueillis sur les murs des étables et autres contructions exposées à l'humidité et aux émanation ammoniacales. On provoquait aussi sa formation dans les *nitrières artificielles*, en abandonnant au contact de l'air des matériaux divers, tels que terre, mortier, débris de démolition, cendres de bois, qu'on arrosait de temps en temps avec des urines ou du purin.

Pour convertir en salpêtre la totalité des azotates contenus dans les matériaux salpêtrés, on épuisait ceux-ci par l'eau en les soumettant à un lessivage méthodique, on les concentrait et on les traitait par une lessive de cendres de bois riches en potasse. L'azotate de chaux se convertit ainsi partie en sulfate, partie en carbonate de chaux, et le sulfate ainsi que le carbonate de potasse en salpêtre. L'azotate de magnésie est également décomposé par le carbonate de potasse. La solution ne renferme plus alors que de l'azotate de potasse accompagné d'azotate de soude et de chlorures alcalins. On isolait le premier de ces sels par cristallisation et on le soumettait au raffinage. Ce procédé, qui avait pris en France un grand développement durant le blocus continental, fut ensuite modifié. On précipitait la magnésie par la chaux, et on transformait l'azotate de chaux en azotate de soude

puis on traitait ce sel par le chlorure de potassium comme on le fait actuellement.

« Aucun phénomène peut-être, a dit Thomson, ne parut d'un plus grand intérêts pour la philosophie chimique, que celui de la régénération continuelle du nitre dans certains lieux, après qu'il en a été extrait. Comme on en fait une consommation prodigieuse dans l'art de la guerre, et que la nature ne nous en offre pas d'immenses magasins en grandes masses, comme de quelques autres sels, sa reproduction annuelle est la seule source d'où nous puissions nous le procurer.

« Il devenait donc de la plus grande importance de découvrir, s'il était possible, le moyen que la nature emploie pour le former, afin de nous rendre capable d'imiter son procédé par l'art, ou du moins d'en faciliter et d'en accélérer à volonté la marche. On a fait en conséquence de grands et de nombreux efforts, tant pour expliquer cette formation, que pour parvenir à l'opérer. »

« Les alchimistes pensaient, disent MM. Pelouze et Frémy, que l'atmosphère était la source de l'acide nitreux (a. azotique) qui existe dans les terres arables et y forme le nitre.

« Glauber est le premier chimiste qui rejette cette opinion et qui attribue au salpêtre trois origines différentes. Il admet « 1° Que ce sel est tout formé dans les végétaux et qu'il passe de là dans les animaux qui se l'assimilent dans les voies de la digestion ; 2° qu'il se produit une quantité considérable de ce sel par la décomposition des matières végétales et animales ; 3° enfin, qu'indépendamment de ce salpêtre, en quelque sorte factice, il s'en rencontre de naturel dans le règne minéral. » Glauber admet également que le sel marin peut se transformer en nitre.

« Stahl considère l'acide constitutif du nitre « comme une modification de l'*acide universel*, une combinaison d'*acide vitriolique* avec le *phlogistique* ou *air inflammable* qui s'émane des matières en putréfation. »

« En 1717, dans deux mémoires présentés à l'Académie des Sciences, Lemery fils s'efforce de prouver, comme Mariotte l'avait fait peu de temps avant lui, que « le nitre existe tout formé dans les végétaux ; qu'il passe de ceux-ci dans les animaux par la nutrition ; que le nitre que l'on retire, par lixiviation, des terres dans laquelle on a mêlé des substances végétales ou animales, n'est autre chose que celui qui existait tout formé, et qui a été séparé par la fermentation des parties huileuses et mucilagineuses. »

« En 1749, Piertsh, dans un mémoire couronné par l'Académie de Berlin, qui avait mis au concours la question de la nitrification, avance, comme Stahl, « que l'acide du nitre est composé d'un *acide vitriolique* en quelque sorte affaibli par du phlogistique qui s'échappe des matières végétales en putréfaction. Les circonstances qui lui paraissent les plus propres à favoriser la nitrification sont : 1° la présence d'une terre calcaire qui fixe l'acide du nitre et lui fournit une base ; 2° la grande porosité de la terre, qui laisse un libre passage à l'air ; 3° la putréfaction des matières végétales ou animales, et l'émanation de l'alcali qui s'en dégage ; 4° une certaine proportion de chaleur et d'humidité. »

« Il cherche à prouver que les végétaux qui croissent dans un terrain quel-

conque, ont la propriété d'attirer et de se rendre propre une grande partie de nitre qu'il contient. Il établit ensuite que, dans la construction des nitrières, les murs doivent contenir de la terre calcaire ; si même on voulait obtenir tout d'un coup du nitre parfait, il faudrait employer un alcali fixe et le mélanger avec la terre : il conseille à cet égard de faire ramasser avec soin les cendres pour les faire entrer dans la composition des murs. Il croit que la terre noire qui se trouve à quelques pouces sous le gazon est une des plus disposées à se salpêtrer, et que de tous les excréments, ceux de pigeons réussissent le mieux pour la fabrication du salpêtre.

« A peu près à la même époque, Bertrand, Grunner, Neuhaus, publient des mémoires dans lesquels ils s'occupent principalement de la construction des nitrières artificielles.

« En 1777, Clouet et Lavoisier remarquent que certaines terres des champs, soumises à la lixiviation, donnent des quantités considérables de salpêtre lorsqu'on les expose ensuite aux influences sous lesquelles elles se trouvaient avant les lavages.

« La même année, de La Rochefoucauld trouve, à la Roche-Guyon, de la craie qui, soumise également à des lavages, se salpêtre après une exposition à l'air. Ainsi, un mur éloigné de toute habitation, construit avec de la terre lavée et exposée pendant un an à l'air, lui donne, par de nouveaux lavages, une quantité notable de salpêtre.

« Dolomieu fait des observations analogues à Malte.

« J'ai vu, écrit-il à de La Rochefoucauld, qu'une partie d'argile et deux parties à peu près de terre calcaire ou de détritus de rocher de cette espèce, formaient un composé plus propre à la production du salpêtre que la simple terre calcaire exposée au contact de l'air. Tout notre terre végétale de Malte, formée par une petite portion d'argile rouge ou par le détritus du rocher calcaire, était employée avec succès dans notre manufacture ; elle se salpêtrait en très peu de temps et produisait un nitre plus abondant, plus pur et plus facile à *dégraisser* qu'une terre calcaire simple. On pourrait, en répétant cette expérience, savoir si l'observation est particulière au climat de Malte, quelle est entre ces terres la proportion la plus propre pour servir de matrice au nitre, et si elles donnent plus de nitre à base alcaline que la craie seule. Je crois que les découvertes sur la génération du salpêtre pourront bien aussi nous instruire sur les principes de la végétation. Pour mettre un terrain dans son plus grand rapport, dans sa plus grande valeur, fait-on autre chose, par les labours multipliés, que présenter successivement au contact de l'air les différentes parties de la surface du terrain ? On introduit des substances animales ou végétales en putréfaction, on mêle à une terre trop argileuse ou trop tenace, de la marne calcaire et différentes espèces de sels ; à une terre maigre et crétacée, de l'argile, etc., tous moyens employés avec succès pour avoir du nitre. Aussi n'est-il point de terre en plein rapport qui ne donne du nitre par la lixiviation ; j'en ai fait l'expérience dans plusieurs provinces de France et de Malte. M. Bowles l'a faite en Espagne. D'après cela, ne pourrait-on pas soupçonner qu'un des principes de la végétation, une de ses princi-

« pales causes et qui la met en action, est ce même sel nitreux dont on cherche « maintenant à deviner la génération ? On pourrait suivre plus loin cette ana- « logie entre les moyens de produire du salpêtre et ceux dont on se sert pour « mettre une terre dans sa plus grande valeur; ce simple aperçu doit suffire « pour faire des observations relatives à ce double objet. »

« Clouet et Lavoisier se rendent à la Roche-Guyon, et constatent que la craie, exposée à l'action de la pluie et éloignée de toute habitation, contient du salpêtre. Ils admettent que l'acide azotique n'est pas préexistant dans les craies de la Roche-Guyon, mais qu'il s'y produit par l'action de l'air et par le concours de différentes circonstances difficiles à saisir et à peu près de la même manière que la craie dans les nitrières artificielles.

« De plus ils pensent que, non-seulement il se forme de l'acide azotique dans la craie de la Roche-Guyon, mais il paraît prouvé qu'il s'y forme aussi de l'alcali fixe. Enfin, de ce que les craies exposées à l'air, dans des lieux éloignés de toute habitation, se changent en nitre à base terreuse, ils en concluent que la seule action de l'air suffit pour former ou pour développer ce sel dans la craie. A la suite d'un voyage qu'ils font en 1778, dans la Touraine et dans la Saintonge, ils reconnaissent encore que le *tuffau* ou calcaire de ces contrées se salpêtre très facilement, même dans les lieux éloignés des habitations.

« En 1782, Thouvenel remporte le prix du concours que l'Académie des Sciences avait institué en 1776 pour résoudre le problème de la nitrification et pour lequel 66 mémoires furent présentés.

« Thouvenel annonce que le nitre ne peut se former que sous l'influence de l'air, de l'humidité et d'une matière organique en putréfaction. Ayant exposé de la craie bien lavée à l'action de l'air, il trouve qu'elle ne renferme pas de nitre ; tandis que si la même craie est placée dans un panier au-dessous duquel est du sang en putréfaction, il constate la production d'une quantité notable de salpêtre.

« En 1784, Cavendish démontre que, sous l'influence d'une série d'étincelles électriques, l'azote et l'oxygène peuvent se combiner pour former de l'acide azotique hydraté, si l'expérience est effectuée en présence de l'eau, ou bien un azotate alcalin si les gaz se trouvent au contact d'une dissolution alcaline.

« En 1823, une discussion s'élève entre Gay-Lussac et Longchamp. Gay-Lussac, s'appuyant sur l'expérience de Thouvenel et sur les siennes, avance que le salpêtre ne peut jamais se produire que sous la double influence de l'air et d'une matière organique azotée. Regardant le lavage de la craie comme une opération très délicate, il pense qu'elle n'a pas été faite avec toutes les précautions désirables dans les expériences citées précédemment.

« Longchamp, rappelant l'existence des nitrières naturelles de l'Inde, de l'Egypte, de l'Espagne et de la France (Roche-Guyon) et s'appuyant principalement sur les observations de Lavoisier et sur celles de La Rochefoucauld, affirme au contraire que le nitre peut se former directement avec les éléments de l'air atmosphérique.

« Cette discussion importante laisse cependant la question indécise et prouve qu'elle doit être soumise à l'épreuve d'expériences nouvelles..... »

On peut assigner aux azotates trois origines distinctes. Ils peuvent être produits : 1° par la combinaison directe de l'azote avec l'oxygène ; 2° par l'oxydation de l'ammoniaque ; 3° par l'oxydation des matières organiques azotées, en présence de composés alcalins et d'un corps poreux.

A ces conditions, s'en joint une autre, sans doute la plus importante, c'est la présence d'un ferment particulier qui fait passer l'ammoniaque résultant de la décomposition des matières organiques azotées à l'état d'acide azotique, ainsi que l'ont montré récemment MM. Schlœsing et Muntz. Ce ferment est un organisme aérobie, présentant la forme et l'aspect des germes de bactéries ; il se reproduit par bourgeonnement et a été nommé *micrococcus punctiforme*. L'air est très pauvre en ferment nitrique, qui se rencontre surtout dans le terreau, la terre arable, les eaux de rivière, etc. La terre arable est le siège d'une nitrification énergique qui a pour effet de rendre assimilable aux végétaux l'azote des matières organiques que renferme le sol. C'est à un phénomène de ce genre qu'il faudrait, selon M. Muntz, attribuer la production du nitre sodique au Pérou, qui serait formé par l'action du chlorure de sodium sur l'azotate de calcium dû à la fermentation nitrique. Dans tous les pays où on rencontre l'azotate de potasse, il existe dans le sol une roche feldspathique décomposée ; cette roche fournit la potasse nécessaire à la formation du salpêtre, lequel arrive ensuite à la surface par capillarité. Un air sec et un lieu où il ne tombe que peu d'eau sont des conditions nécessaires pour que ce sel puisse prendre naissance et se conserver.

D'après M. Berthelot, le premier édit qui, en France, fasse mention de l'industrie du salpêtre, est de 1540 ; il institue des salpêtriers commissionnés, chargés de la recherche et de l'extraction du salpêtre. Ces salpétriers avaient le droit d'exploiter, partout où ils existaient, les matériaux salpêtrés : écuries, bergeries, étables, caves, celliers, colombiers, matériaux de démolition, etc. Ils pratiquaient la *fouille*, c'est-à-dire qu'ils enlevaient les terres des caves, étables, bergeries, à condition de ménager les fondations. On ne pouvait pas démolir les vieilles constructions sans prévenir les salpétriers, qui venaient ensuite sur place désigner les matériaux qu'ils se réservaient. Ils avaient le droit de pénétrer chez les particuliers pour faire leurs recherches, d'installer leurs appareils dans les halles publiques, dans les cours, etc. Ils étaient exempts du logement des gens de guerre, du droit de péage sur les ponts et les routes ; les communes devaient fournir le bois nécessaire à leur travail, parfois le logement, donner des voitures pour le transport de leurs instruments et du salpêtre fabriqué jusqu'à la raffinerie.

En France, la récolte du salpêtre s'élevait à l'époque de Louis XIII à 3.500.000 livres ; sous Louis XIV, à 1.800.000 livres seulement, parce qu'à cette époque on commençait déjà à tirer une assez grande quantité de salpêtre des Indes.

En 1777, Turgot rendit un décret qui interdisait la fouille des caves, celliers à vin et lieux d'habitation personnelle ; toute commune qui établissait une nitrière artificielle était exemptée complètement de la fouille. On comptait sur le salpêtre des Indes et on espérait beaucoup sur les nitrières artificielles.

Pendant les guerres de la Révolution, la France bloquée ne pouvait plus recevoir le salpêtre des Indes ; il fallut tirer du sol de la patrie l'énorme quantité de ce sel

dont on avait besoin. Un décret du 14 frimaire, an II, invite tous les citoyens à lessiver eux-mêmes les murs de leurs caves, écuries, bergeries, pressoirs, celliers, remises, étables, etc. Le prix du salpêtre récolté fut fixé à 24 sous la livre. On créa à Paris 60 ateliers fabriquant chacun 800 livres de salpêtre par décade ; le même mouvement se produisit dans tout la France ; six mille ateliers se formèrent, et on récolta en une seule année 16 millions de livres de salpêtre qui fournirent la quantité de poudre nécesaire au service des canons récemment fondus.

Après le premier Empire, on put de nouveau se procurer du salpêtre des Indes, et la fabrication par les matériaux s'abaissa rapidement.

L'affranchissement des colonies espagnoles eut pour résultat l'exploitation régulière des minerais d'azotate de soude du Chili ; la concurrence devint alors impossible, et depuis 1840, les anciens salpétriers ont disparu.

C'est le nitrate de soude qui aujourd'hui est la principale source du salpêtre, et il en sera probablement de même jusqu'à l'épuisement des couches naturelles.

Peut-être alors faudra-il revenir aux anciens procédés.

Pendant le siège de Paris (1870-71), le Comité de défense, craignant que la poudre ne vint à manquer, institua une commission, présidée par M. Berthelot, pour faire les recherches nécessaires à la production du salpêtre. D'après ses intéressants travaux, ce savant crut pouvoir alors avancer que, si cela devenait nécessaire, on tirerait plusieurs centaines de milliers de kilogr. de nitrate de potasse des matériaux salpétrés que fourniraient Paris et ses environs. Un mois devait suffire, au besoin, pour recueillir et purifier cette énorme quantité de salpêtre.

Le salpêtre est obtenu aujourd'hui : 1° par le lessivage des matériaux salpétrés 2° par les nitrières artificielles ; 3° par la conversion de l'azotate de soude du Chili en azotate de potasse au moyen du chlorure de potassium, du carbonate de potasse ou de la potasse caustique.

Poudre. — Jusqu'à présent il est assez difficile d'indiquer d'une manière précise l'époque de la découverte de la poudre, et à plus forte raison d'en connaître l'auteur, malgré les recherches pleines d'érudition des généraux Favé et Piobert et de MM. Reynaud, La Cabanne, Lalanne, Hœfer, Upmann et Von Meyer ; mais on peut cependant, à l'aide des travaux de ces savants, arriver sinon à la certitude, du moins à une grande probabilité. Peut-être pourra-t-on plus tard, au moyen de manuscrits inconnus jusqu'à ce jour, déterminer exactement à quelle époque et chez quelle nation on fit usage pour la première fois de la poudre à canon ; mais il est permis de douter qu'on puisse jamais savoir le nom de l'inventeur, par la raison bien simple, croyons-nous, que la découverte de la poudre ne doit pas être attribuée à un seul homme, mais bien à une succession d'hommes qui sont venus à tour de rôle, soit modifier le mélange des éléments constitutifs de la poudre, soit faire connaître une de ses nouvelles propriétés.

Pendant longtemps la poudre, comme le feu grégois et d'autres mélanges inflammables, ne servit que de matière incendiaire, pour la fabrication des artifices ; c'est là une de ses propriétés les plus simples ; mais on ignorait encore sa

force balistique, développée par la combustion, c'est-à-dire sa principale propriété.

On peut donc faire deux parts bien distinctes dans l'historique de la poudre : rechercher comment et chez quelle nation on est arrivé : 1° à faire le mélange des trois éléments qui la constituent ; 2° à découvrir et à utiliser sa force de projection.

Le salpêtre est très répandu en Chine et dans les Indes ; il se forme naturellement à la surface du sol, et il suffit d'un simple lessivage à l'eau pour le recueillir ; il est donc fort probable que ce sont les Orientaux qui les premiers ont eu connaissance de ce sel. La propriété qu'il possède de fuser sur les charbons incandescents et d'activer la combustion a dû être remarquée assez rapidement ; il était dès lors tout naturel de le mêler à d'autres substances inflammables pour en augmenter les effets.

Le Père Amyot (Mémoires des missionnaires de Péking) rapporte que, d'après un manuscrit chinois, la poudre et ses effets étaient incontestablement connus en Chine plusieurs siècles avant J.-C. Sans tomber dans l'exagération des historiens de cette contrée, il est permis de croire que dès le commencement de l'ère chrétienne, les Chinois connaissaient les effets les plus simples de la poudre et son usage pour la confection des artifices, des fusées, etc. Mais cet art resta stationnaire entre leurs mains et ne fit aucun progrès.

On a prétendu qu'ils connaissaient la force balistique de la poudre et qu'ils en avaient fait usage, notamment pendant le siège de Caifong-fou, qui eut lieu en 1232 ; mais ce fait repose uniquement sur la mauvaise interprétation d'un mot chinois.

D'après le missionnaire Gaubil, auquel on doit la traduction de l'ouvrage chinois qui fait mention de ce siège, le mot *ho-pao* ne doit pas être traduit par arme à feu : en effet *ho* signifie feu, et *pao*, machine qui lance des pierres ; de sorte que les *ho-pao* n'étaient autre chose que des engins lançant des matières inflammables, et non des armes utilisant la force de projection de la poudre.

M. Quatremère, dans sa traduction de l'*Histoire des Mogols*, dit en parlant du siège cité plus haut, que les Chinois lançaient des boulets de pierre ronds de différents poids ; qu'il y avait dans la ville des ho-pao dans lesquels on mettait de la poudre, et que cette poudre prenant feu, ils éclataient comme un coup de tonnerre, qu'ils se faisaient entendre à plus de cent lys (10 lieues) et que leurs effets s'étendaient à un demi-arpent de terre autour du lieu où ils éclataient. Rien, dans ce passage, n'autorise à croire qu'on se servait de poudre pour envoyer ces boulets de pierre, qui étaient très probablement lancés au moyen de machines. La fin du passage tiré de l'ouvrage de M. Quatremère semble prouver que les projectiles envoyés par les ho-pao étaient tout simplement des vases contenant des matières incendiaires, peut-être de la poudre, auxquelles on mettait le feu au moyen d'une mèche, avant de les lancer, comme on le fit longtemps pour le tir des bombes. Ces vases, arrivés à destination, se brisaient soit par le choc qui résultait de leur chute, soit parce que les matières contenues dans leur intérieur les faisaient éclater, et le feu se communiquait aux objets environnants.

Ainsi les Chinois connaissaient bien un mélange de salpêtre, de soufre et de charbon, et l'employaient pour fabriquer des matières incendiaires ou des artifices, mais ils ignoraient l'usage de la poudre au point de vue de l'artillerie. On peut en donner encore d'autres preuves. Marco-Polo, dans sa *Relation sur l'Empire chinois*, décrit avec soin les chasses, les combats, et quoiqu'il entre dans les plus grands détails à ce sujet, il ne parle nulle part de la poudre. Est-il admissible, si ce peuple s'était servi d'armes à feu, que Marco-Polo ait passé sous silence un fait aussi remarquable? Bien plus, en 1621, la ville de Macao fit présent à l'empereur de Chine de trois canons ; on les amena à Pékin et on les tira devant des mandarins, qui, raconte Du Halde, furent profondément étonnés.

Ainsi, non-seulement les Européens ne sont pas redevables aux Chinois de l'emploi de la poudre comme moteur, mais ce sont eux, au contraire, qui leur firent connaître son usage dans l'artillerie.

En 1775, Warren Hastings, gouverneur général du Bengale, fit traduire les codes indiens par Halhed, et on a cru pouvoir s'appuyer sur les deux passages suivants pour affirmer que les Indiens connaissaient les armes à feu. On lit dans l'un : « L'autorité ne doit pas faire la guerre avec des engins déloyaux, ou avec des armes empoisonnées, ou avec des canons ou des fusils, ou avec toute autre espèce d'armes à feu », et dans le second : « Si des herbes sèches, du bois à brûler, des tuiles ou des feuilles, ou des objets en cuir, ou des os, ou des sabres, ou des épées, des poignards, des mousquets ou autres engins militaires de même espèce sont pris à crédit et ne sont pas payés au bout de cinquante mois, il ne sera dû aucun intérêt, à moins de convention spéciale. »

Or, d'après une communication du professeur Windish faite à MM. Upmann et Von Meyer, et rapportée dans leur ouvrage sur la poudre, les mots sanscrits *cata-ghna* (canon) et *agni-astra* (mousquet) ne sont que des mots créés artificiellement pour désigner des objets, dont il n'est fait aucune mention dans la véritable littérature sanscrite. *Agnis* (latin, ignis) signifie feu, et *astra*, arme de jet, projectile, flèche ; *agnis-astra* veut donc dire projectile à feu, flèche incendiaire ; de même *cata* (centum) signifie cent, et *ghna* tuant ; *cata-ghna* désigne donc simplement une arme meurtrière quelconque. Donc les Indiens, comme les Chinois, ont dû connaître la poudre, leur sol produisant beaucoup de salpêtre, mais ils ne s'en servirent uniquement que comme matière incendiaire.

Les Arabes eurent, à différentes reprises, de fréquentes communications avec les Chinois ; dès le Ier siècle de l'hégire, ceux-ci entretenaient une ambassade à la Mecque. Ces relations, très suivies pendant les VIII et IXe siècle de l'ère chrétienne, cessèrent pendant quelque temps et ne furent reprises qu'après la conquête de la Chine par les Mogols. Aussi est-il très probable que la connaissance des compositions salpêtrées remonte chez les Arabes à une époque très reculée ; le salpêtre est désigné dans la langue arabe sous le nom de *neige de la Chine*, et les mots *roue de la Chine*, *fleurs de la Chine*, *la lance avec les flèches de la Chine*, qu'ils donnaient à certaines de ces compositions, semblent prouver en effet qu'ils en devaient la connaissance aux Chinois. Ils ne les employèrent jusqu'au XIIIe siècle qu'aux mêmes usages ; mais, à cette époque, ils découvrirent la force balistique de la poudre et surent l'utiliser pour leur défense.

Dans un manuscrit déposé à la Bibliothèque, et dont l'auteur mourut en 1295, on trouve trois dosages différents pour la composition de la poudre, ce qui prouve un art assez avancé.

Baroud	10	drachmes	Soufre	1	»	Charbon	2 »
—	10	id.	—	1	1/4	—	2 1/2
—	10	id.	—	1	1/8	—	1 1/4

Le mot *baroud*, par lequel est désigné le salpêtre, signifie en forme de grêle; il indique que ce sel a subi une préparation destinée à le débarrasser des autres matières avec lesquelles on le trouve mélangé dans la nature. Cette opération est très importante au point de vue de la force projective de la poudre, car les autres substances non combustibles mêlées au salpêtre retardent l'inflammation du mélange; la combustion, au lieu de se faire brusquement, se propage peu à peu, et l'expansion des gaz qui en résultent, n'a pas assez de puissance pour chasser un projectile. Il a donc fallu apprendre à purifier le salpêtre avant d'employer la poudre comme moteur.

On lit dans de vieilles chroniques, qu'en 1257, les Arabes, assiégés dans Niebla en Espagne, lançaient des pierres et des dards avec des machines, ainsi que des traits de tonnerre avec feu; en 1323, le roi de Grenade ayant mis le siège devant Bacca, se servait contre la ville de machines et d'engins lançant des globes de feu avec grands tonnerres. Peut-être ne faut-il encore voir ici que des machines semblables aux balistes des Romains, envoyant à l'aide de ressorts des globes remplis de matières inflammables. On ne peut rien affirmer à ce sujet, mais MM. Reynaud et Favé ont découvert, dans la Bibliothèque de St-Pétersbourg, un manuscrit arabe datant du XIVe siècle, dans lequel se trouvent la description et les dessins d'armes à feu, tellement imparfaites et si primitives, qu'il est permis de penser que c'est à cette époque qu'elles furent inventées.

Voici les passages les plus importants de ce manuscrit :

« Baroud 10 drachmes, charbon 2, soufre 1 1/2. Tu le réduiras en poudre « fine et tu en rempliras la moitié du madfaa; tu n'en mettras pas davantage « de peur qu'il ne crève; pour cela, tu feras faire par le tourneur un madfaa de « bois qui sera pour la grandeur en rapport avec sa bouche; tu y pousseras « la drogue avec force; tu y ajouteras soit le bondoc, soit la flèche, et tu met- « tras le feu à l'amorce. La mesure du madfaa sera en rapport avec le trou; s'il « était plus profond que l'embouchure n'est large, ce serait un défaut. Gare aux « tireurs ! Fais bien attention. »

Le madfaa était un tube en fer ou en bois qu'on remplissait à moitié avec de la poudre, ainsi que le prouve la citation ci-dessus, et qu'on chargeait ensuite avec une flèche ou un petit projectile. Cette citation nous indique l'origine des armes à feu, et c'est là qu'il faut voir la véritable découverte de la poudre, c'est-à-dire l'emploi de sa principale propriété.

Il est donc à peu près certain que ce sont les Arabes d'Espagne qui ont introduit l'usage de la poudre en Europe. Marcus Græchus, Albert-le-Grand, Roger

Bacon, Tillieri, Schwartz, auxquels on a attribué successivement l'invention de la poudre, ne connaissaient que des matières incendiaires, détonantes, mais ignoraient complètement l'emploi qu'on pouvait en faire pour lancer des projectiles, ainsi que nous allons le prouver en rapportant les citations de leurs ouvrages, sur lesquelles on a l'habitude de s'appuyer pour essayer de prouver, au contraire, qu'ils connaissaient la force motrice de la poudre.

Marcus Græchus, dans son *Libri ignium*, dit :

« Prenez une livre de soufre pur, deux livres de charbon de vigne ou de saule, « six livres de salpêtre. Broyez ces trois substances dans un mortier de marbre, « de manière à les réduire en poudre très fine. Après cela, on mettra la quantité « que l'on voudra de cette poudre dans une enveloppe destinée à voler en l'air « ou à produire une détonation.

« Remarquez que l'enveloppe destinée à voler doit être grêle, longue, et rem- « plie avec de la dite poudre bien bourrée, tandis que l'enveloppe qui produit « la détonation doit être courte, épaisse, seulement à demi-remplie de poudre et « fortement liée aux deux bouts avec un fil de fer.

« Notez qu'il faut dans l'une et l'autre enveloppe, pratiquer une petite ouver- « ture afin que l'on puisse y porter la mèche. »

« *Feu volant.* — Se fait avec du charbon de vigne ou de saule, du salpêtre et « du soufre. Pour faire ce mélange, il faut avoir soin que la quantité de charbon « employée soit triple de celle du soufre, et que celle du salpêtre soit triple de « celle du charbon. »

On trouve, dans le *De Mirabilibus mundi* d'Albert-le-Grand, le passage suivant, qui, très-probablement, a été copié sur le précédent :

« *Feu volant.* — Prenez une livre de soufre, deux livres de charbon de saule, « six livres de salpêtre, réduisez ces matières en une poudre très-fine dans un « mortier de marbre. Pour produire du bruit, on met de cette poudre jusqu'à la « moitié d'un tuyau de papier court et épais ; pour que ce tuyau vole en l'air, « il faut qu'il soit au contraire long, grêle et parfaitement plein. »

Relativement à la poudre, voici ce qu'on rencontre dans les ouvrages de Roger Bacon :

« Nous pouvons, avec le salpêtre et d'autres substances, composer artificiel- « lement un feu susceptible d'être lancé à toute distance. On peut aussi parfai- « tement imiter la lumière de l'éclair et le bruit du tonnerre. Il suffit d'em- « ployer une très petite quantité de cette matière pour produire beaucoup de « lumière accompagnée d'un horrible fracas : ce moyen permet de détruire une « ville ou une armée. »

« Pour produire le phénomène de l'éclair ou du tonnerre, il faut prendre du « soufre, du salpêtre et Luru Vopo Vir can utriet, (ce qui probablement veut dire « du charbon ; Bacon, suivant la coutume des savants de cette époque, ne vou- « lait pas vulgariser ses connaissances).

Cette expérience, dit-il, est connue comme un jeu d'enfant dans beaucoup de pays.

Nulle part, ces auteurs ne se donnent comme étant les inventeurs des compositions dont ils parlent ; il est donc très présumable qu'ils les avaient prises dans les livres arabes.

Ainsi, la poudre étaient connue dès cette époque en Europe ; elle servait à faire des pétards et des fusées, mais on ignorait encore la terrible application qu'on pouvait en faire.

Le franciscain Noël Taillepied (*Recueil des antiquités de Paris, 1534*) a prétendu que la découverte de la poudre devait être attribuée au moine Jean Tilleri, du nom duquel serait venu le mot *artillerie* (art de Tilleri) ; mais ceci semble s'adapter trop bien au besoin de l'étymologie pour qu'on puisse prendre son assertion au sérieux.

D'après une légende puisée dans les vieilles chroniques allemandes, ce serait au franciscain Berthold Schwartz que l'Europe devrait la connaissance de la la poudre. Un jour qu'il voulait (il était alchimiste) solidifier le mercure et lui donner la dureté de l'argent, il avait mélangé ce corps avec du soufre et du salpêtre, et faisait bouillir ces substances dans un vase métallique, lorsqu'une formidable explosion se fit entendre tout-à-coup et le vase vola en éclats. Le moine, revenu de sa terreur, se serait mis alors à l'étude et serait arrivé rapidement à la véritable composition de la poudre. Nous verrons bientôt ce qu'il faut croire de ce roman.

Pour trouver l'origine de l'emploi de la poudre comme force projective en Europe, il faut rechercher, dans les comptes et les inventaires des villes, les dépenses faites pour achat d'armes à feu, car aucun chroniqueur, aucun historien ne fait mention de l'apparition de ces terribles engins, qui bientôt allaient faire subir une révolution complète à l'art de la guerre. Ce fait, qui au premier abord, paraît extraordinaire, s'explique facilement si on pense, qu'à leur début, ces armes étaient moins redoutables que celles qui étaient en usage depuis longtemps; et tant qu'elles n'apportèrent pas une action décisive soit en rase campagne, soit dans l'attaque ou la défense des places, on s'en préoccupa peu.

Un ancien auteur dit, au sujet de l'emploi de la poudre à la guerre : « que cet agent causait plus de frayeur à ceux qui l'employaient que de mal à ceux contre lesquels il était dirigé ». Cette opinion persista fort longtemps, car Montaigne croit encore, « sauf l'estonnement des aureilles, à quoi désormais chacun est apprivoisé, que c'est une arme de fort peu d'effet » et espère que nous en quitterons un jour l'usage.

Ainsi, aucun auteur ne prévit l'importance de l'application de la poudre aux armes de guerre, et en voyant le début si humble de celles-ci, personne ne comprit que c'était là l'enfance d'un art, qui, exercerait sur les relations des peuples une influence aussi grande que celle de l'imprimerie sur les connaissances humaines.

Le premier document authentique concernant l'emploi de la poudre comme moteur en Europe, a été signalé par Libri dans son *Histoire des sciences mathématiques en Italie;* ce document, découvert à Florence et daté du 11 février 1326, accorde aux prieurs, aux gonfalonniers et aux douze *bons hommes* la faculté de nommer deux officiers chargés de faire des boulets de fer et des canons de métal pour la défense des châteaux et villages appartenant à la république de Florence. Ce fut donc l'Italie qui, la première parmi les nations européennes, fit usage de l'artillerie.

En France, on n'a aucun document relatant l'emploi de la poudre avant l'année

1338 ; mais à cette époque un reçu de Guillaume de Moulin constate qu'il a touché à Rouen un pot de fer à traire les garots à feu, 48 garots (flèches) ferrés et empennés, une livre de salpêtre et deux livres de soufre pour « faire pouldre pour traire les dits garots ». Il ne mentionne pour faire cette poudre que deux substances, mais cela ne veut pas dire qu'à cette époque le mélange n'était composé que par elles, car le charbon se trouvant partout, on ne prenait pas la peine de l'emmagasiner. C'est très vraisemblablement un essai d'artillerie que Philippe de Valois voulait faire ; ce pot de fer était destiné à armer un des vaisseaux que ce prince envoya ravager les côtes d'Angleterre; mais quel rôle joua-t-il dans cette guerre? on l'ignore complètement.

Du Cange rapporte un article du compte de Barthélemy de Dracke, trésorier des guerres en 1339, ainsi conçu : « A Henry de Vaumechon, pour avoir pouldres et autres choses nécessaires aux canons », qui avaient servi au siège de Puy-Guilhem, dans le Périgord.

Enfin, la même année, Edouard III vint assiéger Cambrai ; mais Philippe de Valois avait fait fabriquer, pour la défense de cette ville, dix canons, dont cinq en fer et cinq en métal, et la poudre nécessaire pour leur service, et contraignit les Anglais à lever le siège. On paya pour ces dix canons la somme de 25 livres 2 sous 6 deniers, et d'après le prix du fer à cette époque, chacun d'eux ne devait pas peser plus de 46 livres.

Froissard rapporte qu'à l'attaque de la ville du Quesnoy en 1340, les Français furent obligés de « se retraire, car ceux du Quesnoy desclignèrent canons et bombardes qui jetaient gros carreaux ».

L'usage des canons était donc connu en France avant la bataille de Crécy, qui eu lieu en 1346 ; mais les Anglais, qui se servirent de ces engins avec avantage dans cette fatale journée, employèrent pour la première fois l'artillerie en rase campagne.

Un manuscrit du XVIIe siècle, concernant « le règlement des Monnoies tant de France qu'estrangères » porte que : « le XVII mai 1354, le dit seigneur roy estant acertené de l'invention de faire artillerie trouvée en Allemagne par un moine nommé Berthold Schwartz, ordonna aux généraux des monnoies faire diligence d'entendre quelles quantités de cuivre estaient au dit royaume de France, tant pour adviser des moyens d'iceux faire artillerie, que semblablement pour empescher la vente d'iceux à estrangers et transport hors du royaume. ».

Jansson d'Almeloveen dit également que la bombarde fut inventée vers 1350 par un moine nommé Schwartz. Ces deux citations semblent indiquer que la métallurgie ayant fait de grands progrès en Allemagne, on put dès cette époque fabriquer des bouches à feu par la fusion d'un alliage, au lieu de les faire au moyen de pièces de fer reliées entre elles par des liens circulaires comme les douves d'un tonneau, procédé employé jusqu'alors, et que Schwartz apporta très probablement un perfectionnement important à l'art du fondeur. Ce n'est, en effet, qu'à partir de cette date qu'on voit apparaître pour la première fois les mots *gros*, *grands* canons.

Par conséquent, lorsque MM. Upmann et Von Meyer, dans leur ouvrage, veulent absolument nous faire croire que les Allemands ont inventé la poudre, nous croyons que leur patriotisme leur a fait exagérer l'importance de certains faits.

Ainsi, se basant sur les Annales de la ville de Gand, où en l'année 1313, on fait mention de l'invention d'une carabine par un moine, ce qui implique l'usage de la poudre, ils disent : « On objectera sans doute que ce moine pouvait avoir eu « déjà connaissance de la poudre par l'intermédiaire des Arabes : toutefois, si « l'on considère la différence si essentielle dans le dosage des substances et les « circonstances mêmes de la découverte qui caractérise d'une façon si frappante « la manière des anciens alchimistes, on admettra sans invraisemblance que « la poudre fut découverte en Allemagne, indépendamment des Arabes, au com- « mencement du XIVe siècle ».

Nous avons vu précédemment qu'Albert-le-Grand et Roger Bacon, qui vivaient au commencement du XIIIe siècle, connaissaient déjà la composition de la poudre ; le dernier indique même que le pétard était employé dans plusieurs pays comme jouet d'enfant, et Schwartz, qui s'occupait d'alchimie, avait dû lire ou avoir eu connaissance de leurs ouvrages. Et, en admettant même les faits de la légende qui veulent que le vase dans lequel le moine faisait ses expériences ait volé en éclats, rien n'autorise à conclure qu'il faille attribuer à Schwartz la découverte de la poudre. En outre, l'usage de la poudre n'est bien constaté en Allemagne que par l'établissement d'une poudrerie à Augbourg en 1340, ce qui implique l'emploi de la poudre comme moteur ; mais à cette époque, l'Italie avait déjà des canons depuis quatorze ans, et il est probable que c'est à cette contrée que les pays voisins empruntèrent l'usage de ces armes.

Tout ceci est tellement évident que Poggendorff, qui, dans son *Histoire de la Physique*, s'évertue à démontrer que toutes les découvertes ont une origine allemande, ne peut s'empêcher d'avouer que l'invention de la poudre par Schwartz n'est qu'une légende :

« On ne connait ni le lieu, ni la date de sa naissance, pas plus que le lieu ou « la date de sa prétendue découverte. Quelques auteurs prétendent qu'il naquit « à Fribourg en Breslau, d'autres à Mayence ou à Nuremberg. Le seul point sur « lequel tous les historiens s'accordent est qu'il était moine franciscain. La di- « versité des opinions est aussi grande sur l'époque et le lieu de sa découverte. « Tantôt on cite Goslar, tantôt Cologne, et quant à l'époque, elle varie ordinai- « rement de 1318 à 1380 ; quelques historiens la reculent même jusqu'au temps « d'Albert de Bollstraëdt

« D'après toutes ces contradictions, s'empresse cependant d'ajouter Poggen- « dorff, s'il est peu probable que Schwartz soit l'inventeur de la poudre à ca- « non, quelques érudits, Robins par exemple, prétendent que l'accident qui lui « arrive en faisant ses expériences donna l'idée d'employer la poudre pour la « grosse artillerie. »

Chlorate de potasse. — Hyggins avait remarqué, qu'en faisant passer dans une lessive de potasse le gaz qui se dégage lorsqu'on chauffe l'acide muriatique avec le bioxyde de manganèse, il se formait des cristaux dans la liqueur ; mais il pensa que le sel qui prend naissance dans cette opération était du nitre.

En réalité, c'est Berthollet qui découvrit, en 1787, le chlorate de potasse en faisant passer un courant de gaz acide muriatique oxygéné (chlore) dans une

eau chargée de carbonate de potasse. Comme la liqueur contenait après l'opération du muriate de potasse ordinaire (chlorure de potassium), il en conclut que, l'acide muriatique ne passant lorsqu'on le chauffe avec le bioxyde de manganèse qu'à l'état d'acide muriatique oxygéné (chlore), celui-ci se fixait dans l'alcali, y entraînait et y condensait avec lui plus d'oxygène encore que dans l'état d'acide muriatique oxygéné dans l'eau. Aussi nomma-t-il le sel qui résultait de cette opération *muriate suroxygéné de potasse*.

Lavoisier, Vanmons, Fourcroy et Vauquelin étudièrent les propriétés du nouveau sel. « C'est surtout, dit Fourcroy, dans la manière violente d'agir de ce sel avec les corps combustibles que résident ses propriétés les plus singulières ; on pourrait même les regarder comme surprenantes, en les comparant à celles que présentent toutes les autres matières salines connues. Le muriate suroxygéné de potasse semble renfermer les éléments de la foudre dans ses molécules : le chimiste peut produire des effets presque miraculeux par son moyen ; et la nature semble avoir concentré toute la puissance des détonations, des fulminations et des inflammations dans ce terrible composé. » On chercha immédiatement à utiliser ce sel dans la fabrication de la poudre, mais un accident arrivé à Essonne le 17 octobre 1788, qui coûta la vie à deux personnes, et dont Lavoisier et Berthollet faillirent être les victimes, ralentit, pour quelque temps, ces tentatives.

Le *Journal de Paris* du 31 octobre 1788 raconte ainsi qu'il suit cet accident ;

« Les régisseurs des poudres ayant appris que M. Berthollet avait découvert une matière très propre à fabriquer de la poudre beaucoup plus forte que la poudre royale même, qui est la meilleure connue, ont cru qu'il était de leur devoir de faire une épreuve de cette fabrication, quoique ce soit un problème assez difficile à résoudre, de savoir si les découvertes de ce genre sont plus avantageuses que nuisibles à l'humanité.

« Ils prirent, dans le courant de septembre dernier, les ordres du ministre des finances pour faire cet expérience.

« Ils firent, en septembre et octobre, fabriquer le nouveau sel dans leurs ateliers même, sous les yeux et la conduite de M. Berthollet, qui a fait à l'administration l'hommage de son secret, et s'en procurèrent une quantité suffisante pour un essai en grand.

« Deux régisseurs, MM. Lavoisier et Letors, et M. Berthollet, se rendirent à la fabrique d'Essonne, le 26 de ce mois, et M. Clouet devait les y joindre le 28.

« Dès le 25 M. Létors avait fait préparer en plein air et dans un endroit très écarté un petit moulin à bras à un seul pilon avec une levée passant à travers un assemblage de planches solidement assuré, derrière lequel les ouvriers destinés à faire mouvoir la manivelle, et les régisseurs devaient être placés afin de les garantir de tout accident.

« Tout étant ainsi préparé avec la plus grande attention par les soins du commissaire de la fabrique, sujet très intelligent, on procéda à l'épreuve le 27 à 6 heures du matin : 16 livres de matière furent pesées scrupuleusement au dosage convenu, et le charbon fut mouillé par précaution ; on commença à battre à 7 heures

précises; on ne tarda pas à s'apercevoir que la matière, quoique médiocrement humectée, se pelotait dans le mortier et qu'elle se retournait mal sous le pilon; M. Letors essaya de la faire retomber avec un bâton; mais cet expédient n'ayant pas réussi complètement, on résolut de porter la composition à 20 livres, au lieu de 16, et le nouveau charbon fut encore mouillé avant d'être employé.

« Comme, malgré l'addition de matière, elle ne se retournait pas beaucoup mieux, M. Letors, emporté par son zèle, continua à la faire retomber à chaque coup de pilon avec son espèce de spatule de bois, persuadé que la poudre n'étant pas encore fort avancée, il n'y avait aucun danger; il était alors entouré de M. et de Mme Lavoisier, de M. Berthollet, de M. de Chevraud, commissaire, de M. Maller, élève, et du sieur Aldin, maître poudrier, et plaisantait avec sécurité sur les effets que produirait une explosion en plein air.

« A 8 heures un quart on suspendit le battage pour faire un rechange complet, et on trouva la poudre plus avancée qu'on ne s'y attendait. Alors M. Lavoisier insista pour que son confrère cessât de remuer avec un bâton durant le battage, et demanda que tout le monde se retirât derrière l'estacade, tandis que la machine jouerait, sauf à revenir remuer lorsque le pilon serait arrêté; ce qui fut convenu : après quoi on descendit pour prendre quelque repos et déjeûner, en laissant l'élève et le maître poudrier pour continuer le travail avec les précautions indiquées, dont la première était de ne sortir en avant de l'abri en planches que dans les moments de l'interruption. Pendant le chemin du lieu de l'épreuve au logement du commissaire, M. Letors observa, avec cette effusion d'humanité qui le caractérise, qu'il était fâché d'avoir laissé à la suite de l'opération le maître poudrier qui était marié et avait des enfants, que cette place convenait mieux à un garçon, et qu'il s'empresserait d'y retourner. M. Lavoisier lui répondit que cet ouvrier intéressant ne courait aucun danger s'il se tenait derrière les planches pendant le battage, comme on le lui avait recommandé. Au bout d'un quart d'heure on s'achemina pour retourner à l'appareil; M. Letors, toujours actif, devança les autres de quelques instants, et fut vraisemblablement suivi de près par l'une des demoiselles de Chevraud, qui était accoutumé aux opérations des arts qu'elle entendait très bien.

« M. Berthollet, qui n'avait jamais vu de moulin à poudre, entra avec Mme et M. Lavoisier et le commissaire dans une batterie en activité; il était alors 8 heures 45 minutes; à peine avait-on fait quelques pas, qu'une forte explosion se fit entendre, et qu'une épaisse fumée s'éleva du lieu de l'épreuve. On y courut, et on vit toute la machine en pièces, le mortier en éclats, les moises brisées, le pilon lancé au loin, le malheureux M. Letors et mademoiselle Chevraud jetés l'un et l'autre à 30 pieds de distance et fracassés contre un mur de meulières : le premier avait une jambe emportée, le poignet droit cassé, une cuisse brisée, un œil crevé, la peau du crâne enlevée; il n'a survécu que peu d'instants à tant de blessures mortelles. Mademoiselle de Chevraud, mutilée aussi, était expirée avant lui. L'assemblage des planches derrière lequel étaient les ouvriers avait résisté; ils avaient éprouvé une vive commotion, mais sans aucune blessure. L'élève et le maître poudrier, qui avaient été relevés de leur

poste par M. Letors, s'étaient retirés un instant avant pour aller prendre quelque nourriture. »

La composition du chlorate de potasse fut établie par Gay-Lussac, en 1814.

« La grande analogie, dit-il dans son *Mémoire sur l'iode*, que j'ai reconnue entre le chlore et l'iode devait me porter naturellement à supposer que les sels connus sous le nom de muriates suroxygénés étaient analogues aux iodates ; c'est-à-dire qu'ils devaient être des combinaisons d'alcali avec un acide formé par l'oxygène et le chlore.

« Il m'a été facile de vérifier dans cette hypothèse, que cet acide ne pouvait être le gaz obtenu par M. Davy, et auquel il a donné le nom d'*euchlorine*. En effet, les chimistes sont à peu près d'accord que 100 parties de muriate suroxygéné de potasse donnent, lorsqu'on les décompose par le feu, environ 38,88 d'oxygène, et qu'il reste 61,12 que l'on considérait comme du muriate neutre de potasse, et qui est du chlorure de potassium. D'après les proportions que j'en ai données, les 61,12 contiennent 28,924 de chlore et 32,196 de potassium : or cette quantité de potassium prendrait 6,576 d'oxygène pour se convertir en potasse, et il en resterait par conséquent, 38,88 — 6,576, c'est-à-dire 32,304 pour les 28,924 de chlore. Ainsi l'acide que je suppose exister dans le muriate suroxygéné de potasse serait composé de :

Chlore	100,00
Oxygène	111,68

Phosphate de potasse. — Le phosphate de potasse a été découvert par Lavoisier, en 1777. « La combinaison de l'alcali végétal avec l'acide phosphorique, dit-il dans son *Mémoire sur la combustion du phosphore de Kunckel*, se fait, comme celle de l'alcali minéral (soude), avec effervescence. J'ai employé, dans cette opération, un alcali très pur retiré du tartre ; lorsque la combinaison a été faite, j'ai mis à évaporer, et j'ai obtenu par le refroidissement un sel en colonnes parfaitement carrées, terminées par une pyramide également à quatre faces communément égales entre elles, qui répondent chacune exactement aux quatre côtés de la colonne cristalline ; la quantité de ce sel qui se dissout à chaud dans l'eau est presque double de celle qui se dissout à froid.... »

Arséniates de potasse. — L'arséniate neutre de potasse a été préparé pour la première fois par Schéele, en 1775. « L'acide arsénical saturé d'alcali fixe végétal, dit-il, forme un sel neutre qui ne se cristallise pas, qui, étant évaporé à siccité, reprend l'humidité à l'air libre, qui change en vert le sirop de violettes, mais qui n'altère point l'infusion de tournesol. »

Le biarséniate de potasse porta pendant longtemps le nom de *sel arsénical neutre de Macquer*, parce que ce fût ce chimiste qui le prépara le premier, en 1746. « La manière de faire ce sel, dit-il, consiste à mêler ensemble parties égales d'arsenic cristallin bien blanc et de nitre purifié : on distille ce mélange dans une cornue à feu gradué à l'ordinaire, jusqu'à ce que la cornue étant rouge, il ne monte plus aucune vapeur d'acide nitreux ; il reste dans la cornue une masse saline, fondue, blanche, compacte et fixe, qu'il faut dissoudre dans de l'eau chaude, filtrer, faire évaporer et cristalliser. On obtient de beaux cris-

taux figurés en prisme quadrangulaire, dont les faces et les angles répondent à ceux du prisme. »

Schéele reconnut le premier la composition de ce sel. « Si on ajoute, dit-il, de l'acide arsénical, à une dissolution de sel neutre formé par l'acide arsénical saturé d'alcali fixe végétal, jusqu'à ce qu'il n'altère plus le sirop de violettes, alors il rougit le tournesol et donne de beaux cristaux qui ressemblent parfaitement au sel neutre de M. Macquer, non-seulement pour la forme, mais par toutes les autres propriétés. »

Chromates de potasse. — Les chromates de potasse ont été préparés pour la première fois par Vauquelin, en 1809. « Il existe, dit-il, deux espèces de chromates de potasse, l'une neutre qui est d'un jaune citron, qui cristallise en petits prismes. Ce sel prend par la chaleur une belle couleur rouge, qui revient à sa teinte naturelle en refroidissant. La deuxième est avec excès d'acide, sa couleur est le rouge orangé, il cristallise en beaux prismes de la même couleur. »

Acétate de potasse. — Ce sel a porté un grand nombre de noms : *arcanum tartari, terre foliée, terre secrète du tartre, sel essentiel du vin, tartre régénéré, sel diurétique, sel digestif de Sylvius.* Raymond Lulle est le premier qui ait décrit ce sel d'une manière claire et précise.

Tachenius le préparait en traitant le sel de tartre (carbonate de potasse) par le vinaigre ; il lui donnait le nom de *tartarus vini*, parce qu'il supposait que le tartre brut recueilli sur les parois des tonneaux était formé par du vinaigre et de l'alcali fixe.

Les anciens avaient préparé inconsciemment ce sel en faisant un mélange de vinaigre et de cendres gravelées, que Pline recommande contre certaines tumeurs.

Bitartrate de potasse. — La *crème de tartre* est connue depuis fort longtemps. « On l'appelle *tartar*, dit Paracelse, parce qu'elle produit l'huile, l'eau, la teinture et le sel, qui brûlent le patient comme le fait l'*enfer*. »

Van Helmont, et même ses prédécesseurs, avaient reconnu qu'on pouvait obtenir de l'alcali végétal de la crème de tartre ; mais ce sel contenait-il l'alcali tout formé ? C'est ce qui fut pendant longtemps un point de discussion parmi les chimistes. Duhamel, Margraff et Rouelle y mirent fin, et leurs recherches ne laissèrent plus aucun doute sur la préexistence de l'alcali dans le tartre. Mais l'acide combiné avec l'alcali dans ce sel ne fut bien connu que lorsque Schéele eut indiqué le moyen de l'en extraire.

Oxalates de potasse. — L'oxalate de potasse a été préparé pour la première fois par Bergman, en 1776. « L'acide du sucre (acide oxalique) ne donne, dit-il, que difficilement des cristaux avec l'alcali végétal, au point précis de saturation ; on les obtient aisément lorsqu'il y a un peu plus qu'il ne faut de l'une ou de l'autre de ces substances. Deux parties d'alcali complètement aéré (carbonate de potasse), unies à une partie d'acide du sucre, donnent, au moyen d'une évaporation convenable, de très beaux prismes, à peu près de la même forme que ceux de l'acide. Ces cristaux foncent la couleur bleue du tournesol sur le papier ; mais, lorsqu'on les fait digérer dans la teinture même du tournesol, ou dans le sirop de violettes, ils les altèrent en rouge..... Jusqu'à présent on n'a

pas trouvé de meilleur réactif que l'alcali végétal sucré (oxalate de potasse) pour découvrir la chaux dans les eaux minérales, de quelque manière qu'elle y soit combinée. L'acide du sucre l'attire si puissamment, qu'il la sépare de tout autre acide, et forme avec elle un sel très peu soluble, qui se précipite en poudre blanche au fond des vaisseaux. »

Le bioxalate de potasse était extrait, longtemps avant Bergman, de l'oseille sauvage. Duclos fait mention de ce sel dans les Mémoires de l'Académie pour 1668. Margraff reconnut le premier qu'il contient de la potasse, et Schéele découvrit que son acide est l'acide oxalique. Schéele préparait ce sel en versant peu à peu de la potasse dans une dissolution saturée d'acide oxalique ; aussitôt que cette addition d'alcali se trouvait être en quantité convenable, le bioxalate se précipitait.

Wollaston a montré que ce sel contient exactement deux fois la quantité d'acide renfermée dans l'oxalate neutre de potasse.

Le quadroxalate de potasse a été découvert par Wollaston. Par la réaction de l'acide nitrique ou de l'acide chlorhydrique sur le bioxalate de potasse, ce sel abandonne la moitié de son alcali, et il reste un oxalate qui contient exactement quatre fois plus d'acide oxalique que l'oxalate neutre.

C'est en analysant les oxalates de potasse que Wollaston trouva la première démonstration expérimentale de la loi de Dalton sur les proportions multiples. Il démontra que le bioxalate de potasse contient moitié moins de potasse que l'oxalate neutre, en pesant deux quantités égales de bioxalate de potasse et en calcinant une de ces parties, qui laissa comme résidu du carbonate de potasse ; en mêlant ce résidu avec la partie du bioxalate non calciné, il obtint deux équivalents d'oxalate neutre. Il démontra par le même moyen que le quadroxalate contient quatre fois moins de potasse que l'oxalate neutre.

Silicate de potasse. — La combinaison soluble de potasse et de silice, que l'on obtient en fondant un mélange de quartz et de carbonate de potasse, était déjà connue au XVIe siècle. Glauber, au XVIIe siècle, enseignait le moyen de préparer ce composé, auquel il avait donné le nom de *liquor silicum* (liqueur des cailloux).

PRINCIPAUX COMPOSÉS DU SODIUM

Soude. — Jusqu'à la fin du XVIIIe siècle, les alcalis se trouvaient dans le commerce sous la forme de potasse ou cendres de plantes terrestres, de soudes ou cendres de plantes marines, et de *natron* ou soude naturelle. Pendant fort longtemps, on ne fit aucune distinction chimique entre la potasse et la soude. L'expérience avait montré que le natron et la barille seuls pouvaient servir à fabriquer les savons durs ; mais à part ce cas, l'industrie employait à peu près exclusivement la potasse comme alcali fixe, car les potasses coûtaient moins chers que les soudes au commencement de notre siècle.

Ce fut Duhamel qui, en 1736, établit, le premier, une différence entre la soude et la potasse (voir *chlorure de sodium*). Brandt, en 1746, chercha également à distinguer ces deux corps l'un de l'autre.

Margraff, enfin, établit nettement les caractères distinctifs de la soude et de la potasse.

Dans son opuscule intitulé *Sur la meilleure manière de séparer la substance alcaline du sel commun*, Margraff démontre d'abord par des expériences précises : 1° que le sel commun est composé d'acide muriatique et d'un alcali particulier, et non pas d'une terre alcaline comme on l'avait cru jusqu'alors ; 2° qu'on obtient l'acide du sel commun sous forme de vapeurs blanches, en traitant ce sel par l'acide du nitre, et que cet acide (muriatique) précipite les sels d'argent en blanc ; 3° qu'en traitant le *nitre cubique* (nitrate de soude), résultant de l'opération précédente, par le charbon, on obtient un sel alcalin (carbonate de soude) très soluble dans l'eau, mais qui se distingue de l'alcali fixe (carbonate de potasse) extrait des cendres des végétaux, en ce qu'il n'est pas déliquescent à l'air.

Duhamel avait bien établi que la base du sel commun n'est pas une terre alcaline ; mais il n'avait pas suffisamment montré les différences qui existent entre la soude et la potasse.

Brandt, en 1746, avait aussi remarqué que la base du sel commun ne se résout pas en liqueur, lorsqu'on l'expose à l'air, contrairement à ce qui a lieu avec la potasse.

Margraff indique les caractères distinctifs suivants entre la soude et la potasse :

1° L'alcali du sel commun donne, avec l'acide du vitriol, des cristaux de sel de Glauber (sulfate de soude), différents de ceux du tartre vitriolé (sulfate de potasse) ; les premiers sont plus solubles dans l'eau que les derniers.

2° L'alcali du sel commun donne avec l'eau-forte (acide nitrique) du nitre cubique, tandis que l'alcali fixe des végétaux donne du nitre prismatique ; le premier produit avec la poussière du charbon une flamme jaune, et le second une flamme bleuâtre.

3° En combinant l'acide muriatique avec l'alcali du sel commun, on forme du véritable sel commun, tandis que ce même acide donne avec l'alcali végétal le sel de Sylvius (chlorure de potassium).

Margraff a soin de faire remarquer que, malgré leurs différences, ces deux alcalis offrent cependant de grandes ressemblances lorsqu'on les traite par le soufre, la silice, les solutions métalliques, etc.

Pour distinguer ce nouvel alcali de l'alcali fixe végétal, Margraff lui donna le nom d'*alcali fixe minéral*.

Lavoisier, comme nous l'avons déjà vu, considérait la soude comme un oxyde. Davy établit sa véritable constitution en la décomposant par l'électricité en sodium et oxygène.

Chlorure de sodium. — Le sel commun est connu depuis la plus haute antiquité. On l'employait pour assaisonner les aliments dès les premiers âges du monde. L'*Ecclesiaste* nomme le sel parmi les choses les plus nécessaires à la vie.

Job dit : *aut poterit comedi insulsum, quod non est sale conditum.* Il était formellement prescrit d'employer du sel dans les sacrifices.

Dans l'*Histoire naturelle* de Pline, on trouve sur le sel les renseignements suivants :

« Tout sel, dit Pline, est natif ou factice ; l'un et l'autre se forment de plusieurs manières, mais proviennent de l'une de ces deux causes : la condensation ou la dessiccation du liquide. L'eau, dans le lac de Tarente, est desséchée par le soleil de l'été ; et toute cette pièce d'eau, peu profonde du reste, puisqu'on n'y enfonce que jusqu'aux genoux, est changée en sel. Il en est de même en Sicile, d'un lac nommé Cocanicus, et d'un autre, voisin de Gela. Pour ces deux lacs il n'y a que les bords qui se dessèchent, au lieu qu'en Phrygie, en Cappadoce à Aspendus, la dessiccation est plus étendue, et va jusqu'à la partie moyenne du marais salant. Il y a encore une chose admirable en cela : c'est qu'autant on enlève de sel pendant le jour, autant il s'en reforme pendant la nuit. Toute cette espèce de sel est en grains et non en bloc.

« Quant au sel factice, il est de diverses sortes. Le sel commun, et le plus abondant, se fait dans les salines avec l'eau de la mer qu'on y répand, non sans y faire arriver de l'eau douce, mais surtout avec le concours de la pluie et beaucoup de soleil, sans quoi on ne se dessécherait pas. »

On exploitait en Cappadoce, à Agrigente, à Tragasée, à Oromène des mines de sel fossile ou de sel gemme.

Le sel, remarque Pline, est une chose si nécessaire à l'homme, que son nom sert même à désigner les plaisirs de l'esprit. Tous les agréments de la vie, l'extrême gaieté, le délassement du travail, n'ont pas de mot qui les caractérise mieux.

Les rations militaires consistaient, dans les premiers temps de Rome, en pain et en sel ; de là vient le nom de *salaire* appliqué à la solde de la troupe.

Galien fait, comme Pline, mention d'un sel fossile et de celui provenant de l'eau de mer, auquel il donne le nom de sel marin ; il remarque que le premier est beaucoup plus compacte que le second.

Ce fut Glauber qui reconnut qu'on pouvait obtenir de l'acide chlorhydrique en traitant le marin par l'acide sulfurique. Stahl annonça, dans son *Spécimen Beccherianum*, que le sel renfermait peut-être un alcali ; mais ses expériences incomplètes ne conduisirent à aucune conclusion certaine.

C'est en 1736 que Duhamel démontra clairement que le sel marin a pour base un alcali fixe cristallisable et se délitant à l'air, en tout fort semblable au natron ou kali. « Il commença par faire un sel de Glauber, par transporter, selon la pratique connue, un acide vitriolique sur la base du sel marin. Cet acide, il fallait ensuite le chasser de là ; nulle distillation n'en eût eu le pouvoir, il n'y avait point de feu assez violent pour séparer l'acide vitriolique d'un sel alcali auquel il s'est joint, mais il est constant que cet acide se joint aussi très aisément aux matières inflammables, et forme avec elles un soufre commun. C'est ce qui fut exécuté par la poudre de charbon que M. Duhamel jeta sur son sel de Glauber. L'acide vitriolique qui entrait dans la formation de ce soufre, n'était pas pour cela séparé de la base du sel marin, mais il était plus aisé d'en séparer le soufre qui le contenait, et en effet il fut précipité par du vinaigre qu'on y versa, de sorte que la base du sel marin resta chargée

du seul acide végétal du vinaigre, plus faible qu'un acide minéral, et d'autant plus aisé à chasser et à enlever, qu'il y a beaucoup de matière huileuse. Ce ne fut pourtant pas sans avoir passé encore par des distillations et de fortes calcinations, que la base du sel marin pût être jugée assez pure et assez exempte non seulement de tout acide, mais même de tout alcali volatil, car on en est plus sûr qu'il n'y sera pas resté d'acide,

« M. Duhamel a donné encore un autre tour à cette opération, qui était à peu près la même, quant au fond. Au lieu de transporter d'abord sur la base du sel marin un acide vitriolique, il y a transporté de l'esprit de nitre, ce qui fait le nitre quadrangulaire. Il a ensuite dissipé cet esprit de nitre en l'enflammant dans un creuset rouge par de la poudre de charbon, après quoi il lui est resté la même base du sel marin qu'il avait déjà eue. » (*Histoire de l'Académie royale des Sciences*, 1736).

Ce fut donc Duhamel qui indiqua, le premier, le moyen de retirer la soude à l'état de pureté du sel marin, et qui fit connaître la différence qui existe entre elle et la potasse.

Duhamel démontra, en outre, que l'alcali des cendres des plantes du genre kali qui croissent dans le voisinage de la mer contiennent le même alcali que le sel marin.

Le sel fut considéré comme un *muriate de soude*, jusqu'à l'époque où Davy émit l'opinion que les muriates résultaient de la combinaison d'un corps simple, le chlore, avec les métaux.

Le sel marin cristallise en cubes et en trémies produites par l'agglomération symétrique d'un grand nombre de petits cristaux. Ces trémies sont des pyramides creuses dont chaque face est constituée par une série de gradins ; elles se forment de la façon suivante : un petit cristal cubique se forme à la surface de la dissolution (fig. *a*) et tend à tomber au fond du liquide, mais il est maintenu à la surface par l'action capillaire. De nouveaux cristaux prennent naissance et s'accolent au premier suivant ses quatre arêtes horizontales supérieures, et constituent un premier cadre au-dessus du cristal primitif (fig. *b*). Le système des-

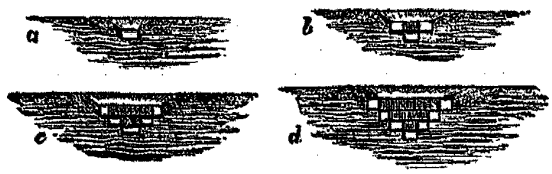


Fig. 59. — Cristallisation du sel marin.

cend dans la solution ; de nouveaux cristaux se groupent autour du premier cadre et constituent un second cadre (fig. *c*). Un troisième cadre se forme de la même manière (fig. *d*), et ainsi de suite. On comprend facilement que les cristaux doivent se former principalement à la surface du liquide salé et non dans son sein, comme dans la plupart des cas, parce que le sel marin, étant également soluble à chaud et à froid, ne se dépose pas par le refroidissement, mais

bien par suite de la vaporisation de l'eau, laquelle n'a lieu qu'à la surface. Mais il est nécessaire, pour que ces trémies puissent se constituer, que l'évaporation soit lente; si, au contraire, l'évaporation est très active, les cristaux microscopiques qui se forment n'ont pas le temps de s'accroître aux dépens de la partie voisine de la surface du liquide, et sont entraînés au fond par les courants qui s'établissent au sein de la dissolution ; ils ne peuvent plus alors, par suite de leur éloignement de la surface où a lieu seulement l'évaporation, éprouver aucun accroissement. Dans ce dernier cas, on obtient du sel fin.

Rouelle a parfaitement remarqué toutes les diverses circonstances de la cristallisation du sel marin. « Une dissolution de sel marin chargée autant qu'elle le peut être, étant mise en évaporation, au second terme de l'évaporation moyenne, soit au bain-marie, soit au bain de sable, et, suivant les préceptes de Stahl, dans un vaisseau large, peu élevé, exempt de mouvement, et rempli de façon que la liqueur étant proche de ses bords, puisse être facilement frappé par l'air froid, on aperçoit bientôt à la surface de la liqueur de petits corps qui nagent : si on les enlève promptement lorsqu'ils sont à peine sensibles, par le moyen d'un morceau de papier gris appliqué à la surface de la liqueur, on voit à la faveur d'une bonne loupe, que ce sont de très petites pyramides creuses, dont la pointe est tronquée ou carrée; les petites pyramides sont renversées et nagent sur la liqueur comme une nacelle, parce qu'elles sont creuses, puisque si on les enfonce avec la pointe d'une aiguille, elles se précipitent au fond.

« Ces pyramides par la suite de l'évaporation prennent des accroissements continuels et prompts par leurs bords, il n'est pas possible de faire voir les premiers instants de la formation de ces cristaux, puisque les premiers qui deviennent sensibles à la loupe, sont déjà des pyramides creuses; mais la manière dont ils croissent et s'augmentent, qui est certainement la même que celle de leur première formation, étant bien développée, fournira en même temps le mécanisme de cette première structure : ces petites pyramides qui nagent, sont enfoncées par leur propre poids dans la liqueur, de manière que leurs bords sont placés tant soit peu au-dessous du niveau de la liqueur qui forme le long de leurs quatre côtés une légère courbure, telle que celle qu'on observe autour d'une aiguille qu'on fait nager sur l'eau, la liqueur ne coulant point dans le creux des pyramides.

« C'est de cette situation des pyramides, et de la manière dont le bord de la liqueur s'applique aux quatre surfaces de leurs extrémités, que dépend tout le mécanisme de l'accroissement de ces cristaux ou de ces pyramides.

« En continuant l'évaporation, l'eau surabondante continue à se dissiper, et il y a en même temps des molécules salines qui deviennent libres à la surface de la liqueur où elles se réunissent et forment de nouvelles pyramides, où elles s'unissent aux pyramides déjà commencées; elles ne peuvent s'unir aux pyramides qu'aux endroits où le bord de la surface de la liqueur touche les bords des pyramides, ces nouvelles molécules en s'unissant aux bords de ces pyramides, suivent l'alignement que leur trace le bord de la liqueur, aussi s'unissent-elles sur les bords de ces pyramides, et comme la figure la plus simple de ces molécules est cubique, elles forment une suite de petits cubes qui sont placés les uns près

des autres parallèlement aux bords des pyramides, et qui, pris tous ensemble, forment un prisme quadrangulaire, quatre prismes se forment en même temps sur les quatre extrémités des pyramides, et ils se réunissent à angles droits à l'endroit des angles des pyramides mêmes.

« Les pyramides ainsi augmentées par ces quatre nouveaux prismes, continuent de nager, mais elles descendent un peu plus bas dans la liqueur, et la liqueur par ses bords continue de s'appliquer aux surfaces des nouveaux prismes; de nouvelles molécules salines libres s'appliquent sur les surfaces de ces prismes, et y forment une nouvelle suite de petits cubes de nouveaux prismes; enfin ces cristaux par la suite de l'opération, prennent de nouveaux accroissements par la formation de nouveaux prismes qui sont placés les uns sur les autres en saillant un peu en dehors, de manière que ces cristaux sont creux dans la situation dans laquelle ils se forment, ils s'élargissent depuis leur fond jusqu'à leurs bords, ce sont des pyramides creuses renversées, peu exhaussées, dont les bases sont larges, et les pointes tronquées et qui sont formées par une quantité de prismes quadrangulaires de différentes longueurs, posés les uns sur les autres en se touchant par leurs extrémités à angles droits.

« Il est facile de voir par ce léger détail sur l'accroissement de ces pyramides, que leur première formation est l'ouvrage du même mécanisme, et que le fondement ou la base sur laquelle ces petites pyramides se sont formées, est un cube, puisque leurs pointes sont carrées : on sait que les parties du sel marin qu'on a brisées, sont toutes de figures cubiques, ce qui est très sensible dans les parois minces de ces pyramides, qui se cassent non seulement suivant la direction de leurs prismes, mais ces prismes mêmes se cassent en cubes; ainsi les premières unions du sel marin étant cubiques, il est nécessaire que ces pyramides commencent par un cube.

« Il suffit donc pour commencer cette construction des pyramides, que les premières unions salines cubiques restent assez de temps à la surface de la liqueur pour que leurs surfaces supérieures se dessèchent, que l'air leur adhère, et que par ce nouveau secours elles puissent nager; l'adhérence de l'air aux corps est très connue en physique par les écrits de plusieurs savants physiciens, et particulièrement par un mémoire de M. Petit le médecin, qui est dans les Mémoires de l'Académie de l'année 1731, dans lequel M. Petit a fait voir l'adhérence de l'air à un très grand nombre de corps et particulièrement aux sels, ainsi cette vérité n'a pas besoin de nouvelles preuves.

« Le petit cube primitif qui nage à la faveur de l'air qui lui adhère, étant spécifiquement plus pesant que la liqueur, est enfoncé un peu au-dessous du niveau de sa surface, et le bord de cette liqueur touche à sa surface le long de ses quatre côtés, et y forme une légère courbure; les nouvelles molécules salines qui sont libres à la surface de la liqueur ne peuvent s'unir à ce cube primitif qu'au bord de la liqueur; elles doivent donc former sur les bords de la surface de ce cube une suite de petits cubes, et par conséquent des prismes quadrangulaires, de même qu'il s'en est formé sur les bords d'une pyramide déjà considérable, puisque tout est égal : ce cube ainsi augmenté par ces nouvelles additions, ne nage pas seulement à la faveur de l'air qui lui adhère, mais encore

parce qu'il est creux ; par de nouvelles augmentations cette pyramide devient bientôt très sensible. Le premier des physiciens et des chimistes qui me paraît avoir connu la dessiccation comme cause de la formation de ces cristaux, est Sthal, il a même observé qu'ils étaient formés par une multitude de petits cubes, mais il n'a rien dit de plus sur le mécanisme de leur formation.

« Il s'agit présentement de faire voir pourquoi les prismes qui forment ces pyramides renversées, sont placés les uns sur les autres en saillant en dehors, et pourquoi ils n'ont pas une position plus à plomb.

« C'est de l'étendue des surfaces des prismes qui est couverte par le bord de la liqueur, et de l'adhérence de l'air à l'autre portion de cette surface que dépend la saillie de ces prismes les uns sur les autres.

« Un cristal en pyramide nage comme je viens de le faire voir, de façon que le bord de la liqueur touche la surface supérieure des prismes, cette surface n'est pas entièrement couverte par la liqueur, mais peu s'en faut ; l'autre portion qui touche aux angles intérieurs des prismes est à nue, elle est desséchée, et l'air lui adhère ; la liqueur qui est ainsi sur cette grande portion de la surface des prismes est si mince, que les bords du cristal paraissent presque de niveau avec la liqueur, les nouveaux petits cubes qui se forment et s'unissent sur cette surface suivant toujours la direction du bord de la liqueur, et comme elle ne couvre pas toute la surface des prismes, aussi forment-ils en s'unissant, de nouveaux prismes qui saillent en dehors sur les anciens ; cela est même si certain que si on fait en sorte que la liqueur couvre toute la surface des prismes, les nouveaux qui se formeront, seront placés sur les bords à plomb ou en saillant très peu, ce que je ferai voir dans la suite, ayant besoin d'autres faits qui ne sont pas encore examinés.

« Toutes les pyramides formées par le second terme de l'opération, ne restent pas à la surface de la liqueur, il y en a beaucoup qui se précipitent au fond, parce que la liqueur coule dans leurs creux, soit que cela arrive par le mouvement du vaisseau ou celui de la surface de la liqueur, ou que d'autres pyramides venant à se joindre à leurs bords, les fassent pencher, ou, ce qui est le plus fréquent, parce qu'il y a quelques endroits des surfaces des prismes qui ne se dessèchent pas assez pour que l'air y adhère et que la liqueur coule par là, ou parce que dans la formation de leurs prismes il est arrivé quelque défaut, alors les cubes ne se joignant pas exactement, laissent des interstices par lesquels la liqueur coule, ou enfin parce que ces pyramides se heurtent les unes les autres.

« Il se forme continuellement de nouvelles pyramides, en même temps que celles qui sont déjà formées prennent de nouveaux accroissements, en peu de temps la surface de la liqueur en est couverte, et elles se réunissent toutes ensemble par une pellicule qui paraît égale, et qui est formée par une multitude de petites pyramides, telles que celles qu'on aperçoit les premières à la surface de la liqueur dans les commencements de l'opération ; alors toute la surface est couverte d'une croûte saline remplie d'une quantité d'enfoncements quadrangulaires et coniques, qui font les creux des grandes pyramides. »

Carbonate de soude. — Le carbonate de soude paraît avoir été connu de

toute antiquité. Dans l'ancien Testament on trouve cité, sous le nom de *neter*, une substance qui servait au nettoyage et qui faisait effervescence avec le vinaigre.

Ce nom d'origine égyptienne désignait probablement le même produit que celui que les grecs appelaient νίτρον, et les romains *nitrum*. Ce dernier nom désignait, non pas l'azotate de potasse, mais bien le carbonate de soude.

Les Arabes l'appelaient *nitrum*, *kali* ou *alcali*. Le terme de *soda* se trouve dans les écrits de Geber.

Black démontra la présence, dans le carbonate de soude, de l'air fixe; Lavoisier, plus tard, fit voir que cet air fixe était l'acide carbonique.

Pendant fort longtemps, le carbonate de soude fut préparé exclusivement par le lessivage des cendres de plantes marines (*salsola*, *salicornia*, etc.).

Lorsque Duhamel eut montré que le sel marin renfermait un alcali minéral, on pensa à utiliser cette substance, que l'on peut se procurer en grande abondance, pour la préparation de la soude.

En 1775, l'Académie, comprenant l'importance de cette question, fonda un prix de 2.200 fr. pour le meilleur procédé pratique permettant d'extraire la soude du sel marin. Ce prix n'a jamais été délivré.

Le premier compétiteur pour le prix de l'Académie fut le bénédictin Malherbe. Son procédé se trouve décrit comme il suit dans son rapport au Comité de Salut public :

« Prenez telle quantité que vous voudrez de sulfate de soude, ajoutez $^1/_{10}$ de charbon en poudre et $^1/_3$ de fer ou de vieille ferraille, n'importe ; faites fondre le tout. La matière fondue et coulée se durcit par le refroidissement ; mais elle se délite bientôt à l'air : la lessive est verdâtre, soit par un peu de fer, soit par le charbon, que l'alcali caustique tient en dissolution ; mais évaporez la solution, faites cristalliser votre sel, ou, ce qui vaut mieux, évaporez à siccité, calcinez jusqu'à une légère incandescence, et vous aurez un alcali minéral doué de toutes les propriétés qu'il doit avoir. »

Malherbe proposa son procédé au gouvernement, en 1777. Macquer et Montigny déposèrent à son sujet un rapport favorable, le 13 mars 1778.

Le procédé de Malherbe fonctionna quelque temps à la manufacture de Javel, sous la direction d'Alban; il fut abandonné ensuite, on ne sait pour quelle raison. En 1779, Malherbe, qui s'était associé avec Athenas, fit des essais de fabrication en grand avec du sulfure de fer au lieu de fer métallique; ils employèrent ensuite, mais sans plus de succès, le sulfate de fer et divers minerais de fer.

« A partir de cette époque, dit Lunge, les expériences et les découvertes se succèdent rapidement sans qu'il soit toujours facile de suivre leur ordre chronologique.

« En 1781, le Dr Brian Higgins, brevète en Angleterre un procédé absolument semblable à celui de Malherbe, en indiquant qu'on peut substituer le plomb au fer.

« En 1782, Guyton de Morveau et Carny établirent une fabrique à Croissic, en Picardie. D'après la déposition du citoyen Carny devant la Commission du

Comité de Salut Public, on aurait essayé dans cette manufacture un grand nombre de procédés, mais tous sans grand succès assurément.

« Il est néanmoins remarquable de voir quelle connaissance approfondie on avait déjà à cette époque, avant 1795, de toutes les réactions dans lesquelles du carbonate de soude ou de la soude peuvent se former. Le citoyen Carny indique en effet les procédés suivants :

1° Décomposition du sel marin par la chaux vive, procédé indiqué par Schéele en 1775.
2° — — par la baryte.
3° — — par l'oxyde de plomb.
4° — — par la feldspath.
5° — — par la potasse.
6° — — par l'acétate ou pyrolignite de plomb.
7° — — par l'acétate ou pyrolignite de baryte.
8° Décomposition du sulfate de soude par la baryte.

« Comme le fait observer la Commission, tous ces moyens sont peu propres à une entreprise commerciale, et en effet l'usine de Croissic fut fermée peu de temps après sa fondation. »

De la Métherie croyait, en 1789, que le problème pourrait être résolu par un autre moyen. « Il y a une manière, dit-il, de faire cette décomposition, qui serait très sûre, mais elle serait peut-être trop chère. Ce serait, dans des appareils convenables, de verser de l'acide vitriolique sur le sel marin; l'acide marin se dégagerait et passerait dans les ballons, et le résidu serait du vitriol de natron ou sel de Glauber. On décomposerait ensuite ce vitriol de natron, en le calcinant avec du charbon. L'acide vitriolique se dégagerait sous forme d'acide sulfureux, et le natron demeurerait pur. On le dissoudrait dans l'eau, filtrerait et ferait cristalliser. On pourrait, d'un autre côté, ne pas perdre l'acide sulfureux pour le convertir en acide sulfurique. »

Il faisait aussi remarquer que l'on pourrait traiter le produit de la décomposition du sulfate par le vinaigre. Ce procédé était identique à celui que Duhame avait employé, cinquante ans auparavant, pour isoler la base du sel marin. (Voir *chlorure de sodium*.)

La solution complète de ce problème, si intéressant au point de vue industriel, était réservée à Nicolas Leblanc.

« Vers 1787, dit Dumas dans son rapport, un homme éminent, Nicolas Leblanc, connu bientôt par des travaux remarquables sur la cristallisation des corps et par d'autres travaux de chimie d'un caractère élevé, préludait déjà aux recherches sur l'extraction de la soude, à l'occasion du programme publié par l'Académie. »

« J'ai trouvé, en général, écrit Leblanc, que les procédés connus étaient incomplets, insuffisants ou bien trop dispendieux. »

Ce ne fut que plus tard, vers 1789, qu'après bien des tâtonnements, des études, des expériences, qu'il arrêta définitivement les procédés de l'extraction de la soude du sel marin. Le duc d'Orléans, qui lui-même s'occupait de chimie,

et à qui Leblanc, qui était attaché à sa maison comme chirurgien, avait fait connaître ses recherches, l'aidait par quelques avances d'argent, afin qu'il pût continuer utilement ses travaux et les amener à un résultat complet.

Le 27 mars 1789, Leblanc, sûr de ses expériences, déposa en l'étude de maître Brichard, notaire à Paris, un paquet scellé contenant la description de son procédé. Ce paquet ne fut ouvert qu'en 1856. Voici cette pièce intéressante, la plus ancienne dans laquelle se trouve décrit le procédé de Leblanc :

« *Procédé de Nicolas Leblanc pour la conversion du sel marin en soude, et les notes qui ont rapport à cette opération ; le tout rédigé pour être déposé entre les mains de maître Brichard, notaire à Paris, ainsi qu'il a été stipulé dans l'article septième de l'acte d'association passé à Londres, le douze février mil sept cent quatre-vingt-dix, en l'étude du sieur James Lutherland, notaire public.*

« On décompose le sel marin par le procédé de Glauber, c'est-à-dire par l'acide vitriolique, il est aisé d'imaginer des appareils suffisants pour opérer sur de grandes masses.

« Il faut, pour décomposer entièrement le sel marin, presque le même poids d'acide concentré.

« Pour obtenir le meilleur parti possible de l'acide marin, il faut le convertir en sel ammoniac, et pour cela on peut faire passer immédiatement le gaz marin dans un bain d'alcali volatil, ou bien faire le mélange après l'avoir reçu à part.

« La masse de sel de Glauber, qui résulte de cette décomposition, doit être ensuite poussée au grand feu pour être entièrement purgée d'acide ; ensuite on la pulvérise pour l'opération suivante.

« On prend une quantité donnée de ce sel de Glauber, la moitié de son poids de terre calcaire (craie) et le quart du poids de ce même sel de charbon en poudre, le tout bien pulvérisé et bien mêlé ; on met le mélange dans des creusets, de manière qu'il reste des ouvertures que l'on peut pratiquer de plusieurs manières sur les couvercles, ou à leur bord ; il se forme une quantité considérable de matière inflammable qui brûle à sa sortie à mesure que l'on donne le feu ; après avoir ainsi gradué le feu pendant quelque temps, on pousse à la fusion, de manière à donner une fonte pultacée ; alors la matière se trouve convertie en soude aérée (carbonate de soude) ; on retire cette matière des creusets.

« On peut extraire ou purifier cette soude, en pulvérisant la matière et en la faisant ensuite bouillir dans une suffisante quantité d'eau ; après quoi, on retire le sel de soude à mesure qu'il cristallise pendant l'évaporation. Cette soude peut être mise sur des aires chaudes pour être desséchée.

« On peut encore, la matière étant refroidie, la casser grossièrement et l'amonceler sous des hangars ; elle devient pulvérulente, s'effleurit au bout de quelques mois, et ensuite la lotion peut en être faite comme nous l'avons dit ; la terre calcaire et le charbon qui n'a pas brûlé dans l'opération se séparent de la liqueur par le repos ou par la filtration.

« On retire l'alcali volatil de la combustion des substances animales, et le sel ammoniac s'obtient par sublimation.

« Toutes ces dernières opérations, ainsi que la méthode de Glauber pour la

décomposition du sel marin, sont connues partout en chimie et même dans les arts. »

Leblanc proposa l'exploitation en grand de ses procédés au duc d'Orléans; celui-ci voulut avoir, au préalable, l'opinion de Darcet, professeur au Collège de France, qui, seul, était au courant des procédés de Leblanc, car il avait suivi et contrôlé les expériences de Leblanc dans son laboratoire. Darcet donna le certificat suivant :

« Je soussigné, professeur de chimie au Collège royal de France et de l'Académie royale des Sciences, etc., certifie que le procédé décrit ci-dessus et aux autres parts, est exactement le même qui a été pratiqué sous mes yeux à différentes reprises et avec succès, tant dans mon laboratoire particulier, que plus en grand dans le laboratoire du Collège royal de France ; en sorte que, par ce procédé, on décompose le sel marin, et l'on en met à part la base, ou sel de soude, dans un état de très grande pureté, comme aussi je certifie qu'avec ce même procédé, il sera facile d'établir une fabrique de sel ammoniac.

« En foi de quoi j'ai signé à Paris, le vingt-quatre mai mil sept cent quatre-vingt-dix.

« Signé : Darcet. »

Le 12 février 1790, par devant Jacques Lutherland, notaire public à Londres, fut signé un acte d'association pour vingt années entre Leblanc, Dizé, préparateur de Darcet, et Shée, représentant le duc d'Orléans.

C'est à la suite de cet acte, que Leblanc déposa chez maître Brichard le paquet cacheté, dont nous avons parlé plus haut, contenant la description de son procédé, le certificat de Darcet, et la description d'un procédé de fabrication du blanc de plomb par Dizé.

Un acte d'association définitif fut signé à Paris, le 27 janvier 1791, alors que l'usine de Maisons-sur-Seine, près St-Denis, était déjà établie. Le duc d'Orléans s'engage à fournir 200.000 livres tournois entre les mains de Shée; Leblanc reçoit un traitement de 4.000 livres, et Dizé un autre de 2.000 livres, tant que leur part dans les bénéfices ne s'élèvera pas à cette somme. Le duc d'Orléans devait être remboursé de son capital et des intérêts à 10 p. 100 sur les premiers bénéfices de l'entreprise. Ensuite les bénéfices devaient être partagés entre les trois associés, dans la proportion suivante : neuf vingtièmes pour le duc d'Orléans, neuf vingtièmes pour Leblanc et Dizé (trois cinquièmes pour Leblanc, deux cinquièmes pour Dizé), et deux vingtièmes pour Shée. Les associés attribuaient une grande importance, et avec raison, à la nouvelle industrie ; la preuve, c'est une clause de leur traité stipulant que si le bénéfice s'élevait à plus d'un million, l'excédant du premier million devrait être partagé entre eux, suivant des bases convenues.

Sur un arrêté du 2 septembre du Comité d'agriculture et du commerce de l'Assemblée nationale, le ministre de l'intérieur chargea Darcet, Desmarets et de Servière, d'examiner une demande de brevet formulée par Leblanc. Sur le rapport des commissaires, le brevet fut expédié au nom de Leblanc, le 25 du même mois. Voici le texte de cette pièce :

Procédé de conversion du sel de Glauber en soude.

« Au moyen d'un rouleau de fonte établi à l'instar des égrugeoirs qui servent à écraser les fruits, on réduit en poudre très fine et on mêle bien ensemble les différentes matières dans les proportions suivantes :

Sel de Glauber desséché, 100 livres ;
Terre calcaire pure, 100 livres (c'est la craie telle qu'on la prépare à Meudon) ;
Charbon en poudre, 50 livres.

« On étend ce mélange dans un fourneau de reverbère, dont je vais faire la description dans un instant, on bouche les ouvreaux et l'on donne le feu ; la matière entre en fonte pultacée, bouillonne et se convertit en soude, qui ne diffère de la soude du commerce que par une richesse infiniment plus grande. La matière a besoin d'être remuée pendant la fusion ; on se sert pour cela de râteaux de fer, rabots, ringards, etc., et il s'établit sur la surface de la matière en fusion une multitude de jets de flamme, pareils aux jets d'une chandelle. Lorsque le phénomène commence à disparaître, l'opération est finie. On retire la matière avec des rabots de fer, et l'on pourrait la recevoir dans des vases en tôle, par exemple, ou dans tout autre vase, si on voulait lui donner la forme de blocs de soude du commerce, etc.

« Cette opération peut se faire dans des vases fermés, mais elle devient alors plus dispendieuse ; on peut aussi varier les doses, par exemple diminuer les proportions de la terre et du charbon ; mais les quantités qui viennent d'être prescrites sont celles qui m'ont paru les plus convenables pour assurer davantage le succès de l'opération. Les quantités que je viens de donner dans l'exemple, fournissent au-delà de 150 livres de soude, qui donnent plus de soixante-quinze au quintal d'une soude d'excellente qualité.

« Les fourneaux à reverbère doivent être construits solidement en briques de Bourgogne et soutenus par des armatures de fer. Les dimensions de l'âtre de ceux dont je me sers sont de six pieds du foyer à la cheminée, quatre pieds deux pouces, dans la largeur, voûte presque plate ayant dix-neuf pouces dans sa plus grande hauteur, le foyer dans la proportion de sa largeur, etc. Du reste, ces fourneaux sont généralement connus. »

Cette pièce montre que Leblanc, depuis la création de l'usine de St-Denis, avait notablement perfectionné son procédé, et l'avait rendu industriel par la substitution des fours à reverbère aux anciens creusets.

A cette époque, la France recevait une grande quantité de soude de l'étranger et surtout d'Espagne. Mais lorsqu'éclatèrent les guerres de la Révolution, l'importation de cette substance, indispensable à un grand nombre d'industries, fut empêchée. Le Comité de Salut Public décréta alors, le 12 pluviose an II, sur la proposition de Carny, que les inventeurs de procédés susceptibles de convertir

le sel marin en soude, devaient sacrifier leurs intérêts à la patrie, et déposer, entre les mains d'une commission spéciale, la description de leurs méthodes.

Le 13 pluviose an II, Shée, l'associé qui représentait le duc d'Orléans, écrivit à Leblanc : « Je viens dans le moment de lire, dans la feuille intitulée le *Moniteur*, en date d'hier, que tous les républicains possesseurs de quelques secrets ou procédés pour la fabrication de la soude par la décomposition du sel marin, étaient invités à en faire part au Comité du Salut Public, section des armées, parce que la patrie pouvait en retirer des avantages précieux pour ses moyens de défense.

« J'imagine que tu es parfaitement au fait de cette affaire, et ton patriotisme t'aura suggéré sur le champ, j'en suis sûr, le sacrifice de ton secret, fruit de tes longues et laborieuses recherches.

« Néanmoins, réfléchissant que ta délicatesse pourrait te présenter quelques scrupules dans l'entreprise de la fabrication de la soude, je m'empresse de t'assurer pour ma part que, de tout cœur, je consens et même t'invite, s'il en était besoin, à révéler à la patrie, tout ce que tu sais sur cet important objet. Je suis persuadé que le citoyen Dizé trouvera dans son civisme tous les motifs nécessaires pour approuver cette démarche; au reste, tu es à portée d'en conférer avec lui. Mais quant à ce qui regarde mon intérêt personnel, je m'en rapporte entièrement à tout ce que dicteront ta prudence et ta probité.

« Je fais des vœux bien sincères pour que ton secret ait la gloire de contribuer d'une manière grande et efficace au salut de la patrie.

« P. S. — Ta lettre du 6 courant ne m'est parvenue que le 8 au soir; ce soir-là même, les citoyens de Flandre, La Treille et un autre sont venus de la part du district et de la municipalité de Franciade (St-Denis) à la manufacture, et ont dressé un inventaire général de tout. Je ne peux plus disposer de la moindre chose sans un ordre légal et par écrit. »

Leblanc et beaucoup d'autres déposèrent leur procédé entre les mains de la commission du Salut Public. Celui de Leblanc fut reconnu le plus avantageux, et on le rendit public. En exécution d'un arrêté du Comité de Salut Public du 8 pluviôse an II, la publication en eut lieu dans une brochure in-4°, imprimée par ordre et dans l'imprimerie du Comité de Salut Public, an III de la République. Cette brochure contenait décrit minutieusement, avec accompagnement des plans gravés de l'usine de St Denis, le procédé de Leblanc; à la suite, se trouvaient les méthodes d'Alban, Malherbe et Athenas, Chaptal et Bérard, Guyton et Carny, Ribaucourt, Louton et Valentino.

Les citoyens Pelletier, Darcet et Giroud firent un rapport au comité du Salut Public dans lequel ils expliquent ainsi la confiscation de la manufacture de St-Denis.

« Un établissement avait été formé depuis peu à Franciade ; mais les circonstances de la révolution et de la guerre qui en a été la suite, ayant supprimé les fonds, les travaux ont été forcément suspendus, et depuis quelques mois cette manufacture est devenue un établissement national.

« Chargés par le Comité du Salut public de recevoir les mémoires qui seront envoyés sur cet important objet, d'en suivre, d'en surveiller les essais, d'en

constater les résultats,enfin,d'en rendre compte au comité, nous avons tâché de remplir notre important ministère avec le zèle et la célérité que le besoin commande,mais aussi avec la prudence que l'intérêt de la République exige. Les citoyens Leblanc, Dizé et Shée, coassociés, sont les premiers qui nous ont présenté le leur,et ç'a été un noble dévouement à la chose publique.

« Leur établissement était à Franciade : nous avons visité cet atelier naissant avec le citoyen Loysel, député à la Convention, et nous avons vérifié le procédé, sur lequel nous croyons déjà pouvoir prononcer avec la plus grande certitude de succès. Ce nouvel-établissement a été élevé en entier sur ses propres fondements, et avec la prudence et la circonspection qu'on pouvait attendre de l'intelligence et du bon esprit des trois associés.

« Il serait difficile de rassembler, dans un aussi petit espace, plus de moyens et plus de commodités qu'il ne s'en trouve dans cet atelier ; fourneaux, moulins, équipages et magasins, tout y est placé dans le meilleur ordre, tout pour la plus grande commodité du service, et à ces avantages sont joints ceux, bien plus précieux encore, du voisinage de la rivière et de la facilité de pouvoir s'étendre et s'agrandir à volonté, sans sortir du même local, et du même enclos ».

Après avoir décrit le procédé de Leblanc, les appareils, la manutention, etc., les rapporteurs ajoutent :

« Le procédé du citoyen Leblanc par l'intermédiaire de la craie nous paraît celui qui peut être le plus généralement adopté, parce que cette matière première est plus universellement répandue ; elle a de plus cet avantage qu'elle n'empêche pas la soude d'être mise dans le commerce, dans l'état brut ; qu'elle ressemble plus particulièrement à celle que le commerce nous procure de l'étranger, et à laquelle nous sommes dès longtemps accoutumés ; enfin qu'elle peut s'appliquer immédiatement et sans lessivage préliminaire à la buanderie, à la verrerie commune, et à la confection du savon. Ajoutez que ce procédé s'exécutant par le moyen de l'acide sulfurique, l'acide muriatique qui en résulte se combine dans son état de pureté pour la confection du sel ammoniac ».

Leblanc et ses associés, par suite de la confiscation de leur usine, étaient ruinés ; en effet, quelques jours après, Leblanc fut expulsé , la fabrique vendue, ainsi que les matières premières et les produits fabriqués ; les fonds en caisse furent enlevés.

« Le 17 floréal an VIII, dit Dumas,par décision ministérielle, Leblanc fut mis en possession de l'usine de Franciade, comme indemnité du dommage à lui causé par la publicité donnée à son brevet, et, deux jours après, la société qui avait existé entre Leblanc, Dizé et Shée fut rompue par devant le Préfet de la Seine. A cette même époque, le ministre des finances chargeait le tribunal de commerce d'évaluer le dommage subi par la société et les indemnités qui pouvaient leur être dues. Ce tribunal s'étant reconnu incompétent, l'affaire fut reprise administrativement par le Préfet de la Seine qui chargea Vauquelin et Deyeux de lui adresser un rapport à ce sujet.

« Malgré les conclusions favorables de ce travail, en date du 16 brumaire an XIV, et malgré l'ordonnance ministérielle du 1er août 1806, il fut décidé que les comptes de l'Etat vis-à-vis de Leblanc étaient réglés par la restitution qui lui était faite à titre gratuit de l'usine de Franciade.

« Demeuré libre d'agir, mais sans capitaux pour le faire, redevenu possesseur d'une usine démantelée dont la possession même semblait bien précaire, Leblanc ne parvint pas à y monter une grande fabrication, la seule qu'il eut été profitable d'y organiser.

« Après avoir réparé, dit un rapport fait à cette époque, les désordres inévitables résultant d'une interruption de travail qui avait duré quelques années, après avoir fait des restaurations assez considérables et des améliorations utiles dans plusieurs genres, Leblanc avait épuisé ses ressources.

« Combien d'efforts pourtant Leblanc ne tente-t-il pas ! Comme tous les inventeurs, il se montre plein d'abnégation, de ténacité et de confiance. Sa correspondance prouve qu'il n'est pas de démarche qu'il n'ait essayée pour assurer le succès de son œuvre. Les économies, le fruit de quelques travaux entrepris au jour le jour, tout est consacré à ce grand objet ; quand il est réduit à la dernière extrémité, il frappe à toutes les portes.

« Dès le 19 fructidor an II, il obtint quatre mille livres du Comité de Salut Public pour satisfaire aux avances qu'il a faites relativement au procédé dont il est l'inventeur, pour la décomposition du sel marin.

« Le 9 ventôse an VII, le ministre de l'intérieur, François de Neufchâteau, lui accorde 3.000 francs dans le désir de faciliter les moyens de relever son ancienne fabrique de soude artificielle. Il est vrai de dire qu'ils ne furent pas payés.

« Le 14 brumaire an VIII, le ministre de l'intérieur, Guinette, écrivait au ministre des finances, « pour l'inviter fortement à fixer une attention particulière sur le bien général qui pourrait résulter de la reprise des travaux de l'usine séquestrée ». Il ajoutait : « que le produit de la vente de cette manufacture ne compenserait jamais les services que Leblanc pourrait rendre à la République, s'il lui était permis de reprendre ses travaux et de leur donner une nouvelle activité. »

« Le 12 frimaire an IX, Fourcroy lui annonce un commencement de justice, grâce à la bonne volonté de Chaptal, alors ministre.

« Le 11 prairial an XI, sur le rapport de trois de ses membres, Vauquelin, Molard et Guyton-Morveau, la société d'encouragement, alors naissante, décidait qu'une somme de 2.000 francs, ses premières économies, serait confiée à Leblanc, pour l'aider à mettre de nouveau en activité la manufacture dont il avait repris possession. « Ce secours s'adresse, disent-ils, à l'homme probe et intelligent qui, pendant la Révolution, a rempli avec honneur diverses fonctions publiques fort importantes, qui, le premier, a conçu l'idée d'une fabrique de soude artificielle, qui l'a exécutée en grand avec tout le succès qu'on peut désirer, et qui, par son exemple, aurait affranchi la France du tribut qu'elle paye à l'étranger, si les malheurs de la Révolution n'eussent interrompu ses travaux. » Cette somme, que la société d'encouragement n'eût jamais réclamée, lui a été religieusement restituée par le fils de Leblanc, sur les premiers produits du travail de ses mains.

« Dans ces pièces, soit artificielles, soit particulières, se manifeste de la part de tous les hommes éminents de cette époque le sentiment de la plus vive sympathie pour Leblanc, de la plus grande confiance dans le succès du procédé

qu'il recommande, l'estime et l'affection la mieux sentie pour le collègue et le collaborateur, car Leblanc faisait partie de toutes les associations libérales où s'étaient réfugiés les amis de la science.

« Leblanc mourut en 1806. Longtemps sa famille ne garda de ses efforts pour créer l'industrie de la soude factice qu'un souvenir cruel. Là où la France et l'Europe, là où l'Angleterre surtout, chez qui le nom de Leblanc est si populaire, voyait un glorieux effort de la science, rivale heureuse de la nature, réduisant l'Espagne à recevoir de nos mains ces soudes qu'elle dispensait au reste du monde autrefois; les enfants de Leblanc ne trouvaient dans leur mémoire que des tourments sans nombre, de longues années de misère, des démarches sans cesse renouvelées et presque toujours vaines, une catastrophe enfin. Si Leblanc obtient place à l'honneur aujourd'hui, c'est bien justice, car sur lui a pesé tout entier le fardeau de la peine. »

Les héritiers de Leblanc s'étant adressés, le 9 novembre 1855, à Napoléon III pour obtenir une réparation des injustices commises envers leur famille, la famille de Dizé voulut disputer à la mémoire de Leblanc l'honneur de la découverte de la soude artificielle, et revendiquer pour Dizé une part égale à l'invention.

Une enquête fut faite à ce sujet par l'Académie des Sciences; Dumas fit un rapport dont voici les conclusions :

« La Section de chimie est d'avis d'adopter les conclusions suivantes :

« 1° La découverte importante du procédé par lequel on extrait la soude du sel marin appartient tout entière à Leblanc;

« 2° Dizé n'a fait de recherches en commun avec Leblanc que pour mieux déterminer les proportions des matières à employer dans la fabrication de la soude et pour établir la fabrique de St-Denis;

« 3° Si donc, comme le désire la famille Leblanc, il s'agit de rendre un juste hommage à l'auteur de la découverte de la soude factice, c'est à la mémoire de Leblanc qu'il est dû, c'est à sa famille que le témoignage doit être adressé;

« 4° S'il s'agissait, en outre, d'indemnités à accorder en raison des pertes éprouvées par suite du séquestre mis sur la fabrique de St-Denis ou de la divulgation du brevet de Leblanc et de son annulation, sauf avis d'une autorité plus compétente, la section penserait que ces indemnités doivent être partagées entre les divers associés, aux termes de l'acte d'association du 27 janvier 1791. »

Le procédé de Leblanc ne tarda pas à se répandre et à être mis en pratique dans plusieurs usines : la première fut celle de Payen à Javel, la même dans laquelle Malherbe avait fait ses essais avec Alban; la seconde fut celle de Dieuze, où le procédé fut installé par Carny.

Dès 1806, St-Gobain exposait des glaces fabriquées avec la soude artificielle.

Avant la découverte de Leblanc, la barille d'Espagne se vendait jusqu'à 280 francs les 100 kilogr. En 1817, on vendait à Marseille de la soude artificielle à 90 fr. les 100 kilogr.

Cette fabrication a été introduite en Angleterre, en 1814, par Losh. Elle se répandit ensuite en Allemagne et en Autriche.

Théorie de la fabrication de la soude. — La première explication rationnelle des phénomènes qui se passent dans la fabrication de la soude par le procédé Leblanc, a été donnée par Dumas, en 1830. Voici de quelle manière :

Produits employés.

2 atomes	Sulfate de soude sec	41
3 —	Carbonate de chaux	44
18 —	Charbon	15
		100

Produits obtenus.

2 atomes	Carbonate de soude sec		30
1 —	Chaux	combinés	29.5
2 —	Sulfure de calcium		
20 —	Oxyde de carbone		40.5
			100

« On voit, par ce tableau, dit Dumas, que lorsqu'on calcine parties égales de sulfate de soude sec et de craie, avec la dose indiquée de charbon, il se forme des produits dont on peut expliquer la production, en supposant d'abord que le sulfate de soude et une partie de la craie, se transforment en sulfate de chaux et carbonate de soude. Comme en dissolvant la matière dans l'eau, on reproduirait le sulfate de soude et la craie, on ajoute le charbon pour décomposer le sulfate de chaux. Mais, il faut observer encore, que si on mettait deux atomes de craie seulement, et que le sulfate de chaux fût transformé en sulfure de calcium par le charbon, en dissolvant dans l'eau, celui-ci serait décomposé par le carbonate de soude, et on aurait encore de la craie reformée et du sulfure de sodium. C'est ce qui n'a plus lieu quand on fait usage de trois atomes de craie, parce qu'alors il reste un atome de chaux libre, et que celui-ci, combiné avec les deux atomes de sulfure de calcium, produit un composé insoluble dans l'eau froide. Ainsi, le carbonate de soude formé, se dissout seul, et échappe en entier à la réaction du sulfure produit. »

Ces réactions peuvent être exprimées par les égalités suivantes :

Réaction dans le four $\begin{cases} NaO.SO^3 + CaO.CO^3 = NaO.CO^3 + CaO.SO^3. \\ CaO.SO^3 + C^4 = CaS + 4CO. \end{cases}$

Réaction au lessivage $NaO.CO^3 + CaS = NaS + CaO.CO^2$.

Mais si l'on prend 3 molécules de carbonate de chaux, on obtient :

$$2NaO.SO^3 + 3CaO.CO^3 + 9C = 2\,NaO.CO^3 + CaO.2CaS + 10CO$$

et l'oxysulfure de calcium insoluble ne réagit pas sur le carbonate de soude au lessivage. »

En 1847, Unger reprit cette question. Dans ses premières publications, ce chimiste admit comme Dumas que, lorsqu'on traite la soude brute par l'eau, il se forme un oxysulfure de calcium qui empêche la formation du sulfure de sodium ; il attribua à ce composé la formule $CaO.3CaS$, un peu différente de celle de Dumas, en se basant sur l'existence d'un composé de baryum analogue obtenu par H. Rose. Les réactions seraient les suivants : 1° Le charbon réduit le sulfate de soude en sulfure, et le carbonate de chaux en chaux caustique ; 2° dans la réduction du sulfate, il se dégage uniquement de l'acide carbonique, et pas d'oxyde de carbone ; 3° le sulfure de sodium forme avec la chaux un oxysulfure et de l'oxyde de sodium ; 4° cet oxyde est transformé en carbonate par l'acide carbonique provenant de la combustion du reste du charbon.

Unger modifia plus tard cette théorie, et attribua à la vapeur d'eau provenant du charbon un rôle assez important. Cette vapeur d'eau, en présence des charbons ardents, produit de l'hydrogène qui réduit le sulfate de chaux en sulfure ; celui-ci, sous l'action de la vapeur d'eau, dégage de l'hydrogène sulfuré en se transformant en oxysulfure. Le sulfate de chaux prend naissance par suite d'une double décomposition entre le carbonate de chaux et le sulfate de soude. Une autre partie du sulfate de soude se réduit en sulfure, celui-ci se décompose également avec le carbonate de chaux, produisant un sulfure de calcium qui se transforme en oxysulfure, grâce à la vapeur d'eau. L'hydrogène sulfuré qui se dégage se porte sur la soude caustique ou carbonatée, le sulfure de sodium formé réagit de nouveau sur le reste du carbonate de chaux, et ainsi de suite jusqu'à ce que tout le sulfure de sodium soit transformé en carbonate, et le carbonate de chaux en oxysulfure.

M. Scheurer-Kestner a réfuté cette théorie compliquée, en montrant que l'on peut obtenir de bonne soude avec des matériaux parfaitement secs chauffés dans un creuset, et par conséquent à l'abri de toute vapeur d'eau.

M. Brown a indiqué une théorie que l'on peut résumer dans les deux égalités suivantes :

$$NaO.SO^3 + 4C = NaS + 4CO.$$
$$3NaS + 4CaO.CO^2 = 3NaO.CO^2 + CaO.\ 3CaS + CO^2.$$

Toutes les théories indiquées ci-dessus sont basées sur l'hypothèse de l'existence d'un oxysulfure de calcium, que personne n'a pu obtenir à l'état de pureté avec les caractères d'un composé défini. Dumas a conclu son existence de la seule expérience suivante : Lorsqu'on traite par l'eau un mélange de sulfure de calcium et de carbonate de soude, en parties équivalentes, il se dissout du sulfure de sodium, tandis que du carbonate de chaux insoluble prend naissance ; mais si l'on ajoute de la chaux en excès à ce mélange, il ne se dissout que du carbonate de soude ; il doit donc rester à l'état insoluble une combinaison de chaux et de sulfure de calcium, qui est l'oxysulfure en question.

Kynaston, le premier, attaqua la théorie de l'oxysulfure, en se basant sur des expériences faites en 1858, dans le laboratoire de Muspratt, à Liverpool. Il résulte de ces expériences que, lorsqu'on laisse de la soude brute en contact prolongé avec de l'eau, tout le calcium qui s'y trouve sous forme de chaux caustique, ou que l'on pourrait supposer s'y trouver à l'état d'oxysulfure, se trans-

forme en carbonate avec formation de soude caustique. Si ce fait ne prouve pas la non-existence de l'oxysulfure, il montre au moins que ce composé, s'il existe, ne présente pas vis-à-vis de l'eau le caractère de stabilité que lui attribue la théorie de Dumas. Kynaston admit alors l'hypothèse peu probable d'une combinaison entre le sulfure de calcium et le carbonate ($CaO.CO^2$, $2CaS$), dont la présence empêcherait la décomposition du carbonate de soude lorsque la soude brute se trouve en présence de l'eau.

En 1861, M. Gossage combattit également l'hypothèse de l'oxysulfure. Il rappela qu'il avait déjà indiqué, dans un brevet pris en 1838, que le résidu du lavage de la soude brute, surtout lorsqu'on emploie beaucoup d'eau, se compose de monosulfure de calcium et de carbonate de chaux, sans que la lessive contienne de sulfure de sodium. Le monosulfure de calcium est, en effet, insoluble; il est à peine attaqué par le carbonate de soude, mais s'il se transforme en polysulfure, il y a décomposition et formation de sulfure de sodium. L'excès de chaux dans le mélange aurait uniquement pour but de multiplier les surfaces de réaction et de prévenir la formation du polysulfure de calcium.

« Les expériences de Kynaston, ainsi que celles de M. Gossage, dit Lunge, prouvent que la soude brute ne peut pas contenir de soude caustique. En effet, si l'on fond de la soude caustique avec du carbonate de chaux, il se forme du carbonate de soude et de la chaux caustique, et le produit de cette opération pas plus que la soude brute ne cède de la soude caustique à l'alcool. Mais la soude brute traitée par l'eau lui cède de la soude caustique qui provient de l'action de la chaux sur le carbonate de soude. Cela ne saurait avoir lieu si la chaux se trouvait combinée sous forme d'oxysulfure.

« Voici par conséquent la formule qu'établit M. Gossage :

$$2NaO.SO^3 + 3CaO.CO^2 + 9C = 2NaO.CO^2 + 2CaS + CaO + 10CO$$

l'oxyde de carbone pouvant être transformé en acide carbonique. »

« Cette formule correspond absolument aux mêmes proportions que celles de M. Dumas, mais la troisième molécule de carbonate de chaux ne joue pas un rôle chimique dans la production du carbonate de soude, son rôle est purement physique, et à la rigueur on peut la supprimer.

« Cette théorie se trouve complètement justifiée depuis que M. Mactear a démontré qu'en opérant avec des fours tournants dans lesquels le brassage est parfait, on peut se rapprocher de fort près des proportions de matières correspondant à des quantités équivalentes de sulfate de soude et de carbonate de chaux. »

Depuis, de nombreux travaux sont venus confirmer l'exactitude des observations de M. Gossage.

En 1863, M. Scheurer-Kestner a fait remarquer que l'existence d'un oxysulfure de calcium insoluble n'est pas nécessaire pour expliquer la stabilité du carbonate de soude en solution en présence du résidu du lessivage. En effet, le sulfure de calcium est lui-même fort peu soluble; l'eau à 12°,6 n'en dissout que $\frac{1}{12500}$. Ces deux corps peuvent donc se trouver en présence de l'eau sans mettre

en défaut les lois de Berthollet. Lorsqu'on soumet à l'action de l'eau, et dans des conditions identiques, d'une part de la soude brute, et d'autre part un mélange de carbonate de soude et de sulfure de calcium pur, les dissolutions obtenues contiennent les mêmes quantités de sulfure de sodium. L'hypothèse de l'oxysulfure devient non-seulement inutile, mais encore se trouve contredite par la présence de la soude caustique dans la lessive. Ce composé n'existe pas dans la soude brute, puisque l'alcool n'en retire aucune trace ; il se forme pendant le lessivage par l'action de l'hydrate de chaux sur le carbonate de soude ; la chaux se trouve ensuite dans les mares sous forme de carbonate.

Voici une expérience de Dubrunfaut, publiée en 1864, qui résout la question d'une manière très simple :

Lorsqu'on calcine au rouge un équivalent de sulfure de sodium et un équivalent de carbonate de chaux, on obtient, par double échange, sensiblement un équivalent de carbonate de soude et un équivalent de sulfure de calcium insoluble dans la lessive de soude. On trouve dans les résidus lessivés que toute la chaux qui titre à l'alcalimètre fournit son équivalent, soit en acide carbonique, soit en acide sulfhydrique. La réaction qui a lieu dans le procédé de Leblanc pourrait donc s'exprimer par l'égalité :

$$NaO.SO^3 + CaO.CO^2 + 4C = NaO.CO^2 + CaS + 4CO$$

Dans des expériences en grand, Kolb, en 1866, a constaté l'absence d'oxysulfure de calcium et l'insolubilité du sulfure de calcium dans la dissolution de carbonate de soude.

Il a calciné, dans des conditions identiques, des mélanges de craie, de sulfate de soude et de charbon. La première série de ces mélanges, A, avait sa composition basée sur la formule de Dumas, c'est-à-dire qu'il contenait 2 molécules de sulfate de soude pour 3 de carbonate de chaux et 12 de charbon. La seconde série, B, correspondait à la formule de Dumas, et contenait 1 équivalent de carbonate de chaux pour 1 de sulfate de soude et 4 de charbon.

Si la formation de l'oxysulfure est indispensable, le premier essai A doit donner une soude parfaitement carbonatée, exempte de sulfures, tandis que le second B ne donnera qu'une lessive de sulfure de sodium.

Au contraire, si le sulfure de calcium est réellement insoluble dans la lessive alcaline, on doit trouver des résultats sensiblement identiques dans les deux essais, ne différant que par la manière dont se traduira l'excès de craie et de charbon du mélange A, c'est-à-dire la causticité des lessives.

Par l'analyse, Kolb trouva les résultats suivants :

Mélange A.

Sulfate industriel.	106 = 100 $NaO.SO^3$
Craie.	116 = 103 $CaO.CO^2$
Houille.	73 = 50 C

Soit $2\,NaO.SO^3 + 3\,CaO.CO^2 + 18C$

Résultats du mélange A.

167,5 soude brute titrant 38,5 degrés alcalimétriques.
70,7 sel de soude — 90,0 —

Soit
- 52,60 $NaO.CO^2$
- 8,45 NaO
- 0,15 NaS
- 0,93 $NaO.SO^3$

$= 66,9\ NaO.CO^2$

Mélange B.

Sulfate industriel.	106	$= 100\ NaO.SO^3$
Craie.	84	$= 70,4\ CaO.CO^2$
Houille.	38,4	$= 28,8\ C$

Soit $NaO.SO^3 + CaO.CO^2 + 4C$

Résultats du mélange B.

134 soude brute titrant 47 degrés.
77,5 sel de soude — 81 —

Soit
- 59,51 $NaO.CO^2$
- 3,39 NaO
- 2,16 NaS
- 6,71 $NaO.SO^3$

$= 65,3\ NaO.CO^2$

L'existence de l'oxysulfure de calcium paraît difficile à soutenir devant ces résultats, car dans l'essai B il n'a pu se former que du carbonate de soude et du sulfure de calcium que le traitement par l'eau a laissés parfaitement intacts.

Sans nous arrêter à différentes théories données par Kopp, par Hoffman, etc., arrivons immédiatement à celle indiquée par Scheurer-Kestner.

Ce savant montra que l'on peut préparer de la soude de bonne qualité dans des creusets chauffés avec précaution au feu de charbon. Afin de soustraire la matière à l'action d'un milieu gazeux, il introduisit ses creusets dans la soude brute fondue, au moment où elle venait d'être retirée du four. Pour démontrer que les gaz, provenant du foyer de la combustion et qui passent sur la soude brute pendant sa préparation, n'interviennent pas dans la réaction comme le supposaient quelques chimistes, il attendait pour les retirer que la soude brute fût complètement refroidie.

Un mélange composé de :

Sulfate de soude.	100
Charbon de bois.	16
Carbonate de chaux.	70

produisit de cette manière des culots poreux, semblables à la soude brute et donnant un sel renfermant quelquefois 92 p. 100 de carbonate de soude. Le même essai fait en employant un excès de carbonate de chaux a donné un résul-

tat analogue. Le sel de soude obtenu était exempt de soude caustique, ce qui prouve la non-réduction du carbonate de chaux, tandis que le sulfate avait été réduit.

L'essai suivant concorde avec le précédent. Trois creusets furent plongés dans la soude en fusion. Le premier servant de témoin renfermait le mélange ordinaire ; le second, du carbonate de chaux pur, et le troisième, un mélange composé de 50 gr. de carbonate de chaux et 6 gr. de charbon. Après l'opération, le premier creuset renfermait de la soude brute, tandis que la substance des deux autres était restée intacte.

On peut donc conclure de ces expériences que, même en présence du charbon, le carbonate de chaux exige, pour se décomposer, une température supérieure à celle qui est nécessaire pour la réduction du sulfate de soude. Il est donc tout naturel de ne pas rencontrer de soude caustique dans les liquides obtenus avec de la soude brute préparée dans des creusets, même avec un grand excès de calcaire. L'acide carbonique provenant de la réduction du sulfate n'est pas non plus indispensable à la transformation du sulfate de soude en carbonate, puisque l'on obtient du carbonate en employant du sulfure de sodium au lieu de sulfate.

En remplaçant la craie par la chaux, la réaction est absolument la même.

Il se forme d'abord du carbonate qui réagit ensuite sur le sulfure de sodium.

Un mélange composé de :

Chaux	28
Sulfate de soude.	71
Charbon de bois.	18

enfermé dans des creusets et chauffé dans la soude brute en fusion a produit un sel contenant quelquefois jusqu'à 94 p. 100 de carbonate de soude et complètement exempt de soude caustique.

« Ainsi, dit Lunge, au moment où le sulfate de soude se décompose, l'acide carbonique provenant de cette décomposition est fixé par la chaux, la chaux vive se carbonate donc dans ces conditions, et que l'on emploie de la craie, de l'hydrate ou de l'oxyde de calcium, au moment où le sulfure de sodium est formé, il se trouve en présence de carbonate de calcium. M. Kolb avait également démontré que l'on peut obtenir du carbonate de sodium en employant de la chaux au lieu de craie, mais il en tirait de toutes autres conclusions.

« L'excès de calcaire que l'on emploie a pour but de multiplier les points de contact avec le sulfure de sodium, et vers la fin de l'opération seulement, quand la température s'élève, il se décompose en présence du charbon et produit la chaux caustique qui se traduit dans les lessives par de la soude caustique. La lessive est ainsi moins sulfureuse, parce que, ainsi que le démontrent les expériences très précises et très concluantes de Kolb, la soude caustique retarde la double décomposition entre le carbonate de sodium et le sulfure de calcium.

« Il est inutile de rappeler le rôle que joue l'excès de charbon.

« Voici, par conséquent, ce qui se passe dans le four à soude : le mélange occupe sur la sole du four une hauteur de plusieurs centimètres. La partie supérieure se réduit d'abord, et la réaction y est déjà assez avancée lorsqu'un coup de ringard vient renouveler les surfaces. La chaux caustique qui s'était formée dans la couche pâteuse de la surface se carbonate par l'action de l'acide carbonique provenant de la réduction du sulfate des couches inférieures. Au moment où le sulfate de sodium entre en fusion, il pénètre le calcaire et s'y décompose.

« Lorsque tout le sulfate de sodium est décomposé et que le dégagement de l'acide carbonique se modère, la température de la coulée augmente et le calcaire en excès commence à se décomposer en produisant de l'oxyde de carbone. Le dégagement de ce gaz est un indice précieux sur lequel on se guide pour reconnaître si l'opération est terminée : ce dégagement n'ayant lieu que lorsque la masse s'épaissit, il lui donne la forme poreuse si favorable à la dissolution. En ne tenant compte que du carbone nécessaire à la décomposition du sulfate de sodium, et à celle de la craie, la réaction est représentée par les trois équations suivantes :

1re phase. $5\,NaO.SO^3 + 10\,C = 5\,NaS + 10\,CO^2$.
2e — $5\,NaS + 5\,CaO.CO^2 = 5\,NaO.CO^2 + 5\,CaS$.
3e — $2\,CaO.CO^2 + 2\,C = 2\,CaO + 4\,CO$.

Telle est la théorie actuellement admise sur la formation du carbonate de soude par le procédé de Leblanc.

Sulfate de soude.—Le sulfate de soude a été désigné pendant très longtemps sous le nom de *Sel de Glauber*. Le Dr Hœfer a fait connaître, d'après les écrits de Glauber, l'histoire de ce sel.

« Pendant les voyages de ma jeunesse, dit Glauber, je fus atteint, à Vienne, d'une fièvre violente appelée, dans ce pays, maladie de Hongrie, qui n'épargne aucun étranger. Mon estomac délabré rendait tous les aliments. Sur le conseil que m'avaient donné quelques personnes qui avaient pitié de moi, j'allai me traîner, à une lieue de Newstadt, auprès d'une fontaine située près d'une vigne. J'avais emporté avec moi un morceau de pain que je croyais certainement ne pas pouvoir manger. Arrivé auprès de la fontaine, je tire le pain de ma poche, et, en y faisant un trou, je m'en sers en guise de coupe. A mesure que je bois de cette eau, je sens mon appétit revenir si bien, que je finis par mordre dans la coupe improvisée, et par l'avaler à son tour. Je revins ainsi plusieurs fois à la source, et je fus bientôt délivré de ma maladie.

« Etonné de cette guérison miraculeuse, je demandai quelle était la nature de cette eau ; on me répondit que c'était une eau nitrée (Salpeter-Wasser). »

Glauber avait alors vingt-et-un an, et à cet âge il était, comme il nous l'apprend lui-même, encore entièrement étranger à la chimie. Cependant le fait qu'il vient de rapporter ne lui sortit jamais de la mémoire. Or, un jour il eut l'idée d'essayer l'eau de sa fontaine de santé, pour voir si elle tenait réellement du salpêtre en dissolution, comme le disaient les gens du pays. A cet effet, il en fit évaporer un peu dans une capsule, et il vit se former de beaux cristaux longs,

qu'un observateur superficiel « aurait pu, dit-il, confondre avec les cristaux du salpêtre ; ces cristaux ne fusaient point dans le feu et n'avaient pas les propriétés du nitre. » Glauber trouva plus tard que ce sel avait la plus grande ressemblance avec celui qu'il obtenait artificiellement, en faisant dissoudre dans l'eau et cristalliser le résidu salin (*caput mortuum*) qui reste dans la cornue après le dégagement de l'esprit de sel (acide chlorhydrique).

Ce sel n'était autre chose que le sulfate de soude. Glauber lui donna le nom de sel admirable, *sal admirabile*, sans s'attribuer aucunement l'honneur de l'avoir découvert ; car il soutient que son sel admirable est le même que le *sal enixum* de Paracelse.

« Ce sel, dit-il, quand il est bien préparé, a l'aspect de l'eau congelée ; il forme des cristaux longs, bien transparents, qui fondent sur la langue comme de la glace. Il n'est pas âcre, et il a un goût de sel particulier. Projeté sur des charbons ardents, il ne décrépite point comme le sel de cuisine ordinaire, et ne brûle point comme le salpêtre. Il n'exhale aucune odeur et supporte tous les degrés de chaleur. Comme il n'est point caustique, on peut l'employer avec avantage en médecine, tant extérieurement qu'intérieurement. Il modifie et cicatrise les plaies récentes sans les irriter. C'est un médicament précieux, employé à l'intérieur ; dissous dans de l'eau tiède et donné en lavement, il purge les intestins et tue les vers. Il peut aussi servir de fondant. »

Kunckel assure, dans son *Laboratorium Chimicum* (1716), que déjà cent ans avant l'époque de Glauber, ce sel était connu comme remède secret dans la maison royale de Saxe.

Il fut préparé pour la première fois, sur une grande échelle, au moyen des eaux de Friedrichshall, et, en 1767, on le livrait au commerce sous le nom de *sal aperitivum Fredericanum*.

Geoffroy, en 1732, détermina la composition du sulfate de soude par synthèse : « On fait, dit-il, le sel de Glauber avec le sel alcali de la soude bien purifié et bien cristallisé (c^te^ de soude) ; on n'a qu'à y joindre l'huile de vitriol. Dans la liqueur suffisamment évaporée, il se forme des cristaux de sel de Glauber. »

Sulfite de soude. — Ce sel a été préparé par Fourcroy et Vauquelin, en faisant passer un courant d'acide sulfureux dans une dissolution de carbonate de soude.

Azotate de soude. — Ce sel était connu des chimistes du XVIIIe siècle sous le nom de *nitre cubique*. On le préparait en distillant dans une cornue un mélange de sel marin et d'acide nitrique ; le résidu était dissous dans l'eau et on évaporait ensuite la liqueur. Margraff en fit connaître la composition.

Borax. — On suppose que le borax était connu des anciens, qui lui avaient donné le nom de *chrysocolle* (soudure de l'or) à cause de sa propriété de faciliter la soudure des métaux. Plus tard, les Arabes désignèrent sous le nom de *baurach* indifféremment le salpêtre et le borax. Enfin, le nom de baurach, transformé en *borach* ou *borax* fut ensuite exclusivement réservé à un sel particulier qui arrivait primitivement du Thibet et de l'Inde, où on le retire en quantité considérable de certains lacs. Geber, dès le IXe siècle, fait mention du borax.

Pendant fort longtemps on ignora complètement la nature du borax. Zwelfer;

Buger, etc., le regardait comme un alcali fixe naturel : Melzer prétendait que c'était un sel marin minéral composé d'un principe terreux vitrifiable, d'alcali urineux, d'un acide subtil et de phlogistique. Ce qui surtout contribuait à entretenir les erreurs sur la composition de ce sel, c'est que le borax brut (tinckal) qui arrivait de l'Inde était recouvert d'une matière organique grasse, laquelle donnait, par la distillation et la combustion (seuls modes d'analyse alors employés), des produits ammoniacaux, plus propres à embrouiller qu'à éclaircir la question, car cette matière grasse était considérée comme faisant partie de la constitution intime du borax. En 1702, Homberg obtint par hasard la décomposition du borax en le traitant avec du sulfate de fer sous l'influence de la chaleur ; il recueillit l'acide borique, qui fut alors désigné sous le nom de *sel sédatif de Homberg*. Louis Lemery, fils de Nicolas Lemery, trouva, en 1728, qu'on pouvait décomposer le borax au moyen de l'acide sulfurique, de l'acide nitrique et de l'acide muriatique.

En 1732, Geoffroy obtint, pour la première fois, l'acide borique du borax par voie humide. « Je fais dissoudre, dit-il, quatre onces de borax raffiné dans une suffisante quantité d'eau chaude ; ensuite j'y verse une once deux gros d'huile de vitriol bien concentrée qui y tombe avec bruit : après avoir laissé évaporer quelque temps ce mélange, le sel sédatif se fait apercevoir en petites lames fines et brillantes qui surnagent sur la liqueur. Alors j'arrête l'évaporation et petit à petit les lames augmentent en épaisseur et en largeur ; elles se joignent les unes aux autres en petits flocons, en formant entre elles d'autres arrangements. Pour peu qu'on remue le vaisseau, on trouble l'ordre de la cristallisation : ainsi il ne faut pas y toucher qu'elle ne paraisse achevée. Pour lors les flocons cristallins devenant des masses trop pesantes, tombent d'eux-mêmes au fond du vaisseau. En cet état, il faut décanter doucement la liqueur saline qui surnage les petits cristaux ; et comme ils ne sont pas aisément dissolubles, il faut les laver en versant lentement de l'eau fraîche sur les bords de la terrine à deux ou trois reprises pour emporter le reste de cette liqueur saline, ensuite les égoutter et les mettre à l'étuve ou au soleil. Ce sel, en forme de neige, folié et léger, est alors doux au toucher, frais à la bouche, léger, amer, faisant un peu de bruit sous les dents, et laissant une petite impression d'acidité sur la langue...

« Quant au sel de Glauber qui résulte aussi du mélange du borax avec l'huile de vitriol, il se trouve dans la liqueur saline qu'on décante de dessus le sel sédatif cristallisé. Il n'y a qu'à la faire évaporer lentement ; le sel qu'elle contient s'y cristallise en belles colonnes carrées, dont les extrémités sont à facettes...

« Je pouvais donc conclure que le sel de la soude a beaucoup d'analogie avec le borax, puisqu'ils ont tous les deux une terre semblable à la terre du sel marin (soude), mais qu'il manque au sel de soude pour être parfaitement semblable au borax, la terre vitrifiable qui est dans ce dernier (acide borique). »

En 1741, Pott donna une *Dissertation sur le borax* qui n'avança guère la solution du problème. Il considère le sel sédatif comme un sel neutre, composé de quelques molécules de vitriol et de borax.

Baron, en 1745 et 1748, décomposa le borax au moyen des acides végétaux, et obtint ainsi l'acide borique ; en outre, il recomposa le borax en réunissant cet

acide avec de la soude. Il démontra donc par cette synthèse la véritable composition du borax. « M. Baron, de l'Académie des sciences, et médecin de la Faculté de Paris, dit Macquer, a prouvé, par un grand nombre d'expériences, qu'on pouvait retirer le sel sédatif du borax en se servant des acides végétaux, ce qu'on n'avait pu faire avant lui. Le Mémoire de M. Baron tend à démontrer aussi que le sel sédatif n'est pas une combinaison d'une matière alcaline avec l'acide qu'on emploie pour le retirer, mais qu'il existe tout formé dans le borax dont il est un des principes ou parties constituantes ; que les acides qu'on emploie pour l'extraire, ne servent qu'à le dégager de l'alcali avec lequel il est uni ; que cet alcali est absolument semblable à celui du sel marin ; que le sel sédatif peut se réunir avec son alcali et reformer du borax : ce qui semble prouver complètement que le borax n'est autre chose qu'un composé de sel sédatif et d'alcali du sel marin. »

En 1777, Hœfer composa de toutes pièces du borax artificiel, en combinant l'acide borique des lacs de Toscane avec la soude, et prouva ainsi l'erreur de ceux qui pensaient encore, même après les travaux de Geoffroy et de Baron, que l'acide borique était formé par les acides qu'on employait pour l'extraire.

« Les Vénitiens, dit Fourcroy, à raison de leur commerce si brillant autrefois dans tout le Levant, ont les premiers reçu et les premiers purifié et raffiné le borax. Depuis un grand nombre d'années, cet art est passé en Hollande, et exercé presque exclusivement dans des ateliers particuliers à Amsterdam et dans plusieurs autres villes de cette République. Quoiqu'on n'ait pas décrit exactement le procédé, on sait, surtout d'après quelques détails communiqués par le citoyen Valmont-Bomare, qui a visité lui-même un de ces ateliers, que de 100 parties de borax brut on en retire 80 de purifié ; qu'il faut multiplier les lessives d'eau bouillante pour extraire complètement tout le sel ; qu'on en obtient de huit à douze cristallisations successives un peu différentes par la grosseur, la couleur, la transparence et la forme ; qu'on en sépare, avant de le lessiver, les corps étrangers ; qu'on fait macérer la masse saline pendant quelques jours dans l'eau chaude pour la disposer à la dissolution et à la cristallisation ; qu'on verse chaque dissolution sur un tamis formé de fils de laiton très fins, placé sur une chausse de laine que cette solution traverse ; que les premières sont rougeâtres et colorées, les dernières sans couleur et plus faibles ; que tous les instruments employés dans le raffinage sont de plomb ou recouverts de plomb ; que la lessive chaude évaporée et cuite convenablement étant versée dans un grand creuset de ce métal, entouré de paille et bien couvert pour opérer une séparation exacte des matières impures et un refroidissement graduel et lent, fournit des cristaux purs dont le dépôt dure environ vingt jours. Cet observateur ajoute cependant, quoiqu'il paraisse ne pas y croire, qu'on lui a caché une dernière condition essentielle qui devait être la base du secret du procédé; et il se demande si ce n'est pas de l'eau de chaux, quoiqu'il pense que cela n'est pas nécessaire au raffinage du borax.

« Il est certain qu'on peut obtenir du borax pur et raffiné par la simple dissolution, filtration et cristallisation à l'aide de l'eau qui dissout toute la portion de ce sel séparée et cristallisée. Mais il ne l'est pas moins que ce seul procédé ne

fournirait pas les $\frac{4}{5}$ de borax pur, et ne pourrait pas séparer la portion de borax empâté dans la matière grasse dont il a été parlé. Cette matière grasse singulière a été reconnue par le citoyen Vauquelin pour un véritable savon à base de soude ; et il n'est pas douteux qu'en le traitant avec de la chaux ou peut-être même simplement avec de l'eau de puits de Paris qui contient du sulfate de chaux, on doit en décomposer le savon alcalin qu'elle contient ; précipiter la substance huileuse en savon calcaire insoluble et siccatif, reporter ainsi la soude séparée sur le borax qui se purifie par là, et obtenir ensuite plus facilement ce sel raffiné par l'évaporation et le refroidissement de la liqueur tirée à clair de dessus le savon calcaire déposé au fond. »

On raffinait aussi le borax à Paris, car Geoffroy nous indique que de son temps il existait une de ces raffineries dans le faubourg Saint-Antoine.

En 1818, on commença en France à fabriquer le borax avec l'acide borique de Toscane.

En 1875, Robbotom découvrit dans la Sierra-Nevada et en Californie un gisement de borate de soude accompagné de borate de chaux et de sulfate de soude, qui est employé aujourd'hui à la préparation du borax. La terre contenant le borax est transportée par des ouvriers chinois dans des chaudières en tôle, où elle est chauffée pendant six heures. La solution concentrée est ensuite versée dans des vases en tôle dont les parois se recouvrent bientôt d'une couche cristalline. La matière ainsi obtenue est expédiée à San-Francisco, et de là à Liverpool ; elle renferme 99,75 de borate de soude. Elle est employée en Angleterre sans raffinage préalable dans différentes branches d'industrie. La découverte de ces mines a eu pour résultat une baisse importante dans le prix du borax et la cessation du monopole qu'avaient jusqu'ici les produits de la Toscane.

Phosphate de soude. — Ce sel, le premier connu de tous les phosphates, existe tout formé dans l'urine. Il a été pendant longtemps un objet de recherches et de travaux pour les chimistes avant qu'on ait pu déterminer sa véritable nature. Hellot, après en avoir reconnu la présence dans l'urine, le décrivit, en 1737, comme un sel particulier. Haupt en fit mention, en 1740, sous le nom de *sal mirabile perlatum*, sel admirablement perlé. Il lui donna ce nom à cause de la couleur grise opaque, analogue à celle des perles, qu'il prend lors de la fusion au chalumeau. Margraff l'examina, en 1745, et trouva que, traité avec le charbon, il ne donnait pas de phosphore comme le font les autres sels d'urine ; mais il s'assura qu'il contenait de l'acide phosphorique.

Rouelle le jeune l'analysa, en 1776, et conclut de ses expériences, que la soude était un de ses principes constituants. En 1778, Proust, qui ne put parvenir à en retirer le phosphore, pensa que l'acide de ce sel était analogue à l'acide borique Bergman regarda ce sel comme un acide *sui generis*, et le désigna sous le nom *d'acide perlé*. Morveau le nomma ensuite *acide ourétique*.

Klaproth, Westrumb et Schéele prouvèrent ensuite que ce sel est constitué par l'acide phosphorique et la soude.

Un chimiste anglais, Pearson, ayant introduit l'usage de ce sel en médecine, on le prépara en grand ; ses propriétés furent alors étudiées par Pelletier et Vauquelin.

« Les acides sulfuriques, nitrique et muriatique, dit Fourcroy, décomposent le phosphate de soude, mais jamais complètement, et le font passer à l'état de phosphate acide de soude. Aussi l'acide phosphorique lui-même y adhère-t-il assez fortement Par acidulation, il devient plus dissoluble, plus difficile à faire cristalliser ; il se prend facilement en masse composée de petits filets mous, ductiles et brillants, qui imitent assez l'acide boracique. C'est dans cet état que M. Proust l'a pris pour une substance particulière et nouvelle ; que Haupt l'avait nommé *sel perlé*, et que Bergman l'avait regardé comme un acide nouveau qu'il désignait sous le même nom que Haupt, tandis que Guyton, pour exprimer son origine qu'on croyait alors exclusive dans l'urine, l'avait nommé acide *ourétique*. »

Graham, en 1835, dans ses recherches *sur l'isomérie de l'acide phosphorique*, constata l'existence d'un deuxième phosphate de soude, le phosphate basique de soude. « Si l'on ajoute de la soude caustique à du phosphate de soude ordinaire, dit Gay-Lussac en rendant compte des travaux de Graham à ce sujet, et qu'on évapore, on obtient un sel jusqu'alors inconnu, composé de 1 atome d'acide et de 3 atomes de soude ; il est clair que, dans ce cas, 1 atome d'eau du sel ordinaire a été éliminé et remplacé par 1 atome de soude. La formule de ce sel est $3\,NaO + PhO^5$. »

En chauffant au rouge le phosphate neutre de soude $(NaO)^2HO.PhO^5$, Graham obtint un nouveau phosphate de soude, résultant de la perte d'un équivalent d'eau basique, $(NaO)^2.PhO^5$, auquel il donna le nom de pyrophosphate de soude. En outre, en soumettant à la calcination le phosphate acide de soude $NaO(HO)^2PhO^5$, qui perd alors ses 2 équivalents d'eau basique, Graham obtint le métaphosphate de soude.

Arséniate de soude. — Ce sel a été préparé, pour la première fois, par Schéele en 1775. « La soude saturée d'acide arsénical, dit-il, donne des cristaux qui ressemblent aux précédents (bi-arséniate de potasse) ; mais ils ne changent pas le tournesol et verdissent le sirop de violettes. »

Tartrate double de soude et de potasse (*sel de Seignette*). — Ce sel a été préparé, pour la première fois, en 1672, par Seignette, apothicaire à la Rochelle ; il le recommanda comme purgatif dans un petit traité qu'il publia à ce sujet. Bientôt après, Lemery en ayant adopté l'usage dans la pratique à Paris, il devint un remède à la mode et fit la fortune de celui qui l'avait découvert.

« M. Seignette, dit Lemery, a mis en usage un sel polychreste qui paraît d'abord être semblable à celui que j'ai décrit (sulfate de potasse) ; mais lorsqu'on l'a examiné, on reconnaît une notable différence, tant dans les cristallisations et lorsqu'on en jette dans le feu, que dans les effets : car au lieu que six drachmes de celui-ci étant prises causent des tranchées en picotant les membranes de l'estomac, celui de M. Seignette en même quantité, purge fort bénignement sans aucune tranchée, comme il est dit dans un petit traité qu'il a fait touchant les usages de ce polychreste, et c'est ce que j'ai reconnu aussi après en avoir fait user à beaucoup de personnes. La composition de ce sel n'est sue que de lui, qui l'ayant assez mis en réputation dans les principales villes de France, m'en a laissé pour distribuer, et pour m'en servir à Paris. Plusieurs personnes ont

tâché de contrefaire ce sel, mais elles n'y ont pas réussi. M. Seignette son fils, médecin de son Altesse Royale monseigneur le duc d'Orléans, qui demeure présentement à la Rochelle, continue d'en préparer et de m'en envoyer. »

La préparation du sel de Seignette resta secrète jusqu'en 1731 ; mais à cette époque, Boulduc et Geoffroy en découvrirent la composition.

Dans l'*Histoire de l'Académie des Sciences*, année 1731, on lit le passage suivant:

« M. Seignette, médecin de la Rochelle, inventeur du sel qui porte son nom, a eu le plaisir pendant sa vie que tous les chimistes n'ayent fait que des efforts inutiles pour découvrir son secret, et il l'a laissé intact, pour ainsi dire, à ses enfants qui en ont joui. Mais les habiles chimistes se piquent de ce qu'un secret fameux leur échappe. On verra dans le mémoire de M. Boulduc les peines qu'il s'en est données, il a quelquefois désespéré, ensuite repris courage, et enfin il a trouvé que le sel de Seignette était de la crème de tartre rendue soluble par l'alcali de la soude. Dans ce composé la crème de tartre était assez reconnaissable, mais c'était cette soude qui se dérobait le plus obstinément, et qu'on ne s'avisait point de soupçonner.

« Le même jour que M. Boulduc apporta sa découverte à l'Académie, M. Geoffroy déclara qu'il l'avait faite aussi, et le vérifia par les faits qu'il montra le jour même. Les deux chimistes, quoiqu'amis, ne s'étaient rien communiqué de leurs vues. Le mot de l'énigme était d'autant plus sûrement trouvé qu'il l'était par eux deux, et ce fut un effet agréable du hasard, qu'il le fût précisément en même temps. »

« La première épreuve que j'en ai faite, dit Boulduc dans son Mémoire, a été d'en mettre sur le charbon allumé ; je l'y ai vu se fondre, bouillonner, donner de la fumée, et ensuite laisser une matière noire et charbonneuse : de tous ces effets, celui qui m'a arrêté le plus a été l'odeur qu'avait la fumée qui s'en exhalait, à laquelle les gens du métier ne pouvaient se méprendre : c'était celle du tartre ou de la crème de tartre, qui est une même chose ; je ne m'arrêtai point ni à la fonte, ni au bouillonnement de ce sel sur le charbon, parce que ce sont des propriétés communes à plusieurs sels, mais je goûtai le charbon resté après toute la fumée exhalée, et sur la langue je trouvai qu'il faisait, à quelque chose près, l'impression que font nos sels fixés et lixiviels.

« Ces deux propriétés, savoir l'odeur du tartre brûlé et le goût lixiviel, jointes à la facilité que ce sel a de se fondre dans l'eau froide, me firent d'abord penser, que ce pouvait être quelque chose d'approchant du tartre soluble ; mais je ne m'en tins pas à cette épreuve, qui me parut trop superficielle, et je passai à la distillation. Deux onces de ce sel poussé au feu par la cornue rendirent une liqueur assez claire et une huile noire qui nageait dessus. L'une et l'autre examinées, la liqueur était l'esprit de tartre, et l'huile noire était encore celle qu'on appelle empyreumatique ou fétide du même tartre. Je fis ensuite une pareille distillation de deux onces de tartre soluble, et le produit fut le même que de la distillation précédente.

« Jusqu'ici je me trouvai avoir tout lieu de penser que le sel de Seignette et le tartre soluble n'étaient qu'une même chose ; mais quelques circonstances me jetèrent de nouveau dans le doute de leur différence...

« En mon particulier je serais resté dans cette incertitude, peut-être toute ma vie, si M. Grosse, mon ami, ne m'avait un jour ouvert les yeux, en me faisant part de ce qu'il avait observé en travaillant sur la soude ; il me fit voir un sel, qui se séparait, ou se déposait peu à peu de la solution de cette matière, et qui, quoiqu'il fût figuré comme un sel de Glauber, ne laissa pas de fermenter avec tous les acides, avec les minéraux en particulier très vivement, et avec les acides végétaux plus lentement, comme avec le jus de citron, le vinaigre et d'autres; mais le plus faiblement avec la crème de tartre ; cependant quelque lente que fût cette dissolution avec la crème, à froid s'entend, elle ne laissait pas d'être parfaite au bout de quelque temps ; et M. Grosse ajouta, que ce mélange méritait d'être examiné par l'évaporation et la cristallisation...

« Pour faire le sel en question, on prend la soude d'Alicante la plus calcinée, la plus dure et la plus blanche, que l'on met en poudre : on en fait une forte lessive en la faisant bouillir dans l'eau, on filtre cette lessive qui est très limpide.

« On a séparément de la crème de tartre en poudre, sur laquelle on verse de cette lessive, après l'avoir chauffée ; ce mélange excite une fermentation qui dure fort longtemps, et qui, même après avoir cessé quelquefois, se renouvelle à plusieurs reprises ; c'est dans le temps de cette fermentation que la crème de tartre se dissout : après quoi il se fait une précipitation assez abondante d'une terre grise, spongieuse et légère, que l'on sépare de la liqueur par le filtre : on fait ensuite évaporer ce mélange à lente chaleur jusqu'à un tiers ou environ de sa diminution, puis on le laisse en repos dans des terrines ; et au bout de quelques jours on trouve des cristaux transparents comme le cristal, et qui sont figurés, lorsqu'ils sont libres et non appuyés sur les vaisseaux, comme des cylindres ou colonnes, qui dans leurs longueurs ont plusieurs faces plates, dont j'ai compté au-delà de neuf, mais communément elles ne se trouvent pas en grand nombre. »

Le sel qui se déposa ainsi fut reconnu par Boulduc comme étant du véritable sel de Seignette.

LITHIUM.

La lithine a été découverte, en 1817, par Arfwedson, chimiste suédois. Cette découverte fut annoncée par Berzélius dans une lettre adressée de Stockholm à Berthollet, et datée du 9 février 1818.

« Je vous dois bien des remerciements pour votre obligeante lettre du 21 juillet dernier, écrit Berzélius. J'ai tardé à y répondre pour avoir à vous communiquer quelques résultats des recherches faites en Suède dans notre science favorite. Pour cette fois, j'en ai de bien intéressants à vous mander ; c'est la découverte d'une substance métallique dont l'oxyde est un nouvel alcali fixe, et celle d'une autre substance métallique acidifiable et plus analogue au soufre qu'à tout autre corps (sélénium).

« Le nouvel alcali a été découvert par M. Arfwedson, jeune chimiste très habile, qui, depuis un an, travaille dans mon laboratoire. Il a trouvé cet alcali dans une pierre déjà découverte par M. d'Andrada, dans la mine d'Uto, et nommée par lui *pétalite*. Cette pierre consiste, en négligeant les fractions, en 80 p. 100 de silice, 17 p. 100 d'alumine, et 3 p. 100 du nouvel alcali. Pour en retirer ce dernier, on se sert de la méthode ordinaire de calciner la pierre en poudre avec du carbonate de baryte, et d'en séparer toutes les terres. Voici les principaux caractères de cet alcali : 1° la plupart de ses combinaisons avec les acides sont très fusibles ; le sulfate et le muriate se liquéfient longtemps avant d'être portés à une chaleur rouge. Le carbonate entre en fusion lorsqu'il commence à devenir rouge, et, dans cet état, il attaque le platine presqu'aussi fortement qu'un nitrate d'un autre alcali. Le sulfate se cristallise assez aisément, et les cristaux ne contiennent point d'eau de combinaison. Leur dissolution ne se précipite point par le muriate de platine ni par l'acide tartrique. Le muriate est extrêmement déliquescent, et surpasse en cette qualité peut-être même le muriate de chaux. Le nitrate cristallise en rhomboïdes ; mais il attire vivement l'humidité. Le carbonate est difficilement soluble dans l'eau ; par l'évaporation, on l'obtient cristallisé en prismes, mais ordinairement très petits. Cet alcali a une plus grande capacité de saturer les acides que les autres alcalis fixes, et surpasse même la magnésie. C'est par cette circonstance qu'il a été découvert ; car le sel à base d'alcali obtenu par l'analyse surpassa beaucoup en poids ce qu'il aurait dû peser si la base en avait été de la soude ou de la potasse. Il était bien naturel de conclure qu'un sel à base d'alcali, qui n'est point précipité par l'acide tartrique, doit contenir de la soude. C'est ce que fit d'abord M. Arfwedson ; mais ayant répété l'analyse de la pétalite trois fois avec entièrement les mêmes résultats, il crut en devoir examiner de plus près chaque partie constituante ; et c'est par la suite d'un tel examen qu'il s'aperçut que la substance alcaline avait des propriétés différentes des autres alcalis. Nous avons donné à cet alcali le nom de *Lithion*, pour rappeler qu'il a été découvert dans le règne minéral, tandis que les deux autres l'ont été dans le règne végétal. Ce nom est conforme à la nomenclature des langues suédoise et allemande, où l'on dit kali et natron, au lieu de potasse et de soude. Je suppose qu'en France on le nommera *Lithine*. »

Dans un mémoire paru à Stockholm en 1818, Arfwedson rend compte de sa découverte dans les termes suivants ;

« *Analyse de la pétalite*. — 2 gr. de pétalite en poudre ayant été rougis dans un creuset de platine, n'avaient perdu de leur poids que 5 milligr. ; ce qui est sans doute dû à de l'humidité.

« *a*. On exposa 2 gr. de la pierre bien pulvérisée et mêlée avec trois fois autant de sous-carbonate de potasse sec, à un feu très fort, pendant une heure ; la masse était fondue et parfaitement blanche. Dissoute dans de l'acide muriatique, évaporée à sec et mouillée de nouveau avec de l'eau contenant un peu du même acide, il resta de la silice, qui, étant séparée sur le filtre, puis lavée et séchée au feu, pesa 1,564 gr.

« *b*. Après avoir neutralisé la liqueur acide avec de l'ammoniaque caustique,

j'y versai d'abord quelques gouttes d'oxalate d'ammoniaque. Il se forma un petit précipité probablement d'oxalate de chaux, mais en trop petite quantité pour être recueilli et pesé. Je précipitai alors la solution entièrement avec du carbonate d'ammoniaque. Le sédiment blanc et volumineux, pris sur le filtre, puis bien lavé avec de l'eau bouillante et séché au feu, pesa 0 gr. 356 et n'avait point changé de couleur.

« Cette substance, combinée avec du sulfate de potasse, fournit par l'évaporation de l'alun ordinaire, et le liquide donna avec de la potasse pure un précipité qui se dissolvait entièrement par un excès du même alcali. Ce n'était par conséquent que de l'alumine.

« Enfin, je fis bouillir les différents liquides qui me restaient; mais ni par ce moyen ni avec les réactifs ordinaires, je n'en pus tirer aucune autre substance.

« Voici donc le résultat de l'analyse :

Silice.	1,564	78,2
Alumine.	0,356	17,8
Chaux.	Traces	» »
Perte.	0,080	4,0
	2,000	100,0

« Une perte si considérable ne pouvait pas avoir lieu dans une analyse aussi simple que celle-ci, sans qu'il y eût dans le minéral une substance soluble dans l'eau, et qui, par conséquent, m'était échappée. C'est pourquoi il a fallu répéter l'analyse d'une autre manière.

« *a.* 2 gr. de pétalite en poudre très fine furent calcinés, pendant une heure et demie, dans un creuset de platine, avec 8 gr. de carbonate de baryte bien pur. Le produit fut une masse blanche et assez compacte, mais non pas fondue.

« En la traitant avec de l'acide muriatique faible en petit excès, pour m'assurer que toute la baryte serait dissoute, j'obtins de la silice, qui, bien lavée et séchée au feu, pesa 1 gr. 607.

« *b.* Dans le liquide d'où la silice avait été séparée et qui contenait le muriate de baryte, je versai de l'acide sulfurique jusqu'à ce qu'il ne se formât plus de précipité. Le sulfate de baryte étant mis sur le filtre et bien lavé avec de l'eau bouillante, la solution fut entièrement saturée avec du carbonate d'ammoniaque; ce qui me donna 0 gr. 332 d'alumine parfaitement pure.

« *c.* Tous les liquides restant étant évaporés à sec, j'en fis chasser par la chaleur les sels volatils, c'est-à-dire le sulfate et le muriate d'ammoniaque, et j'obtins un résidu salin qui se dissolvit dans l'eau, en ne laissant qu'un peu de sulfate de chaux non dissous.

« Ce sel était naturellement un sulfate, puisque l'acide sulfurique avait été ajouté en excès, en décomposant le muriate de baryte; mais comme il m'était aussi nécessaire de connaître sa composition, il fallait l'avoir à l'état neutre et ne renfermant point d'acide muriatique. J'y ajoutai donc une suffisante portion de sulfate d'ammoniaque; la solution fut évaporée à sec, et la masse chauffée. Le sulfate neutre pesait 0 gr. 358, et l'analyse m'avait donné :

Silice	1,607	80,35
Alumine	0,332	16,60
Sulfate	0,358	17,90

« Mais il s'agissait encore de connaître la base de ce sel. Sa solution ne fut point précipitée ni par l'acide tartrique en excès, ni par le muriate de platine. Il n'y avait par conséquent point de potasse. Je mêlai une autre partie d'une solution du même sel avec quelques gouttes de potasse pure, mais sans qu'elle en fût troublée. Ainsi, il n'y avait point non plus de magnésie. Ce devait donc être un sel à base de soude. Je calculai la quantité de soude qui devait s'y trouver; mais il en résulta toujours un excès d'environ 5 p. 100 de la pierre analysée. Alors, comme il me parut probable que les diverses substances n'étaient pas bien lavées, ou que l'analyse d'ailleurs n'était pas faite avec assez d'exactitude, je la répétai encore deux fois avec tous les soins possibles, mais toujours avec des résultats fort peu différents. J'obtins:

La première fois		La deuxième fois	
Silice	78,45	Silice	79,85
Alumine	17,20	Alumine	17,30
Sulfate	19,50	Sulfate	17,75

« Enfin, après avoir étudié de plus près le sulfate en question, je trouvai bientôt qu'il contenait un alcali fixe particulier, dont la nature n'était pas encore connue.

« M. Berzélius proposa de lui donner le nom de *lithion* (du mot grec λιθος, *lapidens*), parce que cet alcali fut d'abord trouvé dans le règne minéral.

« Le nouvel alcali se laisse obtenir du sulfate dont je viens de parler, de la manière suivante. On mêle la solution du sulfate dans l'eau avec autant d'acétate de baryte qu'il en faut pour précipiter tout l'acide sulfurique. On en sépare le sulfate de baryte et on laisse évaporer la solution à sec, d'où il résulte une masse qui a de la ressemblance avec la gomme; on la chauffe à rouge dans un creuset de platine : l'acide acétique est décomposé, et on obtient un carbonate d'alcali fondu, mêlé de petites quantités de carbonate de baryte, de chaux et d'un peu de charbon. On réduit la masse en poudre, on la fait bouillir avec de l'eau, jusqu'à ce que la solution ne donne plus de réaction d'alcali; les substances étrangères sont séparées par filtration, et on laisse le liquide évaporer lentement. L'alcali se dépose alors en forme d'une croûte composée de très petits cristaux prismatiques. »

Arfwedson étudia ensuite les principaux sels de lithine, et constata la présence de ce nouvel alcali dans le *triphane* et le *lépidolithe*.

Pendant qu'Arfwedson achevait ses expériences, Vauquelin recevait un échantillon de *pétalite* et constatait à l'analyse qu'en négligeant les alcalis, on trouvait une perte de 7 centièmes. « Il y a un mois, dit-il, M. Gillet-Laumont, notre confrère, me remit 10 gr. d'une pierre trouvée à Uto en Suède, et nommée *pétalite*, pour que je la soumisse à l'analyse.

« J'en traitai d'abord 5 gr. par la potasse, et j'obtins par ce moyen 78 parties

de silice et 13 d'alumine, plus une trace de chaux et d'oxyde de fer ; mais j'éprouvai un déficit de 7 centièmes.

« Comme je n'avais rien perdu, je soupçonnai que le minéral pouvait contenir quelque acide, tels que de l'acide fluorique ou phosphorique, qui se rencontrent assez souvent dans les pierres; en conséquence j'en traitai 2 gr. des 5 qui me restaient par la méthode de M. Berzélius ; mais je n'aperçus aucun vestige d'acide.

« Il ne me restait plus qu'à y rechercher la présence des alcalis; j'examinai alors la pétalite par le moyen du nitrate de baryte, et j'obtins en effet, par la suite des manipulations que ce mode exige, une matière alcaline, mais dont la quantité qui ne s'élevait pas à 2 grains, ne me permit pas d'en reconnaître la nature ; cependant comme elle me parut avoir plus de rapport avec la potasse qu'avec tout autre alcali, j'écrivis à M. Gillet-Laumont que je croyais que la pétalite contenait de la potasse.

« Quelques jours après, M. Gillet-Laumont reçut de M. Sudenstierna, son correspondant en Suède, la nouvelle que M. Alfwedson avait trouvé dans la pétalite un alcali nouveau auquel M. Berzélius avait donné le nom de *lithion*, parce qu'il a été trouvé dans le règne minéral. Sans donner le procédé que M. Arfwedson a mis en pratique pour extraire cet alcali, M. Sudenstierna rapporte quelques-unes de ses propriétés...

« D'après cette nouvelle, M. Gillet me remit 10 nouveaux grammes de pétalite, en m'invitant à en extraire l'alcali et à en constater les qualités annoncées par M. Arfwedson ; ce que je fis avec empressement. »

Vauquelin isola cette fois la lithine et confirma les principaux résultats annoncés par Arfwedson.

Peu de temps après, Berzélius, en analysant la rubellite de Sibérie, y trouva à la fois de la lithine et de la soude.

Depuis, grâce à l'analyse spectrale, on a reconnu que cet alcali est presque aussi répandu que la soude.

Arfwedson, ayant constaté l'analogie que présentent les sels de lithine avec ceux de la potasse et de la soude, essaya de décomposer la lithine par la pile, et d'isoler le lithium comme Davy l'avait fait, dix ans auparavant, pour les deux autres alcalis. Mais les piles employées par le chimiste suédois n'ayant pas une puissance suffisante, les essais ne donnèrent aucun résultat.

Gmelin tenta ensuite la même décomposition, mais sans plus de succès.

En 1828, Kralowanski essaya de réduire la lithine par le charbon, le fer ou le potassium ; les expériences n'aboutirent à aucun résultat.

Brandes, à l'aide d'une pile puissante, parvint enfin à décomposer la lithine, et obtint quelques globules d'un métal blanc qui s'enflammaient à l'air. Cette expérience, répétée par Davy, lui donna une petite quantité de lithium.

Mais dans tous ces essais on n'obtenait qu'une quantité excessivement petite de métal.

Bunsen et Matthiessen, en 1855, réussirent à isoler le lithium en décomposant le chlorure fondu par la pile. On chauffe le chlorure de lithium dans un creuset de porcelaine à parois épaisses, et l'on y fait arriver le courant d'une

pile de 4 à 6 éléments de Bunsen. Le pôle positif est une pointe de charbon de cornue, et le pôle négatif un fil de fer de la grosseur d'une aiguille à tricoter. Au bout de quelques secondes, un globule de métal vient se fixer au fil de fer, au-dessous de la surface du chlorure fondu, et atteint, après quelques minutes, la grosseur d'un pois. On retire ce globule à l'aide d'une spatule en fer et on le plonge dans l'huile de naphte.

M. Troost, en 1856, a publié un travail important sur les sels de lithine. Pour préparer le lithium, il employa la méthode de Bunsen et Matthiessen en la modifiant légèrement. Le pôle positif de la pile est entouré d'un cylindre protecteur qui empêche les pertes de chlorure de lithium ; en effet, sans cette précaution, celui-ci est projeté en petites gouttelettes par les bulles de chlore qui se dégagent.

CHAPITRE III

LES MÉTAUX ALCALINO-TERREUX ET LE MAGNÉSIUM, AVEC LEURS PRINCIPAUX COMPOSÉS.

Baryum. — Strontium. — Calcium. — Magnésium.

BARYUM.

On connaissait depuis longtemps un minéral que l'on désignait sous le nom de *spath pesant*, mais on le croyait composé d'acide sulfurique et de chaux. Margraff et Monet, cependant, en examinant la terre que l'on retire de ce minéral, avaient déjà signalé quelques différences entre elle et la chaux.

Schéele, en 1774, dans son *Traité de la manganèse et de ses propriétés*, constata que le bioxyde de manganèse est généralement « mêlé de quelques espèces de terres, qui, cependant n'en sont pas essentiellement parties constituantes :

« 1° Un peu d'ocre martiale ;

2° Un peu de terre quartzeuse insoluble ;

3° Une portion de terre calcaire.

4° Un peu d'une terre nouvelle inconnue, qui était mêlée avec la terre quartzeuse, et qui neutralise les acides ; elle s'unit à l'acide vitriolique, forme avec lui un sel neutre insoluble dans l'eau. »

Cette terre nouvelle, découverte par Schéele dans le bioxyde de manganèse, est la baryte.

Gahn, chimiste suédois, en 1775, analysa le spath pesant, et reconnut qu'il est formé par la combinaison de l'acide sulfurique avec la nouvelle terre signalée l'année précédente par Schéele. « La terre du spath pesant n'est point une terre calcaire, dit Schéele en 1775, mais cette terre particulière sur laquelle j'ai fait les expériences rapportées dans mon mémoire sur la manganèse. M. Gahn m'a écrit depuis, qu'il avait trouvé que cette espèce de terre était partie constituante du spath pesant ; ce qui m'a fourni l'occasion d'en obtenir en plus grande quantité, et de la soumettre à divers essais. »

En 1779, Schéele publia sa *dissertation sur la terre pesante*, dans laquelle il montra que cette terre est complètement différente de la chaux. Pour extraire

cette terre du spath pesant, il calcina, dans un creuset, un mélange pâteux de ce spath, de poussière de charbon et de miel, et attaqua la masse hépatique (sulfure de baryum) par l'acide muriatique.

Il obtint ainsi une dissolution (chlorure de baryum) qu'il précipita par une solution de carbonate de potasse; la nouvelle terre se précipita à l'état de carbonate.

Les expériences de Schéele furent confirmées par Bergman, qui donna à cette terre le nom de *terre pesante*. Morveau l'appela *barote*, et Kirwan *baryte*, dénomination qu'adopta Bergman.

En 1793, le Dr Hope publia ses expériences sur la baryte; en 1797, Pelletier, Fourcroy et Vauquelin firent connaître les différences caractéristiques de la baryte et de la strontiane.

Le Dr Hope a proposé un procédé pour obtenir la baryte, qui consiste à décomposer le spath pesant en le chauffant fortement avec de la poussière de charbon, et à traiter le résidu par l'eau, afin d'en séparer tout ce qui est soluble. En ajoutant ensuite au liquide filtré une dissolution de carbonate de soude, il se précipite une poudre blanche, qu'on lave avec soin, qu'on façonne en boules avec du charbon, et qu'on chauffe fortement dans un creuset. On traite alors le résidu par l'eau bouillante; une partie de la baryte se dissout et se dépose ensuite par le refroidissement de la liqueur.

Le procédé indiqué par Vauquelin pour préparer le baryte est le suivant : On mêle le spath pesant réduit en poudre fine avec le huitième de son poids de poussière de charbon. On chauffe au rouge ce mélange, pendant quelques heures; on obtient ainsi du sulfure de baryum qu'on dissout dans l'eau et qu'on traite ensuite par l'acide nitrique. On filtre la liqueur, on l'évapore lentement jusqu'à cristallisation. L'azotate de baryte ainsi obtenu est décomposé par la chaleur; la baryte reste à l'état de pureté.

La baryte fut considérée, jusqu'en 1808, comme un corps simple; cependant nous avons vu que Lavoisier la regardait comme un oxyde.

Davy, après avoir isolé le potassium et le sodium, fut conduit, par analogie, à chercher la décomposition des terres alcalines (baryte, strontiane et chaux), à l'aide de l'électricité.

« La baryte, la strontiane et la chaux, légèrement mouillées, dit Davy dans ses *Recherches électro-chimiques sur la décomposition des terres* lues à la Société Royale de Londres le 30 juin 1808, furent électrisées avec des fils de fer, sous le naphte, par la même méthode et le même pouvoir que j'avais employés pour décomposer les alcalis fixes. Dans ces opérations, il se dégagea un gaz abondant, qui était inflammable; et les terres, en contact ici avec le fil négatif, prirent une couleur sombre, et montrèrent quelques points, ayant un lustre métallique, qui blanchirent graduellement par l'exposition à l'air; ces points devenaient également blancs, lorsqu'on les plongeait sous l'eau; en les examinant avec une loupe, on voyait une poudre verdâtre s'en séparer, tandis que de petites globules de gaz se dégageaient.

« Il était présumable que, dans ces expériences, les terres avaient été décomposées; et que leurs bases s'étaient combinées avec le fer, en formant avec lui un alliage décomposable par l'oxygène de l'air ou de l'eau; mais la confusion

de cet effet et les circonstances compliquées qui l'accompagnèrent me portèrent à me faire un autre plan d'opérations.

« La forte attraction du potassium me suggéra d'essayer si ce corps ne pourrait pas détacher l'oxygène des terres, de la même manière que le charbon décompose les oxydes métalliques ordinaires.

« J'ai chauffé le potassium en contact avec la chaux pure et sèche, la baryte, la strontiane et la magnésie, dans des tubes de verre blanc ; mais comme je ne pouvais employer que de petites quantités, et que la chaleur ne pouvait être portée jusqu'à l'ignition sans fondre le verre, je n'ai point obtenu de bons résultats par ce moyen. Le potassium a paru agir sur la terre et sur le verre, et il se forma une matière de couleur brune foncée, qui dégageait du gaz de l'eau ; mais je ne pus avoir des globules métalliques distincts : par ces circonstances et d'autres semblables, il me paraît probable que, quoique le potassium puisse partiellement désoxyder les terres, néanmoins son affinité pour l'oxygène, du moins à la température que j'ai employée, n'est point suffisante pour effectuer leur décomposition.

« J'ai fait des mélanges de potasse sèche en excès, avec de la baryte sèche, de la chaux, de la strontiane et de la magnésie, et ces matières fondues ensemble, furent soumises à l'action d'une batterie voltaïque de la même manière, employée pour me procurer les métaux alcalins. Mon espérance était que le potassium et les métaux des terres se désoxyderaient en même temps, et formeraient ensemble la combinaison d'un alliage.

« Par cette façon de procéder, les résultats furent mieux prononcés que par la précédente : les substances métalliques paraissaient moins fusibles que le potassium, qui brûlait un instant après avoir été formé, et donnait par sa combinaison un mélange de potasse et de la terre employée ; j'ai tâché de les produire sous le naphte, mais sans beaucoup de succès. Pour obtenir en entier le résultat dont je viens de parler, il fallut charger la batterie par l'action de l'acide nitrique, que l'état de l'appareil ne me permit pas d'employer souvent ; le métal se formait en très petites pellicules que l'on ne pouvait détacher par la fusion, et qui se détruisaient à l'instant, dès qu'elles étaient exposées à l'air.

« J'avais trouvé dans mes recherches sur le potassium, que lorsqu'un mélange de potasse et des oxydes de mercure, d'étain ou de plomb, était électrisé dans la pile voltaïque, la décomposition était très rapide, et que l'on obtenait un amalgame ou un alliage de potassium ; l'attraction entre les métaux communs et le potassium accélérant apparemment la séparation de l'oxygène.

« L'idée qu'une semblable sorte d'action pouvait aider la décomposition des terres alcalines, me porta à électriser des mélanges de ces corps avec les oxydes d'étain, de fer, de plomb, d'argent et de mercure ; et les opérations furent plus satisfaisantes qu'aucune des autres.

« Un mélange de deux parties de baryte et d'une partie d'oxyde d'argent, très peu mouillé, fut électrisé avec des fils de fer : une effervescence se fit aux deux points de contact, et une petite quantité d'une substance ayant la blancheur de l'argent, se forma au pôle négatif. Lorsque le fil de fer auquel adhérait

cette substance, fut plongé dans de l'eau tenant en dissolution un peu d'alun, il se dégagea un gaz reconnu pour être de l'hydrogène ; et de la pointe du fil descendaient des nuages blancs qui étaient du sulfate de baryte.

« Un mélange de baryte et d'oxyde rouge de mercure, dans la même proportion que ci-dessus, fut électrisé de la même manière. Une petite masse d'amalgame solide adhéra au fil négatif, et cet amalgame contenait évidemment une substance qui, par son exposition à l'air, régénéra de la baryte en absorbant de l'oxygène, et qui dans l'eau, dégagea de l'hydrogène, laissant le mercure pur et produisant une solution de baryte.

« Des mélanges de chaux, de strontiane et de magnésie, avec de l'oxyde rouge de mercure, traités de même, donnèrent de semblables amalgames, desquels les terres alcalines furent régénérées par l'action de l'air ou de l'eau, avec des phénomènes pareils ; mais les quantités des substances métalliques étaient autrement petites ; ce n'était que de simples formations superficielles autour de la pointe du fil, et qui, passé quelques minutes d'électrisation, ne prenaient plus d'accroissement, même lorsque l'opération était continuée pendant plusieurs heures.

« Ces expériences furent faites avant le mois d'avril 1808, époque à laquelle les batteries étaient tellement attaquées par suite de leur emploi continuel, qu'elles ne pouvaient plus former de combinaison efficace. Je suspendis mes recherches pendant quelque temps ; et en mai, je me trouvai en état de les reprendre par le moyen d'un appareil nouveau, et beaucoup plus puissant, construit pour le laboratoire de l'Institution royale, et consistant en cinq cents paires de doubles plaques de six pouces en carré.

« Lorsque je voulais obtenir des amalgames avec cet appareil, les fils de communication étaient en platine, et avaient environ $^1/_{40}$ de pouce de diamètre ; la chaleur produite alors était si forte, qu'elle brûlait à la fois le mercure et la base de l'amalgame au moment de sa formation ; si j'étendais la surface des conducteurs, le pouvoir de l'ignition changeait, et néanmoins l'amalgame se produisait toujours, mais seulement en pellicules minces ; jamais je ne pus obtenir des globules assez gros pour les soumettre à la distillation. Quand les fils communiquants étaient en fer de la même épaisseur dite ci-dessus, le fer acquérait une chaleur rouge, obtenait la préférence sur le mercure pour former une combinaison avec les bases des terres, et il en résultait des alliages métalliques d'une couleur grise foncée, qui agissaient sur l'eau en dégageant de l'hydrogène, et se convertissaient en oxyde de fer et en terre alcaline.

« Tandis que j'étais occupé de ces expériences, au commencement de juin, je reçus une lettre du professeur Berzélius, de Stockholm, par laquelle il m'informait que conjointement avec le Dr Pontin, il avait réussi à décomposer la baryte et la chaux, en les électrolysant négativement en contact avec le mercure, et que de cette manière, il avait obtenu les amalgames des métaux de ces deux terres.

« Je répétai immédiatement ces opérations avec un parfait succès : un globule de mercure, électrisé par le pouvoir de la batterie de cinq cents plaques, faiblement chargée, exerça une action efficace sur la surface de la baryte, un

peu humectée et fixée sur une lame de platine. Le mercure devint progressivement moins fluide, et après quelques minutes, il se couvrit d'une pellicule blanche de baryte; si l'on jetait l'amalgame dans l'eau, de l'hydrogène se dégageait, le mercure demeurait libre, et il se formait une solution de baryte.

« Le résultat avec la chaux fut précisément analogue, comme ces messieurs l'avaient établi.

« On ne pouvait douter que la même méthode ne réussit aussi heureusement avec la strontiane et la magnésie, je me hâtai d'en faire l'expérience.

« Le résultat avec la strontiane fut promptement obtenu ; mais avec la magnésie, je ne pus, dans les premiers essais, me procurer d'amalgame. Néanmoins, en continuant longtemps l'opération et tenant la terre constamment humectée, il se fit à la fin une combinaison de sa base avec le mercure ; et cette combinaison reproduisait lentement la magnésie par l'absorption de l'oxygène de l'air, ou par l'action de l'eau. »

En distillant ensuite les amalgames, Davy put recueillir les métaux de ces terres.

« Pour avoir des amalgames en quantités suffisantes pour les distiller, j'ai combiné la méthode que j'avais employée d'abord, avec celle de MM. Berzélius et Pontin.

« Les terres furent légèrement humectées et mêlées avec un tiers d'oxyde rouge de mercure ; le mélange fut placé sur une lame de platine, et on y fit à la partie supérieure une cavité pour recevoir un globule de mercure, du poids de 50 à 60 grains ; le tout fut recouvert d'un peu de naphte ; et enfin, par une communication convenable avec la batterie de cinq cents plaques, l'on rendit positive la lame de platine et négatif le mercure.

« L'on distilla les amalgames obtenus de cette manière, dans des tubes de verre blanc, ou quelquefois dans des tubes de verre commun. Ces tubes étaient pliés dans leur milieu, et leurs extrémités étaient agrandies et soufflées en boules, de telle sorte que l'un des côtés pouvait servir de cornue, et l'autre côté de récipient.

« L'un de ces tubes, après y avoir introduit l'amalgame, fut rempli de naphte, que l'on chassa ensuite par ébullition, à travers le petit orifice réservé au bout qui servait de récipient : on scella hermétiquement cet orifice, lorsque le tube ne contenait plus rien que de la vapeur de naphte et l'amalgame.

« Je trouvai alors que par la distillation de l'amalgame, il était aisé d'en séparer une partie du mercure qui s'élevait dans l'état de pureté ; mais qu'il était très difficile d'obtenir une décomposition complète.

« Pour cela, il fallait presque une chaleur rouge, et à ce degré, les bases des terres agissaient instantanément sur le verre et devenaient oxygénées. Si le tube était large en proportion de la quantité de l'amalgame, la vapeur du naphte fournissait assez d'oxygène pour détruire une partie de la base ; si l'on employait un petit tube, il était facile de chauffer la partie servant de cornue, assez pour en chasser tout le mercure uni à la base, sans trop élever la température de la partie faisant fonction de récipient, et mettre par là le tube en danger de fondre.

« Par suite de ces difficultés, je n'ai eu, d'une multitude d'essais, que très peu de bons résultats, tellement que dans aucun cas, je n'ai pu être absolument certain que quelques petites portions de mercure ne s'étaient pas combinées avec les métaux des terres.

« Dans le meilleur résultat provenant de la distillation de l'amalgame de baryte, le résidu paraissait comme un métal blanc, de la couleur de l'argent. Il était figé à toutes les températures ordinaires, devint fluide à un degré inférieur à la chaleur rouge, et ne s'éleva en vapeur qu'après avoir été chauffé au rouge dans un tube de verre blanc; mais alors il agissait sur le verre avec violence, produisant une masse noire qui semblait contenir de la baryte et la base d'un alcali fixe, au premier degré d'oxydation.

« Lorsque cette matière métallique était exposée à l'air, elle se ternissait promptement, et se convertissait en une poudre blanche, qui était de la baryte. Cette exposition ayant eu lieu dans une petite quantité d'air, l'oxygène se trouva absorbé, et l'azote non altéré; une portion de cette matière était-elle introduite dans l'eau, elle y agissait violemment, gagnant le fond, y introduisant de la baryte, et donnant lieu à un développement d'hydrogène.

« La quantité que j'avais de cette substance était trop petite pour pouvoir examiner avec certitude ses propriétés, soit physiques, soit chimiques. Je dirai seulement qu'elle tombe rapidement dans l'eau, et même dans l'acide sulfurique, quoique entourée de globules d'hydrogène égaux à deux ou trois fois son volume, d'où il paraît probable qu'elle ne doit pas être moins de quatre ou cinq fois aussi pesante que l'eau. Elle s'applatissait d'ailleurs par la pression, mais pour cela, il fallait une force considérable.

« Le métal de la strontiane tombe dans l'acide sulfurique, et montre les mêmes caractères que celui de la baryte, excepté qu'il régénère la strontiane par l'oxydation.

« Je n'ai pas pu examiner le métal de la chaux, ni exposé à l'air, ni sous le naphte. Dans l'opération où j'avais pu le séparer du mercure par distillation, en plus grande quantité, le tube rompit malheureusement tandis qu'il était chaud, et au moment où l'air y entra, le métal, qui avait la couleur et le brillant de l'argent, prit feu instantanément et se convertit en chaux vive en brûlant avec une lumière blanche très intense.

« Le métal de la magnésie parut agir sur le verre, même avant que la totalité du mercure en fût séparée par la distillation. Ayant, dans une expérience, arrêté l'opération avant l'entier dégagement du mercure, il avait une apparence solide, avec la même blancheur et le même brillant que les autres métaux des terres. Il tombe rapidement dans l'eau, quoiqu'entouré par des globules de gaz, reproduit la magnésie, et change promptement à l'air, s'y couvrant d'une croûte blanche, et tombant en poudre fine, que j'ai reconnue être de la magnésie.

« Dans plusieurs cas où les amalgames des métaux des terres contenaient seulement une petite quantité de mercure, je les exposai à l'air sur une balance délicate, et toujours je trouvai que pendant la conversion du métal en terre il y avait une augmentation considérable de poids.

« J'ai cherché, mais sans succès, à déterminer les proportions d'oxygène et de base dans la baryte et la strontiane, en chauffant leurs amalgames dans des tubes remplis d'oxygène. J'ai eu cependant la satisfaction de voir que lorsque les métaux des terres sont brûlés dans une petite quantité d'air, ils absorbent de l'oxygène, gagnent du poids par cette opération, et se trouvent dans un état caustique, ou non éteint; car ils produisent une forte chaleur par le contact de l'eau, et ne font point d'effervescence durant leur solution dans les acides.

« L'évidence de la composition des terres alcalines est donc de la même sorte que celle de la composition des oxydes métalliques ordinaires; et les principes de leur décomposition sont précisément semblables; les matières inflammables, dans tous les cas, se séparant à la surface négative dans le circuit voltaïque, et l'oxygène à la surface positive.

« Ces nouvelles substances demanderont des noms; et par les mêmes principes que j'ai suivis pour nommer les bases des alcalis fixes, *potassium* et *sodium*, je hasarderai de désigner les métaux des terres alcalines par les noms de *barium*, *strontium*, *calcium*, et *magnium* : le dernier de ces mots est sans doute susceptible d'objection, mais *magnésium* a déjà été appliqué au manganèse métallique, et serait conséquemment un terme équivoque. »

En 1816, Clarke, professeur de minéralogie à l'Université de Cambridge, parvint à décomposer la baryte et la strontiane en les exposant à la chaleur intense produite par la combustion d'un courant d'oxygène et d'hydrogène, mêlés ensemble dans les proportions nécessaires pour former de l'eau. « Ayant obtenu une portion de baryte parfaitement pure, dit-il, j'en ai mêlé une partie avec de l'huile de lampe; j'ai pétri ces deux substances ensemble dans un mortier de porcelaine, et j'en ai fait une pâte. On plaça cette pâte sur du charbon; on la présenta à la flamme du gaz, et on la tint pendant quelques minutes exposée à sa plus intense chaleur. De cette manière, la pâte fut fondue et prit la forme d'un laitier noir et luisant comme celui du fer dans un haut-fourneau. Une petite portion de ce laitier fut ensuite fixée avec un peu de borax à l'extrémité d'un tuyau de pipe, et exposée de nouveau à la flamme du gaz. Le laitier, étant alors tout-à-fait adhérent à la terre de pipe, fut limé et présenta une surface avec un brillant métallique qui ressemblait à celui de l'argent. Cette expérience fut répétée plusieurs fois, quelquefois avec du charbon, et d'autres fois sans charbon, et toujours avec le même résultat. Dans chaque cas, le laitier limé avait un brillant métallique qui, lorsque le métal était pur, paraissait plus vif que celui de l'argent.....

« Quoiqu'il en soit, on ne peut plus révoquer en doute l'existence du métal de la baryte. Comme il sera peut-être nécessaire de lui donner un nom, et comme toute dénomination dérivée du mot βαρυς serait erronée si on en faisait l'application à un métal dont la pesanteur spécifique est inférieure à celle du manganèse ou du molybdène, j'ai hasardé de proposer de le nommer *plutonium*, puisque nous le devons entièrement à l'empire ou au domaine du feu.....

« Après cela, je fis à peu près les mêmes opérations avec la strontiane, et j'en retirai à plusieurs reprises un métal comme celui de la baryte. La strontiane

brûla comme à l'ordinaire avec sa belle flamme couleur de pourpre. Ce métal conserva son éclat pendant plusieurs heures; mais, à la fin, il fut oxydé et il repassa à l'état terreux. »

Davy indiqua ensuite un procédé pour obtenir le baryum, qui consiste à décomposer la baryte anhydre ou le chlorure de baryum par la vapeur de potassium.

Bunsen a préparé le baryum, en 1854, électrolytiquement au moyen d'une bouillie de chlorure de baryum faiblement acidulée et maintenue à 100°. Le pôle négatif était formé par un fil de platine amalgamé; il s'y déposa un amalgame solide, blanc d'argent, très cristallin, qu'il suffisait ensuite de décomposer par distillation dans une nacelle de charbon, chauffée au sein d'une atmosphère d'hydrogène; le baryum restait sous forme d'une masse boursouflée, terne, dont les cavités offraient souvent l'éclat et la couleur de l'argent.

Matthiessen a préparé, en 1855, le baryum en décomposant par l'électrolyse le chlorure de baryum fondu (voir *Calcium*).

Crookes recommande le procédé suivant : On porte de l'amalgame de sodium dans une dissolution saturée de chlorure de baryum, et on chauffe à 93°; on fait écouler la liqueur qui recouvre l'amalgame de baryum formé, et on la remplace par une nouvelle quantité de chlorure de baryum, en chauffant de nouveau. Il faut ensuite pétrir l'amalgame dans de l'eau pour le laver, puis le sécher et le serrer fortement dans un linge pour en séparer l'excès de mercure. L'amalgame de baryum ainsi obtenu forme une masse cristalline solide qui se ternit lentement à l'air; on l'introduit dans une petite cloche de verre recourbé avec de l'huile de naphte, et l'on distille pour chasser le mercure, en poussant la température jusqu'au rouge à la fin de l'opération.

PRINCIPAUX COMPOSÉS DU BARYUM

Azotate de baryte. — Ce sel fut formé immédiatement après la découverte de la baryte. On lui a donné les noms de *nitre à base de terre pesante*, *terre pesante nitrée*, *nitre pesant*. Bergman et Schéele, en 1776, en ont les premiers annoncé l'existence et décrit quelques-unes de ses propriétés. Vauquelin l'étudia ensuite et en fit l'histoire presque complète.

Carbonate de baryte. — La découverte du carbonate de baryte est due à Bergman et Schéele (1776). Withering le trouva à l'état natif, en 1783; c'est pour cette raison que la baryte carbonatée porte en minéralogie le nom de *Withérite*. Kirwan, Klaproth, Hope, Pelletier, Fourcroy, Vauquelin et Berzélius étudièrent successivement ses propriétés.

Sulfate de baryte. — (Voir l'*Historique de la baryte*).

Sulfite de baryte. — Ce sel a été découvert par Berthollet, et étudié par Fourcroy et Vauquelin.

Arséniate de baryte. — L'arséniate de baryte a été préparé par Schéele en faisant dissoudre la baryte dans l'acide arsénique.

Chlorure de baryum. — Le muriate de baryte, comme on appelait alors ce sel, fut étudié par Schéele. Le Dr Crawford publia, en 1790, un traité sur le mu-

riate de baryte. Kirwan, Haüy, Bucholz, Bouillon-Lagrange firent connaître ses propriétés.

STRONTIUM

En 1787, un marchand de minéraux apporta à Edimbourg un minéral provenant de la mine de plomb de Strontian dans l'Argyleshire. Ce minéral fut confondu avec le carbonate de baryte. Mais Crawford, ayant remarqué quelques différences entre sa solution et celle de la baryte dans l'acide chlorhydrique, annonça dans son *Traité sur le muriate de baryte*, publié en 1790, qu'il lui paraissait probable que c'était une terre nouvelle, et il en envoya un échantillon à Kirwan pour en examiner les propriétés.

D'après Crawford, les différences entre les deux terres sont les suivantes :

Le sel obtenu de la combinaison de la terre de *Strontian* avec l'acide muriatique, est beaucoup plus soluble dans l'eau chaude que dans l'eau froide ; en conséquence, il cristallise aisément par le refroidissement.

Le muriate de baryte, au contraire, est presque aussi soluble dans l'eau froide que dans l'eau chaude, et cristallise par évaporation.

Une once d'eau distillée à la température de 70° dissout 9 gros 50 grains de muriate de strontiane ; la même quantité d'eau, à la même température, ne dissout que 3 gros 35 grains de muriate de baryte.

L'un produit au moins 15 degrés de froid dans sa dissolution, l'autre n'en produit que 5 tout au plus.

Le muriate de baryte donne, par l'évaporation, des cristaux aplatis, octogones, ayant toujours deux côtés opposés beaucoup plus longs que les autres ; le muriate de strontiane, en se refroidissant rapidement, cristallise en filaments allongés, et quand il se refroidit lentement, en colonnes hexagones, dont trois côtés sont alternativement plus larges, et les autres plus étroits et terminés en pyramides obtuses et triangulaires. Ainsi, quoique le carbonate de strontiane ait beaucoup de ressemblance avec le carbonate de baryte, les deux substances ont des propriétés différentes. Il est probable que le minéral de Strontian a pour base une nouvelle espèce de terre qui n'a point encore été examinée, concluait Crawford, et qu'il est important de ne pas substituer à la baryte pour les usages de la médecine.

Le Dr Hope rendit compte, en 1793, à la Société d'Edimbourg, d'une suite d'expériences qu'il avait faites en 1791 sur ce minéral, et dont le détail fut inséré dans les *Transactions* au commencement de 1794. Le Dr Hope s'était assuré par ces expériences que ce minéral était composé d'acide carbonate et d'une terre particulière dont il indiqua quelques propriétés, et à laquelle il donna le nom de *strontite*. Klaproth tira les mêmes conclusions que le Dr Hope, dont il ne connaissait pas encore les expériences, d'une analyse qu'il avait faite de ce minéral en 1793, et qu'il publia dans les *Annales* de Crell pour 1793 et 1794. « La strontiane se distinguant, par plusieurs propriétés, des autres terres connues jusqu'à cette heure, il n'y a rien qui s'oppose à la considérer comme une terre particulière. »

Les caractères spécifiques du carbonate de strontiane sont, d'après Klaproth :

1° D'être spécifiquement plus léger que le carbonate natif de baryte ;

2° De produire avec les acides nitrique, muriatique, etc, des sels plus solubles que ne sont ceux de la baryte avec les mêmes acides ;

3° De former avec l'acide muriatique un sel qui, dissous dans l'alcool, lui donne la propriété de brûler avec une flamme rouge ;

4° Enfin, de pouvoir être privé de son acide carbonique par la calcination, et d'être ensuite soluble dans l'eau froide, et en plus grande quantité dans l'eau bouillante ; par le refroidissement une partie s'en sépare sous une forme cristalline.

Kirwan avait également examiné les propriétés de la strontiane dès 1793. ainsi qu'il résulte d'une lettre qu'il adressa à Crell, quoique sa dissertation sur cette terre, dont il avait donné lecture à l'Académie d'Irlande en 1794, n'ait été publiée qu'en 1795.

« Les premières notions qu'on eut en France sur cet objet, dit Fourcroy, firent d'abord penser aux chimistes français que cette base ne différait pas de la baryte ; mais ayant eu bientôt l'occasion de l'examiner elle-même, Pelletier, le citoyen Vauquelin et moi, nous fûmes convaincus que, malgré des rapports très remarquables avec elle, on devait cependant la distinguer et la reconnaître pour une matière particulière. »

« La plus grande et la plus remarquable différence qui existe entre la strontiane et la baryte, disent Fourcroy et Vauquelin en 1797, c'est que la strontiane a moins d'affinité que la baryte, et même que les alcalis fixes, avec les acides ; aussi la dissolution de baryte précipite-t-elle le muriate de strontiane en flocons blancs.

« Le nitrate de strontiane diffère de celui de baryte : 1° parce qu'en le décomposant par le feu, il donne plus de vapeur nitreuse ; ce qui vient de ce que l'acide du nitre y tient moins qu'à la baryte ; 2° parce qu'il est trois fois plus dissoluble dans l'eau.

« La strontiane, extraite du nitrate par l'action du feu, est moins âcre que la baryte ; elle ne se fond pas comme elle par le chalumeau, mais brille d'une flamme phosphorique ; elle est près de dix fois moins dissoluble dans l'eau ; elle paraît être moins forte que la chaux qu'elle ne sépare point des acides. Précipitée par l'acide oxalique, elle ne se dissout pas dans un excès de cet acide comme la baryte ; le sulfate de strontiane est dissoluble au contraire dans un excès d'acide sufurique, tandis que le sulfate de baryte ne l'est pas.

« La dissolution de strontiane dans l'eau ne se précipite point avec l'acide gallique, tandis que celle de baryte donne avec cet acide un précipité verdâtre.

« Les auteurs de ce mémoire concluent des expériences dont on vient de faire connaître les résultats que la strontiane présente plus de propriétés différentes de celles de la baryte, qu'elle n'offre de propriétés analogues, et que, quelque frappantes que soient ces dernières, il faut cependant conclure, de l'ensemble des phénomènes exposés, que ces deux terres sont réellement deux matières différentes, puisqu'elles ont surtout des affinités diverses, puisque d'ailleurs la strontiane n'est pas un poison pour les animaux, tandis que la baryte en est un très actif et très violent. »

Ce dernier caractère distinctif est dû à Pelletier, qui fit des expériences comparatives sur des animaux avec le carbonate de baryte et le carbonate de strontiane. A partir de cette époque, la strontiane fut définitivement regardée comme une terre spéciale.

En 1808, Davy, considérant la strontiane, de même que la baryte et la chaux, comme un oxyde métallique, chercha à la décomposer par le courant voltaïque. Nous ne reviendrons pas ici sur ces expériences ni sur celles de Clarke, que nous avons décrites déjà à propos du baryum.

Matthiessen prépara ensuite le strontium en décomposant par la pile un mélange de chlorure de strontium et de chlorhydrate d'ammoniaque fondu.

PRINCIPAUX COMPOSÉS DU STRONTIUM

Azotate de strontiane. — Ce sel fut préparé pour la première fois par Hope ; Klaproth et Pelletier étudièrent ensuite quelques-unes de ses propriétés, mais ce fut Vauquelin qui, en 1797, les décrivit avec le plus de soin.

Carbonate de strontiane. — Voir l'*Historique de la strontiane.*

Phosphate de strontiane. — Ce sel a été préparé, pour la première fois, par le Dr Hope. En 1797, Vauquelin le décrivit dans un Mémoire lu à l'Institut, à l'occasion du sulfate de strontiane trouvé à Beuvron, dans le département de la Meurthe.

Sulfate de strontiane. — En 1793, Klaproth découvrit le sulfate de strontiane natif.

Chlorure de strontium. — Le *muriate de strontiane*, comme on appelait alors ce sel, a été décrit, pour la première fois, par Crawford, en 1790. Il fut examiné ensuite par Hope, Klaproth, Pelletier et Vauquelin.

Davy détermina sa composition.

CALCIUM.

La chaux est connue depuis les temps les plus reculés. Les anciens l'obtenaient en calcinant les calcaires ; elle entrait dans la confection de leur mortier, ils l'employaient comme engrais et en faisaient usage en médecine.

La nature de la chaux fut, pendant longtemps, complètement inconnue.

Stahl voyait dans la combinaison de la chaux avec l'eau la formation d'un sel, résultant de la combinaison de l'élément terreux avec l'élément aqueux. On disserta ensuite, pendant fort longtemps, sur le prétendu sel contenu dans la chaux.

Dufay, en 1730, évapora de l'eau de chaux, et il crut en séparer ainsi son sel.

En 1745, Malouin s'occupa de la croûte qui se forme à la surface de l'eau de chaux exposée à l'air et que l'on nommait à cette époque *crême de chaux* ; il crut reconnaître que la crème de chaux contenait de l'acide vitriolique unie à une terre particulière ; il en conclut que la chaux contenait véritablement un sel.

Lemery n'admettait pas l'existence de ce sel dans la chaux, parce que, dit-il, « il n'en a point trouvé quoiqu'il se soit assez appliqué à le chercher. car quelques-uns ont tort de prendre pour un sel une certaine écume bitumineuse qui surnage souvent sur l'eau de chaux. » Suivant lui : « La chaux est une pierre de laquelle le feu a desséché toute l'humidité, et a introduit en sa place une grande quantité de corps ignés. Ce sont ces petits corps qui causent l'ébullition lorsque l'eau a pénétré la matière qui les tenait enfermés, et cette ébullition dure jusqu'à ce que toutes les parties de la chaux ayant été dilatées, les parties du feu soient en liberté, et ne fassent plus d'effort pour sortir. Ce sont aussi ces petits corps ignés qui rendent la chaux corrosive, car la pierre ne l'est point d'elle-même...

« On me dira peut-être que les corpuscules de feu que j'ai logés dans la chaux, ajoute Lemery, ne sont pas plus démontrés que le sel, et que si je n'admets point le sel dans cette terre calcinée, parce que je n'en trouve point, jen'y dois pas admettre non plus de corpuscules ignés,jusqu'à ce que j'en aye fait voir. Je réponds qu'il y a bien de la différence, car le sel est une matière condensable, qui se manifeste aisément à nos sens, qu'on doit voir, toucher, goûter, mais il n'en est pas de même des particules ignés ; ce sont des corps trop subtils, trop raréfiés, et trop en mouvement pour qu'on puisse les faire voir distingués des matières grossières : on ne les connaît que par leurs effets, et si l'on avait trouvé le moyen de les condenser séparément, ils ne seraient plus corps de feu, parce qu'ils auraient perdu leur mouvement, qui est essentiel et absolument nécessaire à leur nature. »

En 1747, Duhamel examina les combinaisons de la chaux avec plusieurs acides.

Macquer, en 1752, dans sa *Chimie théorique*, donnait encore les idées de Stahl sur la nature de la chaux. Enfin, Black, en 1755, considéra la chaux comme une terre alcaline, identique dans toutes ses parties, existante avec toutes ses propriétés dans les composés naturels. A partir de cette époque, la chaux fut considérée comme un corps simple ; cependant nous avons vu déjà que Lavoisier en avait fait un oxyde. Davy, en la décomposant en ses deux éléments, établit, en 1808, sa véritable constitution.

Davy, après avoir isolé les métaux des alcalis par le courant voltaïque, soumit ensuite à la même action les terres, telles que la baryte, la strontiane et la chaux, car, par analogie, il supposait que celles-ci pourraient bien être aussi des composés oxygénés de métaux particuliers. A cet effet, Davy soumit ces terres, dans des états différents, à l'action d'une batterie voltaïque, et conclut bientôt qu'il ne s'était pas trompé sur leur nature, quoiqu'il eût éprouvé beaucoup plus de difficultés à les décomposer et à obtenir leurs métaux qu'il n'en avait eu, par des procédés semblables, à isoler le potassium et le sodium de la potasse et de la soude. Lorsqu'il traita ces terres sous l'huile de naphte, il n'y eut point de décomposition distincte ; mais lorsqu'après les avoir mises en fusion avec un excès de potasse, il les soumit au courant voltaïque, les résultats furent plus appréciables. Il y eut formation de globules métalliques qui brûlèrent quelques instants après,en produisant un mélange de potasse et de la terre em-

ployée. Lorsqu'il exposa ces terres à l'action de l'électricité après les avoir mélangées avec les oxydes de mercure, d'étain, de plomb et d'argent, il obtint des amalgames jouissant de propriétés, indiquant d'une manière certaine qu'ils résultaient du mélange du métal de la terre employée et du métal de l'oxyde métallique mêlé à cette terre. Mais la quantité d'amalgame ainsi obtenue était trop petite pour qu'il pût en isoler le métal mélangé au mercure. Pendant que Davy faisait ces expériences, il reçut une lettre de Berzélius, qui lui annonçait que le Dr Pontin et lui avaient réussi à décomposer la baryte et la chaux en électrisant négativement le mercure mis en contact avec ces substances. Davy répéta immédiatement les expériences de Berzélius et de Pontin, et réussit à obtenir des amalgames de baryum et de calcium.

Afin de se procurer des quantités suffisantes de ces amalgames pour les distiller, dans le but d'en isoler le métal qu'ils renfermaient, Davy combina son procédé avec celui de Berzélius et de Pontin. La terre, après avoir été légèrement humectée, fut mêlée avec un tiers d'oxyde de mercure et placée sur une plaque de platine communiquant avec le pôle positif de la pile. Il pratiqua dans le mélange une cavité dans laquelle il introduisit un globule d'environ 4 gr. de mercure, qu'il fit communiquer au moyen d'un fil de platine avec le pôle négatif de la pile. Il distilla ensuite les amalgames ainsi obtenus dans des tubes de verre remplis de vapeurs de naphte ; la plus grande partie du mercure était facilement chassée, mais il était extrêmement difficile d'éliminer ce métal en entier. Il restait alors un globule d'un blanc d'argent, solide, très oxydable, qui, exposé à l'air, en absorbait l'oxygène et reproduisait la terre d'où il provenait (voir *Baryum*).

Davy n'obtint pas très probablement du calcium pur, car le résidu laissé par la distillation de l'amalgame avait la couleur blanche de l'argent ; or, des recherches plus récentes ont fait voir que ce métal a la couleur de l'or argentifère, et non celle de l'argent.

En 1855, Matthiessen prépara le calcium par l'électrolyse du chlorure de calcium fondu. « La préparation du calcium, du baryum et du strontium, dit-il, offre de grandes difficultés. Lorsqu'on fait passer un courant galvanique à travers le chlorure fondu (procédé qui a servi à M. Bunsen à isoler le magnésium) on observe à des températures très élevées comme à des températures plus basses, l'apparition d'innombrables petites flammes. Ces flammes, qui se montrent aux deux pôles, proviennent des métaux terreux qui se sont réduits et qui arrivent à l'état de division extrême à la surface du liquide où ils brûlent. En même temps, le chlorure devient peu à peu basique, et il se dépose bientôt au pôle négatif une petite quantité de chaux qui affaiblit le courant, au point qu'il faut mettre fin à l'expérience. Après le refroidissement, le contenu du creuset ne renferme pas de globules métalliques, et ce n'est qu'accidentellement que l'on trouve des morceaux de chlorure qui dégagent de l'hydrogène quand on les humecte avec de l'eau. On remédie à cet inconvénient en se plaçant dans les conditions qui ont été indiquées par M. Bunsen dans ses beaux travaux sur l'électrolyse, c'est-à-dire en augmentant la *densité* du courant. L'expérience a prouvé, en effet, que si l'on oppose au charbon qui forme la grande électrode positive un

fil métallique de la grosseur d'une aiguille à tricoter, qui forme l'électrode négative, on réussit à réduire les chlorures de potassium, de sodium, de calcium, de strontium, etc ,avec une telle facilité, que cette expérience peut être comptée au nombre de celles qu'on peut exécuter très aisément dans un cours public, Mais si la réduction est facile, l'agglomération du métal en masses cohérentes se fait très difficilement, car il monte à la surface du liquide avant de s'agréger en globules un peu volumineux, et brûle rapidement.

« Pour éviter ces inconvénients, j'ai essayé de trois moyens différents. Le premier consiste à employer un fil de platine comme électrode négative ; le métal terreux s'allie dans ce cas au platine : l'alliage fond et tombe en gros globules au fond du chlorure. Ce procédé ne donne pas le métal pur, comme on voit.

« Le second procédé consiste à fondre ensemble deux chlorures dans un rapport atomique simple, et à obtenir ainsi un chlorure double tellement fusible, que des métaux volatils, comme le potassium ou le sodium, peuvent se séparer dans la masse fondue sans se vaporiser. Lorsqu'on règle la température de manière à maintenir une croûte solide à la surface du chlorure fondu et au-dessus de l'électrode négative, on trouve, après le refroidissement, la masse du chlorure traversée par des globules métalliques. On les isole facilement en broyant cette masse dans un mortier sous une couche de naphte. Les globules aplatis apparaissent alors en petites feuilles ou en lamelles au milieu de la matière pulvérisée.

« Le troisième moyen d'obtenir ces métaux consiste à opérer la réduction du chlorure fondu, immédiatement au-dessous de la surface, en y plongeant un fil de fer terminé en pointe. Le métal isolé monte à la surface et adhère à la pointe de fer ; mais, préservé de l'oxydation par une mince couche de chlorure fondu qui le recouvre comme un vernis, il s'agrège en globules de la grosseur d'un grain de moutarde. Le choix entre ces différents procédés est déterminé par la nature du métal et les propriétés des chlorures fondus...

« Pour obtenir le calcium, on fait fondre le mélange des chlorures dans un petit creuset de porcelaine placé dans un fourneau ou sur une lampe à esprit-de-vin. Le courant passe d'une électrode positive en charbon, cylindrique et aussi large que possible, dans un petit fil de fer (corde à piano n° 6), long seulement de 4 millimètres, et qui se trouve en communication avec le pôle négatif au moyen d'un fil de fer plus fort, se joignant au premier immédiatement au-dessus de la surface. Autour de ce fil on laisse la surface se solidifier, et de trois en trois minutes, ou même à des intervalles un peu plus considérables, on les retire avec la croûte qui y adhère et qui, broyée dans un mortier, laisse apparaître les globules aplatis. Ordinairement, on les trouve fondus et adhérents au fil de fer... »

En 1858. MM. Liès-Bodart et Jobin préparèrent le calcium en réduisant l'iodure de calcium par le sodium. Pour obtenir l'iodure de calcium, ils employèrent le procédé suivant : On porte au rouge pendant une heure environ un mélange intime de 8 parties de plâtre calciné et de 3 parties de charbon ; il se forme du sulfure de calcium :

$$CaO.SO^3 + 4C = CaS + 4CO.$$

La matière est mise en suspension dans l'eau, et on projette de l'iode par petites quantités à la fois, en agitant fréquemment, jusqu'à ce que le liquide, qui s'échauffe beaucoup pendant l'opération, ne se décolore plus par une nouvelle addition d'iode.

On précipite les oxydes étrangers provenant du sulfate de chaux ou du charbon, en ajoutant à la liqueur un peu de chaux éteinte ; on laisse reposer quelques heures. On filtre la liqueur et on l'évapore ensuite rapidement jusqu'à siccité ; on retire du feu lorsque l'iode commence à se dégager.

On détache la croûte d'iodure et on la met dans un creuset de porcelaine ; on place celui-ci dans un second creuset en terre, en ayant soin de remplir l'espace compris entre les deux creusets par du poussier de charbon. On chauffe pendant une demi-heure ; après le refroidissement, on brise le creuset de porcelaine et on en retire l'iodure de calcium sous forme de larges lames à éclat nacré.

« Le calcium, disent MM. Liès-Bodart et Jobin, s'obtient avec facilité en décomposant, à la chaleur rouge, l'iodure de calcium anhydre par le sodium.

« A cet effet, on dispose, dans un creuset cylindrique de fer dont le couvercle ferme à vis, une partie de sodium que l'on recouvre de sept parties d'iodure de calcium.

« On visse le couvercle, puis on chauffe le creuset lentement au rouge sombre pendant une demi-heure : la température est ensuite portée jusqu'au rouge vif, que l'on maintient pendant une heure et demie, et même deux heures si l'on opère sur des quantités un peu notables, en évitant avec soin d'atteindre le rouge blanc, car la réaction inverse aurait lieu : le calcium formé chasserait de nouveau le sodium très volatil.

« Pendant que le creuset est rouge, on lui imprime de temps à autre un léger mouvement giratoire à l'aide de pinces.

« Après le refroidissement complet, on dévisse le couvercle et l'on détache avec soin la matière qui s'y trouve.

« Tantôt le calcium forme un seul culot à la surface ; il est si adhérent à la gangue, qu'on ne peut jamais l'en détacher complètement. Souvent le calcium est recouvert de petits champignons de sodium.

« Tantôt le métal est disséminé dans la gangue sous forme de globules de toutes dimensions, très brillants au moment où on les détache. »

MM. Liès-Bodard et Jobin constatèrent, comme Matthiessen, que le calcium a une couleur jaune pâle.

En 1860, Caron a proposé un autre procédé qui consiste à chauffer au rouge, dans un creuset, un mélange de 300 parties de chlorure de calcium fondu avec 400 parties de zinc en grenailles et 100 parties de sodium ; lorsqu'on voit des flammes produites par le zinc sortir du creuset, on modère le feu afin d'empêcher cette volatilisation. Au bout d'un quart d'heure, on retire le creuset et on le laisse refroidir ; on trouve alors un culot formé par un alliage contenant 10 à 15 p. 100 de calcium, qu'il suffit de chauffer dans un creuset pour en expulser le zinc.

PRINCIPAUX COMPOSÉS DU CALCIUM

Carbonate de chaux. — Le carbonate de chaux, que l'on trouve en grande abondance dans la nature, est connu depuis la plus haute antiquité.

Black montra, en 1755, que la terre calcaire est composée d'*air fixe* et de chaux vive. L'air fixe peut être chassé de deux manières de la terre calcaire : ou par la calcination, ou par dissolution dans les acides. La terre calcaire perd par la calcination plus de la moitié de son poids ; ce qui reste n'est plus qu'une terre absolument privée d'air, et qui, par conséquent, ne fait plus effervescence avec les acides. La chaux ne doit sa causticité qu'à la grande analogie qu'elle a avec l'air dont elle a été privée par la calcination ; aussi dès qu'on l'applique sur une substance animale ou végétale, elle s'empare avec avidité de l'air qui y est contenu, elle la décompose, et c'est cette décomposition, qu'on désigne improprement par les mots *brûler*, *cautériser*.

Cette propriété qu'a la chaux d'enlever l'air à différents corps fournit un moyen de communiquer sa causticité aux alcalis fixes et volatils. Si, dans une lessive d'alcali fixe (carbonate alcalin), on met une certaine quantité de chaux, elle s'empare de tout l'air fixe contenu dans l'alcali ; elle perd en même temps toutes les propriétés qui la constituaient chaux, elle acquiert celle de faire effervescence avec les acides, elle devient insoluble dans l'eau ; en un mot, ce n'est plus qu'une terre calcaire ordinaire ; d'un autre côté, l'alcali fixe, qui a été dépouillé de son air, ne fait plus effervescence avec les acides, n'est plus susceptible de cristalliser et est devenu caustique.

Le second moyen d'enlever à la terre calcaire l'air avec lequel elle est combinée est de l'unir aux acides. Si l'on fait dissoudre de la pierre à chaux ou de la craie dans un acide quelconque, on observe une vive effervescence, ou, ce qui est la même chose, un dégagement considérable d'air fixe ; la terre qui a plus d'affinité pour l'acide que pour l'air fixe, abandonne ce dernier. Si ensuite on précipite la terre de cette dissolution, on peut à volonté l'obtenir sous forme de craie ou sous celle de chaux ; elle est craie si on la précipite par un alcali ordinaire (carbonate alcalin) ; elle est chaux si on la précipite par un alcali caustique. La pierre à chaux perd à peu près la même quantité de son poids dans cette expérience que par la calcination ; elle recouvre son premier poids lorsqu'on la précipite sous forme de terre calcaire.

Duhamel avait déjà, en 1747, constaté que le marbre calciné perdait environ un tiers de son poids ; encore, au sortir du feu, n'était-il pas calciné jusqu'au centre.

Meyer combattit la théorie de Black. La matière qui dans les pierres calcaires peut se convertir en chaux par la calcination, est une espèce d'alcali terreux, insoluble dans l'eau, insipide, soluble dans les acides avec effervescence. Cette matière exposée au feu laisse dégager son eau, acquiert de la saveur, devient soluble dans l'eau et ne fait plus effervescence avec les acides. Il en conclut que la matière calcaire a absorbé par l'action du feu un acide particulier qui la rend

soluble et lui enlève la propriété de faire effervescence. Il désigne cet acide sous le nom d'*acidum pingue* (acide gras). Il confirme cette théorie en versant quelques gouttes d'alcali fixe (carbonate alcalin) dans de l'eau de chaux; celle-ci se trouble, il se précipite de la craie, tandis que l'alcali a pris la causticité de la chaux. Meyer en conclut que l'acide uni à la chaux, et qui lui donnait sa saveur et sa solubilité, l'a quitté pour se combiner avec l'alcali avec lequel il a plus d'affinité, et lui communique alors sa causticité ainsi que toutes les propriétés qui caractérisent les alcalis caustiques.

Les chimistes se partagèrent en deux camps : les uns soutinrent la théorie de Black, les autres celles de Meyer. Nous ne reviendrons pas ici sur cette discussion qui a déjà été exposée dans la première partie du tome I.

Azotate de chaux. — Ce sel était connu des anciens chimistes; comme il accompagne souvent l'azotate de potasse, ils eurent de fréquentes occasions de l'examiner.

L'azotate de chaux calciné acquiert souvent la propriété d'être lumineux dans l'obscurité; à cet état on l'appelait autrefois phosphore de Beaudoin, du nom de celui qui lui reconnut, pour la première fois, cette propriété. Kunckel raconte ainsi cette découverte : « Il y avait à Grossenhayn, en Saxe, un savant bailli du nom de Beaudoin, qui vivait dans la plus grande intimité avec le docteur Frŭben. Un jour, il leur vint à tous deux l'idée de chercher un moyen de recueillir l'esprit du monde. Dans ce dessein, il prirent de la craie pour la dissoudre dans de l'esprit de nitre (a. azotique), ils évaporèrent la solution jusqu'à siccité, et exposèrent le résidu à l'air, dont il attirait fortement l'humidité ; par la distillation, ils en retirèrent l'eau, qui avait été absorbée à l'air. C'était là leur esprit du monde qu'ils vendaient douze *groschen* le loth (environ 2 fr. les 35 gr.). Tous, seigneurs et vilains, voulaient faire usage de cette eau. C'est le cas de dire que la foi avait opéré des miracles; car l'eau de pluie aurait été tout aussi bonne. »

Beaudoin, dit le Dr Hœfer à qui nous empruntons ce passage de Kunckel, cassa une cornue dans laquelle il avait calciné de la craie avec de l'esprit de nitre, et vit que le résidu qui s'y était formé luisait dans l'obscurité, et qu'il n'acquérait cette propriété qu'après avoir été exposé à la lumière du soleil.

« Aussitôt Beaudoin courut, continue Kunckel, à Dresde pour communiquer le résultat au conseiller Friesen, à plusieurs ministres de la cour, et enfin à moi.

« Je fus, je l'avoue, émerveillé de cette singulière expérience ; mais, ce jour là, je n'eus pas le bonheur de toucher la substance de mes mains. Pour obtenir cette faveur, je fis une visite à M. Baudouin, qui me reçut fort poliment, et me donna..... une soirée musicale. Bien que j'eusse causé avec lui toute la journée, il me fut impossible d'en tirer le fin mot de l'histoire. La nuit étant venue, je demandai à M. Baudouin si son *phosphorus* (car c'est ainsi qu'il avait appelé son produit de la cornue) pouvait aussi attirer la lumière d'une bougie, comme il attire celle du soleil. Il se mit aussitôt à en faire l'expérience. Toutefois je n'eus pas encore le bonheur de toucher la substance en question. Ne serait-il pas, lui dis-je alors, plus convenable de lui faire absorber la lumière à distance, au moyen d'un miroir concave ? — Vous avez raison, répondit-il. Sur-le-champ il

alla lui-même chercher son miroir, et cela avec tant de précipitation qu'il oublia sur la table la substance que j'étais si curieux de toucher. La saisir de mes mains, en ôter un morceau avec les ongles et le mettre dans ma poche, tout cela fut l'affaire d'un instant. »

Baudouin revient, l'expérience commence, et Kunckel ne dit pas si elle réussit.

« Je lui demande, continue ce dernier, s'il ne veut pas me faire connaître son secret. Il y consentit enfin; mais à des conditions inacceptables. J'envoyai alors un messager à M. Tutzky, qui avait longtemps travaillé dans mon laboratoire, et le priai de se mettre immédiatement à l'œuvre, en traitant la craie par l'esprit de nitre (car je savais qu'on s'était servi de ces deux matières pour la préparation de l'esprit du monde), de calciner ce mélange fortement, et de m'informer du résultat de l'expérience par le retour du messager. »

L'expérience réussit, et Kunckel reçut le soir même un échantillon de son phosphore; il en fit cadeau à Baudoin, en récompense de sa soirée musicale. Il est difficile, dit le Dr Hœfer, d'être à la fois plus habile et plus spirituel.

Sulfate de chaux. — Le *gypse* était connu des anciens. « Le gypse est voisin de la chaux » dit Pline. Cependant la nature de ce minéral resta inconnue jusqu'au XVIIIe siècle. En 1747, Macquer annonça que le gypse contenait de l'acide vitriolique, et, en 1750, Margraff indiqua sa véritable composition. « M. Margraff, dit, qu'ayant distillé du gypse avec de la poudre de charbon, il en a retiré de l'acide sulfureux volatil et du vrai soufre; que l'ayant traité avec l'alcali du tartre, par la voie sèche et par la voie humide, il en a retiré un tartre vitriolé bien caractérisé; que la terre qui restait était une terre calcaire; que le gypse est dissoluble en entier dans l'eau, et qu'on peut en composer artificiellement, en combinant de l'acide vitriolique avec de la terre calcaire jusqu'au point de saturation. » (Macquer).

Phosphate de chaux. — En 1774, Schéele et Gahn constatèrent que les os étaient formés, en grande partie, par du phosphate de chaux. Ils prouvèrent qu'en dissolvant des os, calcinés ou non, dans l'acide azotique, on formait de l'azotate de chaux, tandis que l'acide phosphorique était mis en liberté, ce qui expliquait pourquoi cette dissolution était toujours acide. Fourcroy et Vauquelin étudièrent, plus tard, les propriétés de ce sel.

Berthollet et Fourcroy confirmèrent la découverte de Schéele sur la présence du phosphate de chaux dans l'urine; ils le trouvèrent, de plus, dans le lait, le sang, les muscles, etc.

Proust découvrit dans l'Estramadure le phosphate de chaux natif. Klaproth prouva que l'*apatite* était du phosphate de chaux.

Chlorure de calcium. — Ce sel s'appelait autrefois *ammoniaque fixée* parce qu'on l'obtenait en décomposant le *sel ammoniac* par la chaux. On lui donna ensuite le nom de *muriate de soude*, qu'il conserva jusqu'à l'époque où Davy démontra qu'il est formé de chlore et de calcium.

Chlorure de chaux. — La remarquable propriété que possède le chlore de décolorer les matières organiques fut signalée, pour la première fois, par Berthollet, en 1785. Dans l'origine, on employait pour le blanchiment une simple

dissolution de chlore dans l'eau. Plus tard, Berthollet fit absorber le chlore par une solution de potasse. Il installa cette fabrication dans l'usine de Javel près de Paris, et depuis lors le *chlorure (hypochlorite)* de potasse est connu sous le nom d'*eau de Javel*.

Watt, ayant appris dans cette usine le nouveau procédé de blanchiment, l'installa, en 1786, dans la fabrique de son parent Mac Gregor à Glasgow. Cette industrie prit en Angleterre un grand développement.

En 1798, Charles Tennant prit un brevet pour la neutralisation de l'acide oxymuriatique par la chaux (la strontiane ou la baryte) en suspension dans l'eau ; c'est donc lui qui prépara pour la première fois du chlorure de chaux liquide. L'année suivante, il substitua la chaux solide au lait de chaux, et obtint ainsi le véritable chlorure de chaux. En 1799, il fonda l'usine de St-Rollox, la plus grande fabrique de chlorure de chaux du monde.

Chaux, mortiers, plâtre. — Sous le rapport de leurs propriétés, on distingue les chaux en chaux grasse, en chaux maigre et en chaux hydraulique.

La *chaux grasse* provient de la calcination de la craie ou du marbre, c'est-à-dire des pierres à chaux les plus pures. Cette chaux renferme peu de matières étrangères; elle est ordinairement très blanche ; elle foisonne beaucoup par l'extinction en développant une énorme quantité de chaleur. La chaux éteinte, ainsi produite, réduite en pâte molle, durcit au contact de l'air en absorbant l'acide carbonique ; mais placée sous l'eau, elle conserverait son état mou, s'y dissolverait peu à peu, et finirait par disparaître.

La *chaux maigre* provient de calcaires renfermant des proportions assez fortes de carbonates de magnésie et de fer. La chaux produite par la calcination de ces calcaires se délite encore par le contact de l'eau, en ne développant que peu de chaleur et en ne foisonnant presque pas ; elle durcit à l'air, mais non dans l'eau.

Lorsque la matière étrangère contenue dans le calcaire est de l'argile ou de la silice très divisée, la chaux qui résulte de sa calcination est encore une chaux maigre, c'est-à-dire qu'elle ne foisonne pas, ou seulement très peu, et qu'elle ne développe qu'une quantité de chaleur peu considérable à l'extinction ; mais elle jouit de la propriété remarquable de durcir sous l'eau après un temps plus ou moins long. C'est à cette chaux qu'on a donné, pour cette raison, le nom de chaux *hydraulique*.

Les *mortiers ordinaires* sont un mélange, en proportions convenables, de chaux grasse et de sable, que l'on gâche avec de l'eau. Ils sont connus depuis les temps les plus reculés. Ils se durcissent peu à peu à l'air en absorbant l'acide carbonique, tandis que l'excès d'eau s'évapore. Ils ne résistent pas longtemps à l'action des eaux fréquemment renouvelées; ils se délayent, et leur chaux se dissout peu à peu jusqu'à la dernière parcelle ; aussi ne peuvent-ils servir aux constructions sous l'eau.

Les *ciments* sont des chaux éminemment hydrauliques qui jouissent de la propriété remarquable de se solidifier en quelques heures, soit à l'air, soit sous l'eau. Ils proviennent de la calcination des calcaires marneux renfermant, naturellement et en proportions convenables, tous les principes qui les rendent sus-

ceptibles d'un durcissement rapide. Ce sont deux anglais, Parker et Wyath qui, les premiers, en 1796, fabriquèrent le ciment dit *romain*, par la calcination légère de certains galets calcaires très argileux, que l'on trouve en abondance dans les comtés de Sommerset et de Glamorgan. Ils en vendirent bientôt dans toute l'Europe. Plus tard, on trouva en France et ailleurs beaucoup de calcaires propres à la fabrication des ciments, dont les qualités égalent ou même surpassent celles des ciments anglais ; les ciments de Pouilly et de Vassy, qui sont aujourd'hui très employés, sont faits avec ces calcaires.

Les *pouzzolanes* sont des argiles poreuses ou arénacées d'origine volcanique, qui existent en abondance près du Vésuve, aux environs de Pouzzoles et dans la chaîne des Puys, en Auvergne. C'est avec elles que les architectes romains durcissaient leurs mortiers. En effet, en gâchant la chaux grasse avec des proportions convenables de pouzzolanes, on la rend instantanément hydraulique.

« Il existe, dit Vitruve, une espèce de poussière qui produit des choses merveilleuses ; on la trouve dans la contrée de Baïes et sur le territoire des Municipes, voisin du mont Vésuve. Mêlée avec de la chaux et du ciment (*cæmento*), cette poussière procure non seulement de la solidité à tous les édifices en général, mais, ce qui plus est, elle rend les môles et les construction sous-marines plus solides et plus compactes. »

C'est Vicat, ingénieur en chef des Ponts-et-Chaussées, qui découvrit la véritable cause de l'hydraulicité de certaines espèces de chaux. Ce sont uniquement les calcaires argileux qui les produisent. Rivot et Chatoney sont venus ensuite compléter les travaux de Vicat. Ce dernier montra qu'il existait en France de nombreux gisements de calcaires argileux propres à la fabrication des chaux hydrauliques. Mais avant la découverte de ces gisements, il avait fait voir qu'il est possible de faire partout d'excellente chaux hydraulique, supérieure même à celle de Senonches, type de perfection, en calcinant, dans des proportions convenables, de la craie ou de la chaux pure mêlée d'argile. Dès 1818, Brian et de Saint-Léger établirent, au Bas-Meudon, la fabrication en grand de la chaux hydraulique d'après les indications de Vicat, en mélangeant 4 parties de craie de Meudon et 1 partie d'argile de Vanves ou de Passy, façonnant la pâte en briques et soumettant celles-ci à une calcination convenable.

Vicat a libéralement livré sa belle découverte au public.

Vicat constata, en outre, qu'en calcinant légèrement une argile quelconque avec $\frac{1}{200}$ de chaux on en fait une véritable pouzzolane. Il montra aussi que l'eau de mer a ses chaux hydrauliques spéciales ; les mortiers capables de résister à l'action destructive de l'eau salée, ne doivent pas contenir plus de 20 p. 100 de chaux, tandis que les 80 p. 100 restant doivent être constitués par une pouzzolane naturelle ou artificielle résultant de la calcination modérée d'une argile contenant $\frac{1}{5}$ d'alumine et $\frac{4}{5}$ de silice.

Les découvertes de Vicat sont d'une importance considérable.

« Grâce à M. Vicat, dit Dumas, partout on peut construire sous l'eau ; partout on peut bâtir sur des terrains submergés aussi facilement, aussi sûrement qu'on élève hors du sol.

« Ces privilèges de quelques chaux justement célèbres, les propriétés si recherchées des pouzzolanes antiques de l'Italie, de quelques ciments rares et chers, tout cela s'explique de la manière la plus simple, se reproduit à volonté avec une extrême facilité et avec des matériaux que la nature a prodigués sous nos pas.

« Tout cela s'obtient avec de la chaux et de l'argile diversement mélangées ; M. Vicat l'a dit le premier, l'a prouvé le premier, l'a mis en pratique en grand le premier.

« Mais après le savant, est venu le citoyen dévoué, l'ingénieur infatigable.

« Convaincu que la nature avait déposé presque partout des calcaires propres à fabriquer des chaux hydrauliques, M. Vicat a parcouru la France, presque toujours à pied ; il a désigné aux ingénieurs, aux entrepreneurs de nos constructions plus de 300 carrières capables de fournir des chaux hydrauliques... »

« Nous l'avons suivi, dit Arago à la Chambre des députés en 1845, pendant douze années dans cette exploration devenue tellement fructueuse, que l'on connaît maintenant sur le sol français, par les seules indications de M. Vicat, neuf cents carrières propres à fournir des chaux hydrauliques, tandis qu'auparavant on en comptait tout au plus huit ou dix.

« Les travaux de M. Vicat sur les pouzzolanes ont été également clairs et décisifs.

« Il en résulte que les argiles les plus pures peuvent donner des pouzzolanes artificielles supérieures ou au moins égales aux pouzzolanes d'Italie; or, comme la nature a déposé l'argile avec une sorte de profusion à la surface du globe, rien n'empêchera aujourd'hui d'obtenir à bon marché des pouzzolanes énergiques en quelques régions du pays où l'on se trouve.

« La France, qui, avant M. Vicat, était tributaire de l'Angleterre pour le ciment dit romain, pourrait aujourd'hui satisfaire à tous les besoins de l'Europe entière...

« Grâce aux veilles laborieuses et persévérantes de M. Vicat, des travaux réputés jadis impossibles s'exécutent aujourd'hui à coup sûr dans toutes les parties de la France et sans exiger des dépenses ruineuses... »

« Le problème à résoudre, dit Thénard à son tour, était de découvrir la cause du durcissement des mortiers, pour parvenir à en faire d'inaltérables... A cet ingénieur appartient cette découverte : il en a révélé les causes, il a établi les règles, il a créé l'art...

« Ce n'est pas seulement la France, c'est le monde entier qui doit être reconnaissant envers M. Vicat ; partout les gouvernements, les ingénieurs, les constructeurs ont mis ses procédés à profit, et nous sommes heureux de pouvoir dire que plusieurs souverains étrangers se sont empressés de lui donner des témoignages de leur haute estime en le décorant de leurs ordres ; il en était digne ; les plus belles décorations brilleraient honorablement sur sa poitrine. »

Dans son *Traité théorique de la composition des mortiers et ciments*, Vicat s'exprime ainsi sur les mortiers antiques comparés aux mortiers du moyen-âge et aux mortiers modernes.

« Les monuments de l'Égypte présentent les exemples les plus anciens que l'on

puisse citer de l'emploi de la chaux dans les constructions; le mortier qui lie les pierres des pyramides, et notamment celles de Chéops, est exactement semblable à nos mortiers d'Europe; celui que l'on aperçoit entre les joints dégradés, à Ombos, à Edfon, dans l'île de Philœ, et en d'autres lieux, décèle par sa couleur et son grain, la présence d'un sable rougeâtre très fin, mêlé avec la chaux dans les proportions ordinaires. L'usage du mortier était donc connu plus de deux mille ans avant notre ère.

« Mais, tandis qu'en Égypte l'emploi du mortier est limité au remplissage des joints très minces qui séparent les blocs énormes dont se composent les monuments, en Grèce, l'industrie, stimulée par les exigences d'un climat tout différent, parvint à varier l'emploi de la chaux et à l'étendre à une foule d'usages inconnus à l'Égypte.

« Dans la suite, les colonies grecques importèrent et popularisèrent leurs procédés en Italie; les architectes romains purent s'instruire, d'ailleurs, dans les écrits que les auteurs grecs avaient publiés sur l'art de bâtir. Ces écrits ne sont pas parvenus jusqu'à nous; mais Vitruve, qui cite les noms de leurs auteurs, a dû y puiser tout ce qu'il nous a transmis. Or, il est impossible de trouver dans l'ouvrage de Vitruve rien qui puisse faire croire à des procédés particuliers dont le secret se serait perdu. Tout ce qui a trait à la chaux, au sable et à la pouzzolane y est clairement exposé.

« D'après Vitruve, les constructeurs romains regardaient comme chaux par excellence celle qui provient du marbre le plus pur et le plus dur, c'est-à-dire la chaux la plus grasse possible. La chaux hydraulique et le produit moderne que nous appelons ciment leur étaient totalement inconnus; aussi ne pouvaient-ils se passer de pouzzolanes dans leurs travaux hydrauliques, tels que môles à la mer, aqueducs, citernes, etc. Hors de l'Italie, dans les Gaules, par exemple, ils remplaçaient la pouzzolane du Vésuve, d'un transport trop dispendieux, par la brique ou la tuile pilées.

« Les mortiers romains se ressemblent généralement; on les reconnaît à la présence d'un gros sable mêlé de graviers; les grumeaux de chaux y sont quelquefois tellement multipliés, qu'il est impossible d'attribuer leur présence à un défaut de broyage; l'extinction incomplète de la chaux grasse, par aspersion ou immersion, peut seule en rendre raison. Ceux de ces mortiers que l'on destinait aux lieux humides, aux citernes, aux rigoles et aux carrelages, se composaient ordinairement de fragments de briques concassées, depuis la grosseur d'une petite noix jusqu'à celle du gravier, enchassés dans une gangue de chaux grasse; cette espèce de béton ne pouvait faire corps que par une dessiccation aidée d'une massivation soignée et très laborieuse; on dérasait ensuite les surfaces pour les polir et y passer une couche de peinture, destinée, probablement, à empêcher la dissolution de la chaux au contact de l'eau.

« L'excellence attribuée indistinctement à tous les mortiers romains, et, par suite, la supposition d'un procédé particulier de fabrication, dont le secret se serait perdu, sont autant d'exagérations et d'erreurs faciles à réfuter. Les procédés usuels ont dû se transmettre de père en fils à travers les siècles, et cela est si vrai qu'aujourd'hui encore, les maçons italiens confectionnent les enduits

et les carrelages en béton, comme on les retrouve dans les ruines antiques. Il est, d'autre part, inexact que les mortiers romains aient été partout et toujours également bons ; s'il en eût été ainsi, le temps seul n'eût point effacé tant de constructions et de monuments dont on retrouve à peine aujourd'hui des traces informes.

« Comme, d'ailleurs, on trouve fréquemment dans les constructions datant du moyen-âge, de vieux remparts, de vieux châteaux, qui exigent, pour leur démolition, l'emploi de la poudre, on serait amené à conclure que le secret des romains était encore connu à cette époque et ne se serait perdu que plus tard précisément à la Renaissance, supposition qui n'est pas admissible.

« Il faut donc reconnaître, avec Vitruve, que les Romains employaient la chaux, le sable et les matériaux même du pays où ils bâtissaient comme nous le faisons aujourd'hui ; ajoutons que l'analyse chimique de leurs mortiers n'y fait découvrir aucun principe qui ne soit dans les nôtres, mais que, par l'action séculaire de l'acide carbonique, et dans certains cas, par l'accession de principes capables d'attaquer le sable et d'en rendre la silice susceptible de se combiner à la chaux, ces mortiers ont pu arriver à un très haut degré de dureté, comme aussi rester très médiocres, quand les conditions où ils se trouvaient placés leur ont été moins favorables. »

Le véritable progrès réalisé de nos jours, c'est d'obtenir, après quelques mois, avec les mortiers à chaux éminemment hydrauliques, et après quelques jours, avec certains ciments, des maçonneries pouvant égaler en solidité les meilleures maçonneries antiques.

L'usage du plâtre dans les constructions remonte à une haute antiquité, ainsi qu'en attestent les vestiges d'un certain nombre de monuments égyptiens. Wallace a analysé des échantillons de plâtre provenant de la grande pyramide de Chéops, et a trouvé les résultats suivants, qui présentent une grande analogie avec la composition des plâtres provenant des carrières des environs de Paris :

	Intérieur.	Extérieur.
Sulfate de chaux.	81,50	82,89
Carbonate de chaux.	9,47	9,80
Carbonate de magnésie.	0,59	0,79
Sesquioxyde de fer.	0,25	0,21
Alumine.	2,41	3
Silice.	5,30	4,31
	99,52	101

L'emploi du plâtre en agriculture est moderne. C'est depuis 1765, grâce au pasteur Mayer, de Kupferzel en Argovie, que son usage s'est répandu comme engrais, principalement dans les prairies artificielles, où il favorise le développement du trèfle et des autres plantes fourragères et légumineuses.

On raconte que Franklin, voulant démontrer à ses compatriotes l'utilité du plâtrage des terres, écrivit en grosses lettres, au moyen de plâtre en poussière, sur un champ de luzerne : « Ceci a été plâtré ». Une magnifique végétation se

développa dans tous les endroits qui avaient été recouverts de cette poudre, et on pouvait lire distinctement les caractères tracés par la main du philosophe américain. Depuis cette époque, ses compatriotes font une grande consommation de plâtre pour cet usage.

MAGNÉSIUM.

« Au commencement de ce siècle (XVIIIe siècle), dit Bergman, un chanoine régulier vendait à Rome, sous le nom de *magnésie blanche (magnesia alba)* ou de *poudre du comte de Palme*, un remède auquel il attribuait la vertu de la panacée ; on en cacha soigneusement la préparation, jusqu'à ce que Mich. Bern. Valentini eut publié le premier, en 1707, la manière de séparer cette poudre de l'eau-mère du nitre par la calcination. Deux ans après, J. Adr. Slévogt fit connaître un autre procédé plus avantageux pour obtenir cette même poudre par précipitation (au moyen de la potasse). Il y a eu depuis plusieurs dissertations à ce sujet ; de Lancisi, en 1717 ; de Fréd. Hoffman, en 1722, et de quelques autres plus modernes. L'usage de cette poudre s'est insensiblement établi, au point qu'on la trouve aujourd'hui dans presque toutes les pharmacies.

« Plusieurs ont cru que cette poudre n'était qu'une terre calcaire, d'autant plus qu'ils ne lui connaissaient d'autres propriétés que de faire effervescence avec les acides, ayant négligé presque entièrement tout examen ultérieur. Cependant Hoffman observa qu'elle différait des yeux d'écrevisses, des coquilles préparées et de la coque d'œuf, en ce que ces substances unies à l'acide vitriolique jusqu'au point de saturation, formaient des sels sans saveur, au lieu que la magnésie donnait un sel très amer. La nature de la magnésie blanche a été enfin démontrée, comme on pouvait le désirer, par deux célèbres chimistes de nos jours ; je veux parler de M. Black, professeur à Edimbourg, qui publia ses expériences en 1755, et de M. Margraff, directeur de l'Académie de Berlin, qui a fait imprimer ses essais en 1759, n'ayant, à ce qu'il paraît, aucune connaissance du travail de M. Black. Tous les deux examinent avec le plus grand soin le caractère de cette terre, et démontrent très bien qu'elle est différente de la terre calcaire. »

Ce fut, en effet, Hoffman, comme le dit Bergman dans sa *Dissertation sur la magnésie*, qui distingua nettement, le premier, la magnésie de la chaux. Voici comment il s'exprime à ce sujet : « Un assez grand nombre de sources, parmi lesquelles je citerai celles d'Eger, d'Elster, de Schwalbach, et même celle de Wildung, contiennent un certain sel neutre qui n'a pas encore reçu de nom, et qui est à peu près inconnu. Je l'ai aussi trouvé dans les eaux de Hornhausen, qui doivent à ce sel leur propriété apéritive et diurétique. Les auteurs l'appellent vulgairement *nitre*. Cependant ce sel n'a absolument rien de commun avec le nitre : d'abord il n'est point inflammable, sa forme cristalline est toute différente, et il ne donne point d'eau-forte comme le nitre. C'est un sel neutre,

semblable à l'*arcanum duplicatum* (sulfate de potasse), d'une saveur amère et produisant sur la langue une sensation de froid. Il ne fait effervescence ni avec les acides, ni avec les alcalis, et n'est pas très fusible au feu. Ce sel paraît provenir de la combinaison de l'acide sulfurique et d'une terre calcaire de nature alcaline (*Hoc sal originem suam trahere videtur ex combinatione acidi sulphurei et calcaria terra indolisque alcalinæ*). C'est au sein de la terre que cette combinaison s'opère; l'eau dissout le sel qui se forme ainsi, et le charrie avec elle. »

Dans un autre écrit, Hoffman ajoute que cette terre alcaline, obtenue en traitant une solution de sel amer par l'alcali fixe, diffère essentiellement de la chaux, en ce que celle-ci, traitée par l'esprit de vitriol, donne un sel très peu soluble, qui n'est pas amer, et qui n'a presque aucune saveur.

Black examina ensuite cette terre. « Lorsque je commençai, dit-il, à faire des expériences de chimie, j'eus la curiosité d'examiner de plus près la terre décrite par Hoffman. Le résultat de ces expériences me suggéra, quelques jours après, l'idée de donner une explication plus satisfaisante de l'action de la chaux vive sur les sels alcalins (carbonates alcalins), et je me trouvai ainsi engagé dans une série de travaux qui devaient plus tard répandre une vive lumière sur beaucoup de points importants de la chimie.

« Vers cette époque (1754), les docteurs Whytt et Alston, professeurs à l'Université d'Edimbourg, avaient soulevé une discussion de médecine pratique d'un grand intérêt : le premier soutenait que l'eau de chaux, faite avec la chaux des coquilles d'huîtres, est plus efficace pour dissoudre les calculs de la vessie que l'eau de chaux préparée avec la pierre calcaire ordinaire; le docteur Alston donnait la préférence à cette dernière eau. Attentif à cette discussion, j'avais conçu l'espérance qu'en essayant un grand nombre de terres alcalines, je pourrais peut-être en rencontrer quelques-unes qui fussent différentes, par leurs qualités, des espèces communes, et qui donnassent une eau encore plus efficace que la chaux des coquilles d'huîtres. Je commençai donc mes recherches par la terre décrite par Hoffman. »

Pour obtenir le carbonate de magnésie, Black traitait une solution de sulfate de magnésie par le carbonate de potasse. Les caractères distinctifs du carbonate de magnésie sont, d'après lui, les suivants :

1° Il fait effervescence avec les acides et les neutralise. Les composés qu'il forme avec les acides sont différents de ceux que donne la chaux avec ces mêmes acides;

2° Il précipite la terre calcaire de ses combinaisons avec les acides;

3° Exposé à l'action du feu, il ne se change pas en chaux vive;

4° Calciné et traité par l'eau, il ne donne pas de solution sensible au goût; cette terre est donc, contrairement à la chaux vive, insoluble dans l'eau.

Il constata, en outre, que le carbonate de magnésie traité par le feu ou par les acides perdait une partie de son poids, en laissant dégager l'*air fixe* avec lequel il est combiné.

En 1759, Margraff publia une dissertation sur la magnésie, dans laquelle il indiqua plusieurs caractères pour distinguer cette terre d'avec toutes les autres.

En France, Macquer et Bucquet insistèrent beaucoup sur les propriétés distinctives de la magnésie, et sur ses diverses combinaisons.

Bergman, en 1775, traita également ce sujet, dans un mémoire où il recueillit les observations de Black et de Margraff, en y ajoutant aussi beaucoup des siennes propres.

« L'eau, dit-il, dissout la magnésie aérée (elle ne dissout pas la chaux aérée) ; après une suffisante calcination, la magnésie ne se dissout plus (la chaux devient soluble) ; la magnésie pure ne rend caustique que l'alcali volatil (la chaux communique aussi cette propriété aux alcalis fixes) ; la magnésie saturée d'acide vitriolique forme un sel amer, qui n'exige guère que son poids d'eau pour sa dissolution (la chaux forme avec le même acide un sel sans saveur ; 400 parties d'eau suffisent à peine pour la dissolution d'une seule partie de sélénite) ; la magnésie donne avec l'acide nitreux (a. nitrique) un sel cristallisable (le nitre calcaire ne peut être que difficilement réduit en cristaux) ; le sel marin de magnésie laisse aller son acide au feu de distillation (il n'en est pas de même du sel marin calcaire) ; la magnésie unie au vinaigre refuse de cristalliser (la chaux donne avec lui de belles végétations) ; la magnésie n'est pas précipitée des autres acides par l'acide vitriolique (il entraîne sur le champ la chaux sous forme de sélénite)....

« Une disparité aussi considérable et aussi constante ne permet plus de confondre ces deux matières.... »

Bergman examine ensuite si la magnésie ne serait pas, comme le croyaient quelques chimistes, une chaux altérée, un produit de transmutation de la chaux.

« Mais la magnésie, dit-il, ne serait-elle pas une chaux altérée et susceptible de prendre ou d'acquérir, suivant les circonstances, tantôt les propriétés de l'une, tantôt les propriétés de l'autre ? Il n'est guère possible qu'une même matière prenne des caractères aussi différents ; cependant, tant qu'il n'est question que de possibilité, je n'ai autre chose à répondre, sinon que nous ne sommes pas même assez avancés dans la science spagyrique, pour juger sûrement *à priori*, si la nature peut ou ne peut pas opérer une semblable transmutation ; mais gardons-nous de conclure la réalité du fait, d'une possibilité même accordée ou difficile à détruire ; ce serait ouvrir la porte à une infinité de métamorphoses semblables à celles d'Ovide. N'abandonnons donc point l'expérience, qui est pour nous le vrai fil d'Ariane ; les maîtres de l'art veulent des expériences très exactes, par analyse et par synthèse, qui, étant faites convenablement, présentent en tout temps et en tous lieux les mêmes résultats.... »

Enfin, en 1779, Butini de Genève publia une dissertation importante sur la magnésie.

La magnésie, considérée par Lavoisier comme un oxyde, a été regardée comme un corps simple jusqu'en 1808, époque à laquelle elle fut décomposée par Davy en ses deux éléments, d'après la méthode que lui avaient indiqué Berzélius et Pontin.

Bussy obtint, le premier, en 1831, le magnésium à l'état compacte par l'action du potassium sur le chlorure de magnésium. Bunsen l'a obtenu en soumet-

tant à l'électrolyse le chlorure de magnésium fondu dans un creuset de porcelaine. Matthiessen substitua ensuite au chlorure de magnésium pur, le chlorure double obtenu en mélangeant les solutions de 3 molécules de chlorure de potassium et de 4 molécules de chlorure de magnésium hydraté, ajoutant une certaine quantité de sel ammoniac, évaporant et fondant le résidu.

Enfin Deville et Caron ont indiqué un procédé qui permet de préparer industriellement le magnésium, lequel n'est en principe que celui de Bussy.

On mélange rapidement :

Chlorure de magnésium anhydre	600 gr.
Mélange à équivalents égaux de chlorure de potassium et de sel marin	100 gr.
Fluorure de calcium purifié	100 gr.
Sodium	100 gr.

On introduit ce mélange dans un creuset de terre chauffé au rouge, que l'on ferme ensuite au moyen d'un couvercle solidement maintenu. Il se produit une réaction très vive ; lorsqu'elle est terminée, on remue la masse fluide avec une tige de fer, on retire le creuset du feu et on le laisse refroidir. Les globules de magnésium disséminés dans la masse se réunissent en un culot qui monte à la surface. Le métal, ainsi obtenu, contient du charbon, du silicium et de l'azoture de magnésium ; on le purifie par distillation. A cet effet, on introduit dans un tube de terre réfractaire verni intérieurement un tube de charbon de cornue de même longueur et on tasse dans l'intervalle des deux tubes du sable très fin ; on place dans le tube de charbon une nacelle de charbon contenant le métal à purifier, et à côté, un diaphragme également en charbon de cornue ; puis on bouche hermétiquement les deux extrémités du tube. On dispose alors cet appareil dans un fourneau à réverbère, de façon à ce que les deux extrémités du tube dépassent de chaque côté d'au moins 15 centimètres, tout en lui donnant une inclinaison assez sensible, en ayant soin que le diaphragme se trouve à la partie supérieure ; on fait alors passer dans le tube un courant d'hydrogène. Le magnésium, étant volatil à 1000°, distille et va se condenser dans les parties froides de l'appareil. Le diaphragme sert à empêcher la déperdition de chaleur qui résulterait du mouvement des gaz.

PRINCIPAUX COMPOSÉS DU MAGNÉSIUM.

Azotate de magnésie. — Ce fut Black qui reconnut le premier la composition de ce sel. Bergman en donna ensuite une description détaillée.

Carbonate de magnésie. — La composition de ce sel fut déterminée par Black.

Bergman, Butini et Fourcroy en ont étudié les propriétés.

Borate de magnésie. — Ce sel a été préparé, pour la première fois, par Bergman en faisant dissoudre la magnésie dans une solution d'acide borique, puis évaporant la liqueur.

Phosphate de magnésie. — Le phosphate de magnésie a été obtenu par Bergman.

Lavoisier le prépara de nouveau en 1777.

Phosphate ammoniaco-magnésien. — Ce sel a été découvert par Fourcroy, qui le trouva dans une concrétion calculeuse formée dans le colon d'un cheval. Fourcroy et Vauquelin constatèrent ensuite sa présence dans l'urine humaine.

Sulfate de magnésie. — Ce sel, que l'on a longtemps désigné sous le nom de *sel d'Epsom*, se retirait depuis longtemps, en Angleterre, par l'évaporation des eaux minérales d'Epsom, qui le tiennent en dissolution. En 1675, Grew donna quelques détails sur ce sel, et Brown publia, en 1723, une description du procédé de son extraction des eaux minérales et de sa purification. (Voir l'*Historique du magnésium*.)

Sulfite de magnésie. — Fourcroy et Vauquelin ont préparé ce sel en saturant d'acide sulfureux une dissolution de carbonate de magnésie.

Chlorure de magnésium. — Il a d'abord été étudié par Black, qui le distingua du chlorure de calcium. Bergman fit ensuite connaître ses principales propriétés. Il a été considéré comme un *muriate*, jusqu'au moment où Davy démontra qu'il résultait de la combinaison du chlore avec le magnésium.

CHAPITRE IV.

Aluminium. — Glucinium. — Zirconium.

ALUMINIUM.

On employa l'alun pendant fort longtemps en ignorant complètement quelles étaient ses parties constituantes. Les alchimistes découvrirent que ce sel est une combinaison contenant de l'acide sulfurique avec une terre dont ils ne purent distinguer la nature. Stahl et Neuville confondirent celle-ci avec la chaux. Geoffroy jeune, en 1728, prouva que la terre de l'alun est une des parties constituantes de l'argile : « Ceux qui ont écrit jusqu'à présent sur ce sel, nous ont dit que la base qui coagulait l'acide vitriolique, était une terre blanche non vitrifiable, et de même nature que la craie. Mes essais m'ont prouvé que cette terre se trouvait répandue dans beaucoup de matières, et principalement dans les bols et dans les argiles qui ont été cuites, puisqu'elles m'ont toutes fourni, avec l'acide vitriolique, le sel que je voulais imiter.... Je vais rapporter l'expérience qui a le mieux réussi pour produire de l'alun. J'ai pris de nos poteries communes et non vernies, qui sont poreuses et faciles à casser, je les ai arrosées d'esprit de soufre : elles s'en sont imbibées plus facilement que les terres non cuites, parce que leurs pores sont plus ouverts ; elles ont fermenté légèrement avec cet esprit qui, dans la digestion, est devenu mucilagineux, et ce mucilage, exposé à l'air, a donné naissance à des cristaux d'alun qui ont grossi insensiblement et qui ont pris la forme la plus exacte que ce sel puisse avoir. Les pipes de Hollande, rompues par morceaux, ont été du nombre des différentes terres bolaires cuites que j'ai employées à mes premiers essais. Après leur digestion avec l'esprit de soufre, la liqueur séparée m'a fourni dans l'évaporation quelques cristaux d'alun.... »

En 1739, Hellot a déterminé d'une manière positive que la base de l'alun, séparée de ce sel par un alcali, était de l'argile pure.

En 1754, Margraff fit voir que la base de l'alun était une terre d'une nature particulière, différente de toutes les autres et formant une des parties essentielles des argiles : qu'elle différait de la chaux par son indissolubité dans les acides.

Macquer, en 1758 et 1762, fit connaître, dans des mémoires insérées parmi ceux de l'Académie des sciences, la plupart des propriétés caractéristiques de cette ter-

re. On donna à cette terre le nom d'*argile*, que Morveau changea plus tard en celui d'*alumine* (de *alumen, aluminis*, alun), parce que ce fut de l'alun qu'il parvint à l'obtenir dans le plus grand état de pureté.

Baumé, dans un travail sur les argiles, prétendit que cette terre contenait toujours de l'acide sulfurique qui était essentiel à sa nature, et qu'il existait une grande analogie entre la silice, l'argile et le gypse. Bergman (1767 et 1771) et Schéele (1776), montrèrent combien les idées de Baumé était erronées.

Enfin, en 1801, de Saussure publia un traité sur l'alumine.

L'alumine, que l'on considérait comme corps simple, était regardée par Lavoisier comme un oxyde.

Baron, avant Lavoisier, semble avoir pressenti que l'alumine n'était pas un corps simple. « Baron, dit Macquer, frappé des différences de la terre de l'alun d'avec la terre calcaire, et de la ressemblance que la plupart des sels vitrioliques à base métallique ont avec l'alun, a donné à l'Académie un mémoire sur la base de l'alun, dans lequel il conjecture que cette base est d'une nature métallique. »

Davy, en soumettant l'alumine à l'action du courant galvanique, ne put la décomposer ; il échoua encore dans ses tentatives de réduction à l'aide de la vapeur de potassium sur l'alumine chauffée au rouge. Il conclut cependant de ces expériences que l'alumine était un oxyde métallique.

Berzélius et Œrsted ne furent pas plus heureux. Mais Œrsted recourut ensuite à un moyen détourné : c'était de transformer l'alumine en chlorure d'aluminium, et de traiter ce dernier par les métaux alcalins.

« Il y a quelques années, disait Wöhler, en 1828, Œrsted découvrit une combinaison liquide de chlore et d'aluminium par un procédé très ingénieux, qui consiste à faire passer un courant de chlore sur un mélange d'alumine et de charbon chauffé au rouge. On obtient suivant lui, de cette combinaison, par l'action de l'amalgame de potassium, un amalgame d'aluminium qui s'oxyde très promptement à l'air et qui se décompose par la distillation en mercure et aluminium. Il dit seulement de l'aluminium ainsi obtenu qu'il ressemble à l'étain par sa couleur et son éclat.

« J'ai répété l'expérience d'Œrsted ; mais je n'en ai obtenu aucun résultat déterminé. Par la distillation de l'amalgame de potassium chauffé avec le chlorure d'aluminium, il reste à la vérité une masse grise fondue. Mais, en chauffant jusqu'au rouge, elle se volatise en vapeurs vertes de potassium pur. En suivant une marche différente, je n'ai pu parvenir à obtenir l'aluminium par ce procédé. Comme Œrsted remarque, à la fin de sa dissertation, qu'il ne regarde point ses expériences comme terminées, il pourrait paraître, quoique plusieurs années se soient écoulées depuis, que je m'immisce dans des recherches commencées par un autre avec bonheur, et non encore terminées, parce qu'elles promettent des résultats nouveaux et peut-être brillants ; mais je remarquerai à cet égard qu'Œrsted lui-même m'a encouragé à les poursuivre. Avant d'exposer le procédé au moyen duquel on réduit très facilement l'aluminium, je parlerai du chlorure d'aluminium et de sa préparation ; car c'est de ce composé qu'on retire l'aluminium.

« On peut facilement se procurer ce composé et en quantité par le procédé

d'Œsted, en opérant de la manière suivante. L'alumine précipitée d'une dissolution bouillante d'alun par une dissolution aussi bouillante de carbonate de potasse, et digérée avec un excès de ce dernier, a été bien lavée, desséchée et mêlée à l'hydrate avec de la poussière de charbon, du sucre et de l'huile, en pâte épaisse, qui a été chauffée dans un creuset couvert jusqu'à décomposition de toute matière organique. On obtient de cette manière une substance très intimement mélangée avec le charbon. Ce mélange noir, encore chaud, a été mis dans un tube de porcelaine sur un fourneau convenable. D'un autre côté était un tube rempli de chlorure de calcium fondu, communiquant avec une source de chlore, et de l'autre un petit ballon de verre muni d'une tubulure à laquelle était adapté un tube. Aussitôt que l'appareil fut rempli de chlore, le tube fut porté au rouge, et le chlorure d'aluminium commença à paraître. Tout le chlore fut absorbé pendant longtemps par la masse rouge. Il s'était rassemblé dans le ballon une assez grande quantité de chlorure d'aluminium, mais à l'état pulvérulent, et pendant tout le cours de l'opération une petite partie avait été entraînée par l'oxyde de carbone et lui donnait la propriété de fumer fortement à l'air. Au bout de une heure et demie, on reconnut que le chlorure d'aluminium obstruait le tube de porcelaine, et on mit fin à l'expérience.

« En démontant l'appareil, on trouva que le chlorure d'aluminium avait rempli presque entièrement le bout du tube de porcelaine sortant du fourneau. La quantité s'en élevait au-delà d'une once. Il était, partie sous la forme d'agrégations cristallines, dentelées, passablement longues, partie en masse solide, dure, qui se laissa cependant détacher facilement du tube....

« C'est sur la décomposition du chlorure d'aluminium par le potassium et sur l'inaltérabilité de l'aluminium par l'eau, qu'est fondé le procédé qui m'a réussi pour réduire et séparer ce métal. Si l'on chauffe dans un tube de verre un petit morceau de chlorure d'aluminium avec du potassium, le tube sera brisé par l'action violente qui a lieu et qui est accompagnée d'une grande chaleur. J'ai ensuite fait l'opération dans un petit creuset de platine, et elle a parfaitement réussi. L'action est toujours si violente que l'on doit assurer le couvercle avec un fil métallique, pour qu'il ne soit point projeté et qu'au moment de la réduction, le creuset, quoique faiblement chauffé à l'extérieur, devient tout-à-coup incandescent par la chaleur produite dans l'intérieur. Le platine est à peine attaqué dans cette opération ; mais cependant, pour être entièrement rassuré sur la possibilité d'un mélange de platine dissous avec de l'aluminium réduit, j'ai ensuite toujours opéré la réduction dans un petit creuset de porcelaine de la manière suivante. On met au fond du creuset quelques morceaux de potassium pur, bien débarrassé de tout naphte adhérent, et par dessus un volume à peu près égal de chlorure d'aluminium. On recouvre le creuset de son couvercle et on le chauffe sur la lampe à esprit de vin, d'abord doucement pour éviter sa rupture par le développement intérieur de chaleur, et ensuite plus fortement jusqu'à ce que cette dernière soit dissipée. La plus grande quantité de potassium que j'ai employée en une fois était de dix petites boules de la grosseur d'un pois. Dans un creuset de Hesse on peut se risquer à opérer sur une plus grande quantité. Quant à la proportion des deux substances, on doit prendre assez de potassium

pour que la masse réduite soit alcaline, et assez de chlorure d'aluminium pour qu'il s'en volatise au moment de la réduction. La masse réduite et bien fondue est d'un gris noir. Après avoir laissé refroidir *entièrement* le creuset, on le plonge dans un grand verre rempli d'eau ; la masse saline se dissout avec un faible dégagement de gaz hydrogène, d'une odeur désagréable, et il se précipite une poussière grise qui, examinée de près, particulièrement au soleil, paraît composée de petites paillettes métalliques. Après que cette poussière s'est déposée, on décante le liquide, on la jette sur un filtre où on la lave avec de l'eau *froide*, et on la dessèche. C'est l'aluminium.

« L'aluminium forme une poudre grise, ressemblant beaucoup à celle du platine. On y remarque ordinairement, après la dessiccation, des paillettes métalliques brillantes, et quelquefois j'en ai obtenu de petites, un peu adhérentes ensemble, comme des masses spongieuses qui, en plusieurs endroits, avaient des éclats métalliques d'un blanc d'étain. Sous le brunissoir, cette poudre prend facilement l'éclat parfait métallique de l'étain, et broyée dans un mortier d'agate, elle se comprime un peu et forme alors de plus grosses paillettes métalliques, ou frottée fortement sur l'agate, elle y laisse des traces métalliques. »

Plus tard, vers 1845, en faisant passer le chlorure d'aluminium en vapeur sur du potassium placé dans des nacelles de platine disposées dans un tube en platine ; et après l'entier refroidissement, en mettant le tube dans un grand verre rempli d'eau froide, Wöhler obtint le métal en globules fondus d'apparence métallique, malléables.

« On obtient l'aluminium, dit Wöhler, sous forme d'une poudre métallique grise ; mais à l'aide d'un examen plus attentif, on remarque déjà, à l'œil nu, une grande quantité de petites sphères métalliques fondues, d'un blanc d'étain, dont beaucoup ont parfois le diamètre de la tête d'une grosse épingle ; sous le microscope, avec un grossissement d'environ 200, on observe que toute cette poudre ne se compose en réalité que de ces sphères métalliques fondues. Parfois, on obtient en même temps des masses poreuses ou spongieuses adhérentes qui ne consistent également qu'en sphères métalliques concrétionnées ; d'où il résulte que l'aluminium est fusible à la température à laquelle a lieu la réduction. »

Cependant le métal, ainsi obtenu par Wölher, n'était guère plus fusible que la fonte, probablement à cause du platine auquel il s'était allié pendant la préparation. En outre, il décomposait l'eau à 400°, sans doute parce qu'il était encore imprégné de potassium ou de chlorure d'aluminium.

C'est Ste-Claire Deville qui, en 1854, obtint, le premier, l'aluminium à l'état de pureté, par un procédé qu'il sut rendre ensuite assez pratique pour préparer ce métal industriellement. En mettant en œuvre le procédé Wölher, et en commençant ses recherches, qui avaient pour but d'obtenir l'aluminium, non pour avoir le métal lui-même, mais bien pour préparer un protoxyde d'aluminium qu'il croyait exister, Ste-Claire Deville ignorait le travail du chimiste allemand. L'aluminium qu'il voulait préparer, par sa réaction ultérieure sur le chlorure ordinaire, devait donner le protochlorure, d'où il pensait dériver les autres composés du protoxyde d'aluminium. Mais ce protochlorure ne se produisit pas, et le savant

chimiste obtint, au milieu d'une masse de chlorure double d'aluminium et de potassium, de beaux globules d'une substance brillante, malléable et très légère. Ste-Claire Deville, comprenant toute l'importance de cette découverte, se mit immédiatement à la recherche de procédés économiques pour la fabrication industrielle de l'aluminium. La tâche était fort difficile, car on ne peut isoler l'aluminium de son chlorure que par l'action des métaux alcalins; or à ce moment le potassium coûtait 300 fr. le kilogr. Ste-Claire Deville parvint alors à remplacer avantageusement le potassium par le sodium, et introduisit à ce propos, dans la préparation de ce dernier métal, des perfectionnements tels que le kilog., qui coûtait 2000 fr. en 1855, ne vaut plus actuellement que 10 fr. Afin de produire le chlorure d'aluminium à bon marché, il dut s'occuper de la préparation économique de l'alumine; il en résulta, un peu plus tard, une vive impulsion donnée à l'industrie de la bauxite et à celle de la cryolithe.

Ste-Claire Deville avait commencé ses recherches au laboratoire de l'École normale; il put continuer ses expériences en grand à l'usine de Javel, grâce à la libéralité de Napoléon III. Enfin, après de nouveau essais faits en commun à l'École Normale, Ste-Claire Deville, Debray et Morin installèrent la fabrication de l'aluminium dans l'usine de MM. Rousseau, à la Glacière.

Le procédé de Ste-Claire-Deville, perfectionné par M. Morin, consiste à décomposer le chlorure double de sodium et d'aluminum par le sodium; il se forme du chlorure de sodium, tandis que l'aluminium est mis en liberté :

$$NaCl, Al^2Cl^3 + 3Na = 2Al + 4NaCl.$$

Pour préparer le chlorure double d'alumiuium et de sodium, on mélange :

Alumine	—	100
Sel marin	—	120
Charbon de bois	—	40

Ces matières, réduites en poudre, sont mêlées, puis agglutinées avec un peu d'eau et réduites en boulettes, que l'on dessèche dans une étuve entre 100 et 150°.

Pour obtenir l'alumine nécessaire à cette opération, on calcine, avec du carbonate de soude, de la bauxite, minéral composée de :

Alumine	—	52,00
Peroxyde de fer	—	27,60
Eau	—	20,40

Il se forme de l'aluminate de soude que l'on dissout dans l'eau; en faisant passer un courant d'acide carbonique dans la solution, du carbonate de soude prend naissance, tandis que l'alumine se précipite; on la lave, on la sèche et on la calcine.

Si dans le mélange d'alumine, de sel marin et de charbon, on fait passer un courant de chlore, l'alumine, en contact avec le charbon et en présence du chlore, perd son oxygène, qui s'unit au charbon pour former de l'oxyde de

carbone, et se transforme en chlorure d'aluminium ; mais celui-ci, rencontrant le sel marin, se combine avec lui et produit du chlorure double d'aluminium et de sodium :

$$Al^2O^3 + NaCl + 3C + 3Cl = 3CO + (Al^2Cl^3, NaCl)$$

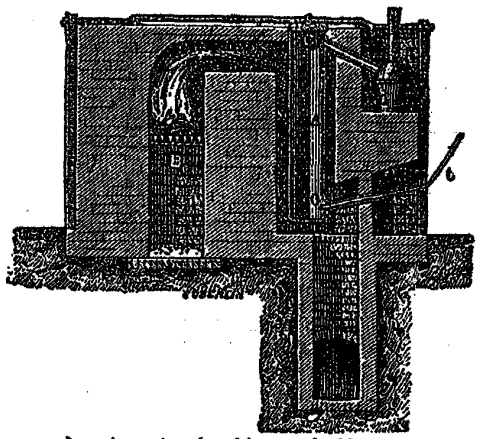


Fig. 60. — Four pour la préparation du chlorure double de sodium et d'aluminium.

L'appareil dont on se sert pour obtenir ces réactions (fig. 60) se compose d'un cylindre A en terre réfractaire, de 1m,25 de haut et de 18 à 20 centimètres de diamètre, que l'on peut chauffer au moyen d'un foyer B, placé latéralement. La flamme échauffe d'abord la partie supérieure de ce cylindre, et s'échappe par le col après en avoir rougi toutes les parties. Un trou O percé dans la paroi, à la partie inférieure du cylindre, reçoit l'extrémité d'un tuyau de plomb *t*, qui communique avec un appareil à chlore ; le chlorure double, qui se forme pendant l'opération, s'échappe par une ouverture *c*, pratiquée à la partie supérieure du cylindre, et vient se condenser dans un récipient conique en terre *d*.

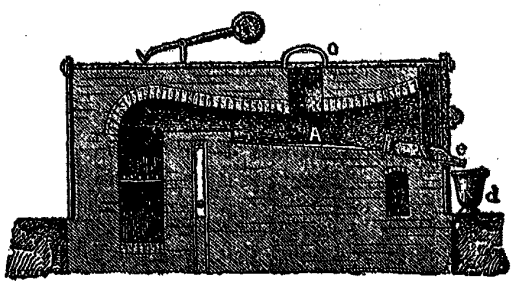


Fig. 61. — Four à réverbère pour la préparation de l'aluminium.

La décomposition du chlorure double d'aluminium et de sodium s'opère dans

un four à reverbère (fig. 61) disposé de façon à ce que la flamme, qui tout d'abord est employée à chauffer la sole et la voûte, puisse ensuite, pendant la réaction, être envoyée directement dans la cheminée, au moyen de deux carneaux ménagés dans l'autel. Ces conduits, fermés au moyen de registres au commencement de l'opération, sont ouverts plus tard, afin de livrer passage à la flamme, dont l'accès sur la sole est intercepté par un autre registre, à l'aide duquel on ferme l'ouverture comprise entre l'autel et la voûte. La sole A est elliptique et inclinée du côté opposé au foyer ; elle se termine par une rigole *e* en fonte par laquelle s'opère la coulée du métal, dans un vase *d*. Enfin, une ouverture, fermée par une porte de tôle, permet de brasser les matières; celles-ci sont introduites dans le four par un trou *o* pratiqué dans la voûte au niveau du milieu de la sole.

Lorsque le four est chauffé à blanc, on intercepte la flamme et on jette sur la sole le mélange suivant:

Chlorure double d'aluminium et de sodium	110 kilogr.
Sodium	40
Cryolithe	35

Il se produit une réaction très-vive, accompagnée d'un bruit sourd; cette réaction peut être exprimée ainsi :

$$Al^2Cl^6 . NaCl + 3Na = 4NaCl + 2Al.$$

Quand elle est terminée, on rétablit le passage de la flamme dans le four, afin de faire fondre les matières et de permettre à l'aluminium de se rassembler sur la sole. On fait d'abord écouler les scories (chlorure de sodium mélangé à du fluorure d'aluminium), puis l'aluminium qui est reçu dans un vase en fonte; on coule ensuite ce métal en lingots.

Avec le mélange précédemment indiqué, on obtient 10 kilogr. d'aluminium. Le métal ainsi obtenu a besoin d'être purifié; à cet effet, on le maintient longtemps en fusion, dans un creuset, au contact de l'air, et on le brasse avec une sorte d'écumoire en fonte émaillée, afin de le débarrasser des scories; on le coule, et on recommence deux ou trois fois la même opération pour éliminer complètement les scories qu'il a pu entraîner.

Le prix de l'aluminium a baissé d'une façon extraordinaire, grâce aux travaux de Ste-Claire Deville ; en 1854, ce métal coûtait 3000 fr. le kilogr. ; en 1857, il était descendu à 300 fr. et aujourd'hui il ne vaut plus que 80 fr.

PRINCIPAUX COMPOSÉS DE L'ALUMINIUM

Alun. — La substance, que les grecs appelaient στυπτηρία à cause de ses propriétés astringentes, et les latins *alumen*, n'est pas notre alun, mais très probablement le sulfate de fer. D'après Pline, l'alun le plus renommé était celui de Mélos; selon Dioscoride, c'était l'alun schisteux. Voici comment, au dire de Pline, on cherchait à reconnaître la pureté de l'alun : « On fait tomber du suc de grenade sur l'alun ; si ce dernier noircit, c'est un signe de sa pureté; dans le

cas contraire, c'est un indice qu'il est falsifié. » D'après cette épreuve, l'alun des anciens semble bien n'avoir été que du sulfate de fer. En effet, le suc de grenade (acide tannique) ne noircit l'alun, qu'autant qu'il contient du fer, ce qui a presque toujours lieu pour l'alun naturel ; l'alun artificiel en est même rarement exempt. Beckmann, qui a écrit une dissertation sur l'alun des anciens, attribue la découverte de ce sel aux peuples de l'Asie ; mais à quelle époque, et comment eût-elle lieu ? c'est ce qu'on ignore complètement.

« On doit, dit Bergman, compter au nombre des plus anciennes fabriques d'alun, celle qui fut établie à Roche, ville de Syrie, connue aujourd'hui sous le nom d'Edesse ; c'est de là que l'on a dit *alun de Roche*, et cette expression a été si mal entendue, que quelques-uns croyent encore à présent qu'elle indique un sel tiré de la roche. Il y eut plusieurs de ces fabriques aux environs de Constantinople, et de la nouvelle Phocée, aujourd'hui Foglia-Nova, près de Smyrne. Plusieurs de ces fabriques étaient tenues à bail par des Italiens, qui, vers le milieu du XVe siècle, transportèrent cet art dans leur patrie avec d'autant plus d'ardeur que l'usage de l'alun devenait plus fréquent, et que pour l'acheter, ils étaient obligés de payer tous les ans des sommes considérables à la nation turque, la plus ennemie des chrétiens.

« Un marchand gênois, Bartholomé Perdix ou Pernix, qui avait été plusieurs fois à Roche, découvrit, le premier, une mine d'alun dans l'île d'Ischia, vers 1459, et y établit une fabrique. Dans le même temps, Jean de Castro, qui avait parcouru les fabriques de Constantinople, ayant vu à la Tolfa les houx qui croissaient sur les côteaux voisins de cette capitale de la Turquie, soupçonna une semblable mine, et la saveur des pierres confirma sa conjecture. Les essais des Gênois réussissaient à Viterte et à la Volaterra ; ainsi, cette fabrication devint bientôt très considérable en Italie, et le pape Pie II n'y contribua pas peu en prohibant l'importation de l'alun d'Orient, et appliquant le produit de celui de l'Italie à la guerre contre les Turcs.

« Cet art ne fut cependant pas resserré dans les bornes de l'Italie : au XVIe siècle on établit à Alcmaron en Espagne, près de Carthagène, une manufacture d'alun qui subsiste encore actuellement.

« En 1544, il y en avait déjà plusieurs en Allemagne ; dans le nombre était celle que l'on voit encore aujourd'hui à Schwemsel en Misnie. Du temps d'Agricola, on fabriquait de l'alun à Commotan en Bohême.

« La première fabrique d'Angleterre fut établie du temps de la reine Elisabeth, à Gisborough, par Thomas Chalomer.

« Cet art passa plus tard en Suède ; des sept fabriques que l'on y voit aujourd'hui, aucune n'existait avant le XVIIe siècle.

« La plus ancienne, celle qui fut bâtie en 1637 à Andrarum, ville de Scanie, a le droit de fabriquer l'alun à vingt-deux chaudières simples, ce qui revient à onze doubles.. ... »

Dans son traité *De Metallicis* publié en 1602, Césalpin décrit ainsi la fabrication de l'alun de Rome. « On fabrique l'alun avec une pierre, qui se rencontre près de Tolfa, sur le territoire de Rome. Cette pierre est blanche et molle, ou rougeâtre et dure ; de là deux espèces d'alun, le blanc et le rougeâtre. Après

avoir calciné cette pierre dans des fourneaux, on l'arrose d'eau pendant plusieurs jours, et on la fait bouillir dans de l'eau. Enfin, ayant séparé les immondices, on concentre les eaux-mères dans des chaudières. C'est ainsi que se forment les cristaux d'alun transparents et anguleux. »

Dès le XVIe siècle, on était parvenu en Allemagne à fabriquer l'alun au moyen des schistes alumineux; ce procédé, utilisé tantôt en France et en Angleterre, ne put fournir qu'un alun un peu ferrugineux et toujours inférieur à l'alun de Rome. jusqu'au commencement de ce siècle; à cette époque, Leblanc parvint à donner à l'alun ordinaire l'aspect et les qualités de l'alun de Rome. Si l'on fait cristalliser à la température ordinaire une dissolution aqueuse d'alun contenant en dissolution un peu d'alun basique, il se forme des cristaux cubiques. C'est pour cette raison que l'alun de Rome, obtenu au moyen de *l'alunite*, a presque toujours la forme cubique. Leblanc constata que, si l'on fait bouillir de l'eau et de l'alumine, on obtient, par l'évaporation de la liqueur filtrée, un magma que l'eau froide dissout en partie. La nouvelle dissolution fournit des cristaux cubiques, par une évaporation spontanée. Il fut ainsi conduit à traiter par l'alumine une dissolution froide d'alun ; elle donna des cristaux cubiques par l'évaporation spontanée. Une petite quantité d'alumine suffit pour produire cet effet ; un grand excès donnerait de l'alun aluminé. Darcet a vu de son côté, que l'alun cubique dissous dans de l'eau au-dessous de 40° ne s'altérait pas et pouvait être reproduit par la cristallisation. Mais si la température de l'eau est plus élevée, l'alun cubique se décompose, il y a précipitation d'alun aluminé, et la liqueur ne donne plus que des cristaux octaédriques. Ces expériences de Leblanc et de Darcet expliquent comment il se fait que les liqueurs provenant du lessivage de l'alunite, dans la fabrication de l'alun de Rome, donnent par évaporation de l'alun octaédrique ou de l'alun cubique. En effet, l'alun de Rome, qui est dissous en présence d'une grande quantité d'alumine, doit être de l'alun cubique. Quand, par l'évaporation, on a porté la liqueur à une température élevée, il y a dépôt d'alun aluminé, et l'alun devient octaédrique. Mais à mesure que la température baisse, l'alun aluminé se redissout, et on obtient de l'alun cubique.

On ignora pendant longtemps la composition de l'alun.

On savait cependant, d'après les travaux des alchimistes, que ce sel contenait de l'acide sulfurique.

Geoffroy et Hellot, en faisant digérer des argiles dans l'acide sulfurique, avaient obtenu des sels se rapprochant de l'alun. Pott, après avoir répété ces expériences, en avait conclu que la terre de l'alun est de nature argileuse, et Macquer, dans son mémoire sur l'argile, avait dit que la terre de l'alun est une argile pure.

En 1754, Margraff observa : 1° que les simples combinaisons de l'alumine, précipitée de l'alun par les alcalis, avec l'acide sulfurique ne formaient jamais que des cristaux sans consistance; 2° que les argiles calcinées, traitées de même, donnaient des cristaux de même nature; 3° que l'addition d'un alcali était indispensable pour former l'alun; 4° que la terre de l'alun est une terre *sui generis*, et non pas de la chaux, comme Stahl et Neumann l'avaient cru.

Enfin, en 1797, Vauquelin prouva que l'alun est un sulfate double d'alumine et de potasse. « J'ai annoncé, dit-il, dans mon mémoire sur la leucite ou grenat blanc, que beaucoup de terres et de pierres naturelles devaient contenir de la potasse à l'état de combinaison ; et je me fondais alors sur l'impossibilité d'obtenir de l'alun solide et cristallisé en octaèdres, de la combinaison immédiate de l'acide sulfurique et de l'alumine purs, quelques précautions que l'on prît pour la débarrasser de l'excès d'acide. sans addition d'alcali.

« On avait reconnu, depuis longtemps, dans les fabriques d'alun, la nécessité de cette addition, surtout pour le traitement des eaux-mères, et l'on pensait que l'usage de la potasse se bornait, dans cette circonstance, à séparer l'excès d'acide qu'on croyait mettre obstacle à la cristallisation de l'alun. Cependant, la remarque faite par Bergman, que la soude ou la chaux, employées au lieu de potasse ou d'ammoniaque, dans le traitement des eaux-mères, ne favorisaient point la cristallisation de l'alun, aurait dû faire changer d'opinion sur la manière d'agir de la potasse et de l'ammoniaque. Ce savant chimiste avait aussi reconnu que plusieurs aluns, décomposés par l'ammoniaque, fournissaient souvent, par l'évaporation de leur eau de dissolution, de véritable sulfate de potasse, dont la base pouvait provenir, suivant lui, soit de la terre argileuse, dans laquelle des végétaux avaient été décomposés, soit des cendres ajoutées exprès, soit enfin d'un mélange fortuit pendant la calcination du minerai ; et il conclut de ces observations que les sulfates de potasse et d'alumine s'unissaient ensemble à l'état d'une espèce de sel triple.

« Quoique Bergman paraisse soupçonner que la potasse est nécessaire à la formation de l'alun, cependant il n'ose l'affirmer, comme il est facile de l'apercevoir par la suite de son discours ; ainsi cette question restait encore indécise. En effet, l'on voit, par un autre passage de sa dissertation, que Bergman retombe dans l'opinion commune, en bornant l'effet des alcalis à la saturation simple de l'excès d'acide contenu, suivant lui et tous les autres auteurs, dans les eaux alumineuses, et en regardant même les nouveaux sels que forment ces substances alcalines, comme des corps étrangers, moins nuisibles, à la vérité, que l'excès d'acide, mais qui cependant ne peuvent être vendus pour de l'alun.

« Si les alcalis n'avaient pour objet, dans le travail des lessives alumineuses, que d'enlever l'excès d'acide qu'on y suppose exister, il est évident que toute autre matière qui absorberait cet acide, pourrait servir au même usage ; mais l'expérience a démontré le contraire, et l'on sait, depuis longtemps, que cette propriété remarquable est réservée exclusivement à la potasse et à l'ammoniaque.

« Pour porter sur cet objet, encore obscur, la lumière de l'expérience, j'ai dissous, dans l'acide sulfurique très pur, de l'alumine également pure ; j'ai fait évaporer la dissolution plusieurs fois de suite, jusqu'à siccité, pour en chasser l'excès d'acide ; j'ai redissous, dans l'eau, le résidu sec et pulvérulent, et j'ai fait réduire la liqueur, à différents degrés de pesanteur, pour tâcher de saisir le point le plus favorable à la cristallisation ; mais, quelques précautions que j'aie prises, je n'ai pu obtenir qu'un magma, formé de lames salines sans consistance ni solidité. La dissolution ci-dessus, qui a constamment refusé de

donner seule de l'alun cristallisé, en a fourni sur le champ par l'addition de quelques gouttes de potasse en liqueur ; et comme j'avais employé des proportions convenables de ces deux substances, le reste de la dissolution a donné, jusqu'à la fin, de l'alun pur sans mélange de sulfate de potasse.

« Dans une autre portion de la même solution de sulfate d'alumine pur, j'ai mis la même quantité de carbonate de soude que celle de potasse que j'avais ajoutée à la première, et il ne s'est formé aucune cristallisation, même à l'aide de l'évaporation.

« La chaux et la baryte n'ont pas produit de meilleurs effets.

« Ces expériences ont commencé à me fortifier dans l'opinion ou j'étais, que ce n'était pas l'excès d'acide qui empêchait la cristallisation de l'alun, comme on l'a cru jusqu'ici, et que la potasse n'avait pas pour simple usage d'enlever cet acide, mais qu'elle y jouait un rôle important ; car, me suis-je dit, s'il en était ainsi, la soude, la chaux, la baryte et toutes les substances qui, par une force plus puissante, pourraient enlever cet acide à l'alun, devraient donner le même résultat. J'ai encore fait cet autre raisonnement, qui me paraissait péremptoire : si les alcalis, la potasse et l'ammoniaque ne font que de s'unir à l'acide surabondant à l'alun, les sulfates de potasse et d'ammoniaque ne doivent occasionner aucun changement dans l'alun acide pur ; mais si les alcalis entrent comme partie constituante de ce sel, et sont nécessaires à son existence, ils doivent produire les mêmes effets que la potasse ou l'ammoniaque pure.

« En conséquence, j'ai mis, dans une troisième portion de la dissolution de sulfate d'alumine, citée plus haut, quelques gouttes de dissolution de sulfate de potasse, et aussitôt il s'est formé de l'alun octaèdre ; le sulfate d'ammoniaque a présenté les mêmes phénomènes.

« Ce résultat appuyait de plus en plus mes premières idées ; cependant il n'en donnait pas encore une démonstration parfaitement à l'abri de toute objection, car il aurait pu arriver que les deux sels que j'ai employés eussent déterminé la cristallisation de l'alun en absorbant simplement l'acide superflu, dont ils sont très avides.

« Pour éclaircir ce fait possible, j'ai mêlé, dans la dissolution de sulfate d'alumine incristallisable, du sulfate acide de potasse, et j'ai obtenu une cristallisation aussi abondante qu'avec le sulfate de potasse neutre.

« Cette dernière expérience ne laisse donc plus de doute sur l'influence et la manière d'agir de la potasse et de l'ammoniaque dans la fabrication de l'alun ; d'ailleurs cette action acquiert plus de force par l'examen des aluns qui ont été formés par les procédés rapportés plus haut, qui y a démontré des quantités notables de sulfate de potasse et d'ammoniaque. »

La même année, Chaptal confirma les résultats énoncés par Vauquelin dans son *Analyse des quatre principales sortes d'alun connues dans le commerce*.

Au commencement de ce siècle, Chaptal créa en France la fabrication du sulfate d'alumine au moyen des argiles et de l'acide sulfurique. Ce sulfate d'alumine, mélangé à des sels de potasse (sulfate et chlorure) fournissait de l'alun de *toutes pièces*. Plus tard, la fabrication des sels ammoniacaux ayant pris une grande extension, on substitua le sulfate d'ammoniaque au sel de potasse dans la fabrication de l'alun.

GLUCINIUM.

La glucine a été découverte par Vauquelin, en 1798, d'abord dans l'*aigue-marine* ou le *béril*, et ensuite dans l'*émeraude*. « Le citoyen Haüy, dit-il dans son Mémoire lu à l'Institut le 26 pluviose an VI, ayant trouvé une conformité parfaite entre la structure, la dureté et la pesanteur du béril et de l'émeraude, m'engagea, il y a quelques mois, à comparer aussi ces deux pierres par les moyens chimiques, pour savoir si elles étaient composées des mêmes principes et dans des proportions semblables.....

« *Exp.* 1. — 100 parties de béril, réduites en poudre fine, ont été fondues avec 300 parties de potasse caustique; la masse refroidie a été délayée dans l'eau, et traitée par l'acide muriatique; la dissolution de la matière a été complète.

« On a fait évaporer à siccité la dissolution muriatique; vers la fin de l'évaporation la liqueur s'est prise en gelée; la matière desséchée a été délayée dans une grande quantité d'eau. Une partie de la matière a été dissoute ; mais il est resté une poudre blanche grenue et transparente. Cette substance, rassemblée sur un filtre, lessivée avec beaucoup d'eau, et séchée au rouge, pesait 69 parties : elle avait toutes les propriétés de la silice.

« *Exp.* 2. — La liqueur, séparée de la silice, a été précipitée par le carbonate de potasse du commerce; le précipité, rassemblé et égoutté, a été traité avec une dissolution de potasse caustique. La plus grande partie de la matière s'est dissoute; il est cependant resté une certaine quantité de terre qui ne l'a pas été. Celle-ci, mise à part et séchée au rouge, avait une couleur brune grisâtre; elle pesait 9 parties. C'est dans ces 9 parties que réside notre terre nouvelle; nous y reviendrons plus bas.

« *Exp.* 3. — La dissolution alcaline de l'expérience précédente a été sursaturée avec l'acide muriatique jusqu'à parfaite dissolution, et celle-ci a été ensuite précipitée par le carbonate de potasse du commerce; le dépôt, lavé et séché au rouge, pesait 21 parties.

« Cette substance me parut alors de l'alumine pure. Nous verrons ce qu'il faut en penser, lorsque nous aurons examiné les propriétés de la nouvelle terre que j'ai annoncée.

« *Exp.* 4. — Les 9 parties de matière (*exp.* 2) restée après l'action de la potasse, et dans lesquelles j'ai annoncé l'existence de la terre nouvelle, ont été dissoutes dans l'acide nitrique, la dissolution évaporée à siccité, et le résidu redissous dans l'eau. La dissolution de cette matière ayant pris une couleur jaune-rougeâtre, qui indiquait la présence du fer, on y a mêlé une dissolution d'hydrosulfure de potasse; il s'y est formé un précipité noir très volumineux; on a chauffé la liqueur pour favoriser la réunion des parties, et on a ensuite décanté la liqueur claire et sans couleur. Le précipité noir ayant été calciné, il est devenu d'un rouge brun; il pesait une partie. Dissous dans l'acide muriatique, et la dissolution évaporée à siccité, a donné un très beau bleu lorsqu'on en a mis un

atome dans une dissolution de prussiate de potasse ; ce qui prouve que c'est de l'oxyde de fer.

« La liqueur de laquelle cet oxyde a été séparé, a été de nouveau soumise à l'évaporation à siccité ; et, quoiqu'elle n'eût pas de couleur auparavant, elle prit cependant vers la fin une couleur rouge, que le résidu conserva. Ce résidu ayant été abandonné pendant 24 heures dans une capsule, il se réduisit en une espèce de bouillie d'une couleur rouge-jaunâtre ; de l'eau froide versée dessus dissolvit toute la masse ; mais la dissolution était rouge et louche ; exposée sur un bain de sable chaud, il s'y forma bientôt des flocons rouges, et la liqueur devint claire comme de l'eau. Ces flocons, séparés avec soin, lavés et séchés, pesaient une demie-partie : c'était encore de l'oxyde de fer. Ce qui, avec la partie obtenue plus haut par l'hydrosulfure de potasse, donne une partie et demie de cette substance.

« *Exp.* 5. — La terre ainsi parfaitement dépouillée d'oxyde de fer, je l'ai séparée de l'acide nitrique par le moyen du carbonate de potasse ordinaire, et j'ai obtenu 12 parties d'une terre blanche, douce sous les doigts, et qui se dissolvait avec effervescence dans les acides.

« L'on voit que cette terre, en se séparant de l'acide nitrique, a absorbé 4 parties $^1/_2$ d'acide carbonique, puisque, sur 9 qui ont été mises en expérience, on en a retiré une et demie d'oxyde de fer, ce qui donne 7,5 pour la terre, lesquelles ont fourni 12 parties de carbonate. »

En analysant l'émeraude, Vauquelin y constata également la présence de la nouvelle terre.

C'est, ainsi que le dit Vauquelin, sur l'invitation de Haüy, qui, trouvant une conformité parfaite dans la structure, la dureté, la pesanteur spécifique du béril et de l'émeraude, ce qui lui avait soupçonné que ces deux minéraux devaient contenir le même principe, qu'il entreprit leur analyse. « C'est donc à la géométrie, écrit avec raison Fourcroy, que l'on doit en quelque sorte la source de cette découverte ; c'est elle qui en fournit la première idée, et l'on peut dire que sans elle la connaissance de cette terre nouvelle n'eût point été acquise de longtemps, puisque, d'après l'analyse de l'émeraude par M. Klaproth, et celle du béril par M. Bindheim, on n'aurait pas cru devoir recommencer ce travail sans les fortes analogies ou même l'identité presque parfaite que le citoyen Haüy avait trouvées par les propriétés géométriques entre ces deux fossiles pierreux.

« La première notion de l'existence et de la nature particulière de la glucine est venue au citoyen Vauquelin d'après la manière dont cette substance se comporte avec les réactifs, sa dissolubilité moins forte dans la potasse que celle de l'alumine, avec laquelle elle avait été confondue par MM. Bindheim et Klaproth, et même par le citoyen Vauquelin lui-même. Voyant qu'une portion de cette alumine extraite du béril présentait des résultats différents de ceux qu'offre ordinairement cette terre dans son traitement, il a examiné cette portion avec beaucoup de soin, et il a reconnu par des expériences nombreuses qu'elle différait véritablement, soit de l'alumine, dont elle se rapproche assez, soit des autres terres, auxquelles elle ressemble beaucoup moins qu'à la précédente. Il n'a

pu lui rester aucun doute sur ces différences, et par conséquent sur son existence particulière, puisque cette terre, traitée par les acides, les alcalis et les sels divers, lui a constamment présenté des caractères distinctifs, et puisqu'il y a trouvé surtout des attractions très différentes de celles des autres terres, spécialement de l'alumine avec laquelle elle s'est trouvée mêlée et confondue dans les analyses faites jusqu'ici sur l'émeraude et le béril, et vraisemblablement même sur d'autres pierres, dans lesquelles il y a lieu de croire qu'elle existe.

« Parmi les propriétés spécifiques et caractéristiques de cette nouvelle terre trouvée par le citoyen Vauquelin, celle qui nous a paru la plus capable de la faire distinguer étant la saveur sucrée qu'elle donne à ses combinaisons avec les acides, nous avons cru, d'après un travail fait par les citoyens Vauquelin, Guyton, Chaptal et moi sur le nom qu'elle pouvait recevoir, devoir adopter le mot *glucine*, tiré des mots grecs γλύκυς, *doux*, γλυκύ, *vin doux*, γλυκαίνειν, *rendre doux*. Cette dénomination nous a paru assez insignifiante pour aider la mémoire, en rappelant une propriété sensiblement différente de celles de toutes les autres terres... »

C'est, ainsi qu'on l'a vu dans le passage cité plus haut du mémoire de Vauquelin, par la propriété de la glucine de ne pas former d'alun avec l'acide sulfurique et la potasse, ainsi que le fait l'alumine, et par celle d'être soluble dans le carbonate d'ammoniaque, tandis que l'alumine ne l'est pas dans ce réactif, que Vauquelin a pu séparer cet oxyde des autres terres avec lesquelles elle est mélangée dans le béril et dans l'émeraude.

Davy, en 1808, chercha, mais sans y réussir, à décomposer la glucine par le courant voltaïque. C'est en 1828 seulement, que Wöhler parvint à isoler le glucinium, en décomposant le chlorure de glucinium par le potassium, c'est-à-dire en opérant de la même manière que pour l'aluminium. « La glucine, dit-il dans son mémoire, qui a servi à mes expériences, avait été retirée par moi-même du béril, et avait été dissoute dans le carbonate d'ammoniaque. Elle a été intimement mêlée avec du charbon et chauffée au rouge dans un courant de chlore sec. C'est H. Rose qui, le premier, a préparé de cette manière le chlorure de glucinium.

« Je l'ai obtenu sublimé en aiguilles blanches éclatantes, dont une partie, en tissu serré, remplissait un tube de verre d'un demi-pouce de diamètre logé dans un tube de porcelaine, et dont l'autre était fondue en une masse solide. Il se volatilise facilement et se liquéfie très vite à l'air. Il se dissout dans l'eau avec un violent dégagement de chaleur.

« Pour décomposer ce chlorure et obtenir le glucinium, on le place par couches dans un creuset de platine avec des morceaux aplatis de potassium. On fixe fortement le couvercle avec un fil, et on chauffe sur la lampe à esprit-de-vin. La réduction s'opère alors en un moment, et avec un si grand développement de chaleur que le creuset devient d'un rouge blanc. On le laisse refroidir complètement, et après avoir ôté le couvercle, on le renverse dans un grand verre d'eau. La masse grise fondue de chlorure de potassium et de glucinium se dissout avec un faible dégagement d'un gaz hydrogène fétide, et le glucinium se sépare en une poudre d'un gris noir qu'on jette sur le filtre, qu'on lave et qu'on dessè-

che. Le glucinium se présente en une poudre d'un gris foncé, qui a entièrement l'apparence d'un métal précipité en parties très divisées. Sous le brunissoir il prend un éclat métallique sombre. Comme à la chaleur violente à laquelle il est réduit, il n'éprouve aucune agglomération, on peut penser qu'il doit être très difficile à fondre. A une température ordinaire, il ne s'oxyde ni dans l'air ni dans l'eau, même lorsqu'elle est bouillante. »

M. Debray, pour préparer ce métal, place dans un tube de verre deux nacelles formées par une pâte de chaux et d'alumine; dans l'une d'elles, il met du chlorure de glucinium, et, dans l'autre, du sodium. Il fait ensuite passer dans le tube un courant d'hydrogène allant du chlorure au sodium, puis il porte le tube au rouge ; la vapeur de chlorure de glucinium est entraînée par l'hydrogène, et arrive sur le sodium fondu. Lorsque l'opération est terminée, on trouve, dans la nacelle qui contenait le sodium, une matière noirâtre, volumineuse, formée de sel marin et de paillettes de glucinium. On fond ce produit sous une couche de sel marin, puis on le lave à l'eau afin de dissoudre le chlorure de sodium. On obtient ainsi le glucinium.

ZIRCONIUM

La zircone a été découverte par Klaproth, en 1789, dans le *Zircon* ou *Jargon* de Ceylan (silicate de zircone), et en 1795 dans *l'hyacinthe* de Ceylan.

Analyse du Jargon par Klaproth. — « J'ai fait rougir, dit Klaproth, 200 grains de jargon, réduits en poudre fine, dans le creuset d'argent pendant deux heures, avec quatre fois leur poids de soude caustique, et j'ai donné assez de chaleur pour que la masse puisse toujours rester en fusion. Etant refroidie, elle était très dure : je ne suis parvenu à la délayer dans l'eau qu'en l'arrosant souvent avec de l'eau bouillante. L'alcali paraissait avoir perdu entièrement sa causticité; car cette dissolution avait le goût d'une faible dissolution de carbonate alcalin. L'ayant sursaturée et digérée avec l'acide muriatique, je n'ai pas observé qu'il se soit déposé de silice ; la partie non dissoute s'est déposée sur le filtre comme un sable fin ; après l'avoir fait sécher et rougir, elle pesa 172 grains.

« *b.* Le résidu, traité de nouveau avec quatre parties de soude caustique, a donné une masse poreuse très compacte, qui, après avoir été digérée avec l'acide muriatique, a laissé un résidu de 148 grains.

« *c.* Je les ai traités encore une fois avec 4 parties de soude caustique, et ensuite avec de l'acide muriatique. Il a resté encore 127 grains.

« *d.* Ce procédé, répété pour la quatrième fois, a laissé 97 grains.

« *e.* N'ayant plus de soude caustique, j'ai préparé de la potasse caustique pure. J'ai mêlé les 97 grains avec six fois leur poids de potasse, et les ai fait rougir aussi fortement que possible pendant plusieurs heures ; mais ce mélange a toujours resté en une fusion épaisse. La masse refroidie ne s'est pas facilement dissoute dans l'eau. L'ayant sursaturée et digérée avec l'acide muriatique, la dissolution totale du jargon s'est opérée cette fois-ci.

« *f*. J'ai réuni toutes les dissolutions : ce mélange formait une liqueur transparente un peu trouble, dans laquelle nageaient de petits flocons légers ; je l'ai saturé avec du carbonate de potasse ; la terre qui s'en est séparée a rendu la liqueur laiteuse. L'ayant jetée sur un filtre, elle s'y est rassemblée comme de la colle d'amidon, et s'est desséchée en grumeaux vitreux d'une couleur blanchâtre, passant au vert grisâtre. La liqueur, ainsi que l'eau de lavage séparée de cette terre, ayant été évaporée, a encore déposé une petite quantité de terre que j'ai rassemblée et ajoutée à la précédente.

« *g*. J'ai traité la moitié de ce précipité, qui contenait les parties constituantes du jargon dans un état privé de leur forte attraction naturelle, avec une once d'acide muriatique. Après l'avoir fait digérer fortement, j'ai obtenu une dissolution jaunâtre qui était trouble ; je l'ai étendue de beaucoup d'eau : la partie insoluble s'est déposée peu à peu. Après avoir décanté la liqueur, j'ai traité le résidu avec une égale quantité d'acide muriatique ; j'ai filtré, et j'ai fait sécher le résidu insoluble.

« *h*. Comme mon but principal était de savoir s'il y avait de la terre calcaire dans cette dissolution, j'ai précipité ce muriate par l'ammoniaque. Il s'est fait un précipité léger qui ressemblait à un mélange transparent. La liqueur qui en fut séparée n'a été troublée ni par le carbonate d'ammoniaque, ni par le carbonate de potasse ; cela prouve qu'il n'y avait point de terre calcaire ; ce qui a encore été constaté par plusieurs autres réactifs.

« *i*. J'ai traité l'autre moitié du précipité *g* avec trois fois son poids d'acide sulfurique, et j'ai distillé à siccité. Ensuite j'ai délayé le résidu dans l'eau, et j'ai séparé la partie non dissoute. La dissolution de ce sulfate, traitée par les réactifs convenables, s'est comportée comme la dissolution précédente faite avec l'acide muriatique.

« *k*. J'ai calciné la terre restée des deux dissolutions *g* et *i* ; elle a pesé 86 grains et demi, et avait l'aspect d'un sable fin ; je l'ai fait rougir dans le creuset d'argent avec 4 parties de carbonate de potasse, jusqu'à ce qu'elle fût entrée en fusion. La masse était encore dure et difficile à dissoudre dans l'eau ; il s'en est séparé une terre lourde, fixe, et pour ainsi dire tenace, qui, étant rassemblée et rougie, a pesé 28 grains et demi.

« *l*. J'ai divisé la liqueur alcaline qui était claire et incolore, en deux parties. J'en ai saturé une partie avec de l'acide muriatique ; il s'en est séparé une terre blanche mucilagineuse, qui était très volumineuse, dont il ne s'est rien dissous dans un excès d'acide. J'ai étendu l'autre moitié d'une grande quantité d'eau ; la liqueur, sursaturée d'acide muriatique, est restée claire et transparente ; cela m'a persuadé que cette terre était de la silice pure, dont la quantité s'élevait à 58 grains, en déduisant les 28 grains et demi de terre qui étaient restés dans l'expérience *k*, des 86 grains et demi de terre fondue avec le carbonate de potasse.

« *m*. J'ai fait bouillir les 28 grains et demi de terre de l'expérience *k*, insoluble dans la potasse, avec une grande quantité d'acide nitro-muriatique. Il est resté un résidu qui, ayant été rougi, a pesé 16 grains.

« *n*. J'ai fait rougir pendant quelques heures ces 16 grains avec six fois leur poids de carbonate de potasse. Ensuite j'ai délayé cette masse dans l'eau, et j'ai

filtré la dissolution ; je l'ai saturée avec l'acide sulfurique, cela ne l'a point troublée ; mais l'ayant fait évaporer à siccité, et ensuite dissoute dans l'eau, il s'est déposé 3 grains de silice.

« *o*. J'ai fait bouillir le résidu de la dissolution *n* avec de l'acide nitro-muriatique. La terre s'est beaucoup gonflée, elle est devenue comme une gelée, et la liqueur a pris une couleur verdâtre. J'ai étendu la dissolution avec de l'eau ; je l'ai filtrée, et l'ai mêlée avec la dissolution nitro-muriatique de l'expérience *m*, et j'y ai ajouté du prussiate de potasse. Le précipité était d'un vert gris ; l'ayant fait rougir, il n'a pesé qu'un demi grain, que l'on peut évaluer à un quart de grain d'oxyde de fer.

« *p*. La partie terreuse, que l'acide nitro-muriatique tenait encore en dissolution, précipitée par le carbonate de potasse, avait une couleur blanche ; elle s'est comportée de même que la terre obtenue des premières dissolutions.

« *q*. Le restant de la terre non décomposé pesait encore 5 grains ; je l'ai considérée comme un reste de jargon non attaqué, mais qui était en trop petite quantité pour être analysé.

« Maintenant j'ai passé à l'examen de la partie terreuse du jargon dissoute dans l'acide.

« *a*. La dissolution du sulfate *i* devait, suivant tous les principes, contenir ou de l'alumine, ou de la magnésie, ou bien un mélange de ces deux terres. Cependant elle n'avait point le goût d'alun ou de sulfate de magnésie, car on ne pouvait la distinguer du goût de l'acide sulfurique, excepté qu'elle était astringente. J'ai essayé à faire cristalliser cette dissolution ; à cet effet, je l'ai fait rapprocher, j'y ai ajouté une suffisante quantité de carbonate de potasse, et j'ai attendu pour voir s'il se formait des cristaux d'alun. En la faisant évaporer, il s'est, à la vérité, déposé une croûte cristalline d'un blanc de lait, qu'on ne peut cependant pas regarder comme de l'alun, mais comme du sulfate de potasse mêlé d'une petite quantité de la terre tenue en dissolution.

« *b*. Pour pouvoir faire encore beaucoup d'essais, j'ai redissous ce dépôt salin dans l'eau ; et pour avoir toute la partie terreuse du jargon, j'ai fait dissoudre, dans de l'acide sulfurique étendu d'eau, la partie de terre précipitée par l'ammoniaque du muriate *g*, ainsi que celle précipitée par le carbonate de potasse dans la dissolution nitro-muriatique *p*, et je les ai réunies à la dissolution précédente.

« *c*. Voulant reconnaître la partie métallique du jargon, je n'ai employé que le prussiate de potasse. Par la première quantité que j'y ai mise, il s'est fait un précipité vert d'olive sale ; mais par une plus grande quantité, le précipité est devenu d'un bleu foncé ; après qu'il se fût déposé, je l'ai lavé et rassemblé : il pesait 3 grains ; mais on ne peut y évaluer le fer qu'au quart, c'est-à-dire à trois quarts de grain.

« *d*. Après cela, j'ai saturé la dissolution sulfurique avec du carbonate de potasse cristallisé ; la terre qui s'est précipitée a rendu la dissolution laiteuse. Je l'ai soumise, encore humide, aux expériences suivantes :

« *e*. Mise dans l'acide sulfurique affaibli, et chauffée légèrement, elle s'est dissoute sans faire effervescence, quoique je l'eusse précipitée par le carbonate

de potasse, ce qui prouve que cette terre n'a aucune affinité avec l'acide carbonique. L'acide sulfurique dissout cette terre très abondamment; j'ai donc continué d'y ajouter de la terre jusqu'à ce que la dernière quantité ait rendu la dissolution trouble, ce qui a disparu en ajoutant un peu d'acide sulfurique; en sorte que la dissolution est redevenue très claire. Après le refroidissement, elle s'est prise en gelée blanche opaque; j'y ai ajouté un peu d'acide sulfurique, et l'ai mise à une douce chaleur; le tout s'est redissous, et ne s'est plus figé en refroidissant. L'ayant laissée à une douce chaleur sans l'agiter, j'ai trouvé, au bout de quelques jours, que la plus grande partie s'était cristallisée en petits groupes formés par des prismes quadrangulaires aplatis, dont les rayons partaient tous d'un centre commun et se terminaient en pointe aigue. Ils n'étaient pas aussi acides, mais ils laissaient, de même que la dissolution, un goût astringent; ils se dissolvaient dans l'eau en perdant leur transparence. Leur dissolution a donné encore quelques grains cristallisés, et ensuite elle s'est épaissie en masse informe.

« *f*. L'acide acéteux, concentré par la gelée, dissout cette terre très facilement, et acquiert le même goût. Cette dissolution se dessèche en un résidu pulvérulent qui reste sec à l'air.

« *g*. J'ai mis une certaine quantité de la terre du jargon, encore humide, dans une dissolution de potasse caustique, et je l'ai fait bouillir. La terre s'est divisée en flocons légers, mais elle n'a pas été dissoute.

« *h*. Toutes ces expériences prouvent que cette terre diffère beaucoup de l'alumine. Le goût de ce sulfate avait déjà fait connaître que ce ne pouvait être de la magnésie; mais le manque total d'affinité de cette terre pour l'acide carbonique l'a encore constaté plus efficacement. Cependant, pour ne rien laisser échapper, j'en ai fait dissoudre une certaine quantité dans l'acide sulfurique; j'ai saturé la dissolution à chaud avec la craie, et, après le refroidissement, j'ai filtré la liqueur; mais ni la saveur ni les réactifs n'ont pu y démontrer la moindre trace de magnésie.

« *i*. Cette terre, essayée au chalumeau avec du phosphate de soude, n'a pas voulu s'y dissoudre; elle est restée intacte dans la perle vitreuse et claire. Fondue dans la petite cuiller d'argent avec le carbonate de soude, elle n'a pas été attaquée; mais dans le verre de borax elle s'est dissoute totalement peu à peu, et la perle qui en a résulté était parfaitement claire et incolore.

« D'après ces connaissances des propriétés de la terre du jargon, je crois pouvoir la considérer comme une nouvelle terre simple particulière, et je lui donne le nom de *circone* (*terra circonia*), jusqu'à ce qu'on l'ait rencontrée dans d'autres pierres, et qu'on y ait découvert des propriétés qui puissent lui procurer une meilleure dénomination. »

Vauquelin, en 1797, retira la zircone des *hyacinthes* d'Expailly, étudia ses propriétés, ainsi que celles de ses principaux sels.

Davy, en 1808, essaya inutilement de décomposer la zircone par le courant voltaïque.

Ce fut Berzélius qui, en 1825, parvint le premier, à isoler le zirconium, en réduisant le fluorure double de zirconium et de potassium. Il opérait dans des

tubes en fer de 1/4 de pouce de diamètre intérieur, et de 1 pouce 1/4 de longueur, dont l'une des extrémités était fermée, et l'autre munie d'un couvercle. Dans ces tubes, il mêlait le fluorure double de zirconium et de potassium avec du potassium, fermait le couvercle, renfermait le tube dans un creuset de platine, et chauffait l'appareil ainsi disposé avec une lampe à esprit-de-vin à double courant d'air. Après le refroidissement, il retirait le tube du creuset, ôtait le couvercle et mettait le tube dans l'eau distillée.

« Il tomba du tube, dit Berzilius, une poudre noire à fur et à mesure que le sel se dissolvait, et en même temps il se dégagea une quantité peu considérable de gaz hydrogène... Le zirconium obtenu de cette manière se dépose assez facilement. Il supporte le lavage à l'eau sans s'oxyder. Lavé et séché, il forme une poussière noire ressemblant à du charbon, laquelle ne se laisse ni comprimer ni se polir comme un métal. »

En 1866, M. Troost a fait connaître d'autres modes de préparation de ce métal, qui le fournissent dans trois états différents : à l'état cristallin, à l'état graphitoïde et à l'état amorphe. On chauffe dans un creuset de charbon de cornue du fluozirconate de potassium avec une fois et demie son poids d'aluminium, à une température voisine de la fusion du fer.

Après refroidissement, l'aluminium en excès est recouvert de lamelles cristallines, serrées comme les feuillets d'un livre. Débarassées de l'aluminium par l'acide chlorhydrique étendu, ces lamelles renferment 1,3 p. 100 d'aluminium et 0,56 de silicium; ce n'est donc pas du zirconium pur.

Franz a obtenu de la même manière des lames métalliques renfermant 1 p. 100 d'aluminium et 0,17 de silicium.

La décomposition du zirconate de soude par le sodium fournit du zirconium graphitoïde.

Le zirconium amorphe s'obtient par l'action du sodium au rouge sur les vapeurs du chlorure de zirconium, ou bien par l'action du sodium ou du magnésium sur le chlorure double de zirconium ou de sodium. L'opération s'effectue dans un creuset.

CHAPITRE V

LES MÉTAUX SPECTROSCOPIQUES

Cœsium. — Rubidium. — Thallium. — Indium. — Gallium.

METAUX SPECTROSCOPIQUES.

Lorsqu'on fait passer à travers un prisme un mince faisceau de rayons solaires, ce faisceau est dévié vers la base du prisme ; si on le reçoit sur un écran blanc, on voit qu'il s'étale en éventail perpendiculairement aux arêtes du prisme, et que son image est colorée des nuances les plus vives se succédant d'une extrémité à l'autre. Les divers rayons colorés qui composent par leur réunion la lumière solaire se séparent, dans cette expérience, suivant le degré de leur réfrangibilité propre. Newton a distingué dans le spectre solaire sept couleurs principales qui sont, en commençant du côté de la base du prisme :

Violet, indigo, bleu, vert, jaune, orangé, rouge.

Si on observe le spectre solaire avec attention, on reconnaît qu'il est strié transversalement d'une multitude de raies très fines, sombres ou complètement noires, qui se comptent par centaines. Ces raies sont réparties irrégulièrement dans toute l'étendue du spectre, mais elles y occupent toujours la même position relative.

Ces raies représentent les rayons de lumière qui ont été absorbés par l'air atmosphérique, et elles correspondent par conséquent à des solutions de continuité dans la série des réfrangibilités successives.

Si on examine le spectre des lumières artificielles, telles que la flamme d'une lampe, d'une bougie, ou d'un bec de Bunsen, on remarque :

1° Que leur spectre est continu, c'est-à-dire qu'on n'y rencontre aucune raie obscure comme dans le spectre solaire ;

2° Que si on interpose dans ces flammes des vapeurs métalliques, on obtient un spectre discontinu formé de raies *brillantes*, présentant la couleur du spectre aux points où elles apparaissent ;

3° Que ces raies brillantes varient en nombre et en position suivant la nature

des métaux interposés, et que par conséquent elles peuvent servir à caractériser la présence de ces métaux ;

4° Que ces raies brillantes peuvent être converties en raies obscures entièrement semblables à celles du spectre solaire, en faisant jaillir devant la flamme qui les a produites une autre flamme à spectre continu d'une intensité plus considérable.

C'est sur ces observations que MM. Kirchhoff et Bunsen ont fondé une méthode d'analyse qualitative d'une sensibilité extrême, à laquelle on a donné le nom d'*analyse spectrale*.

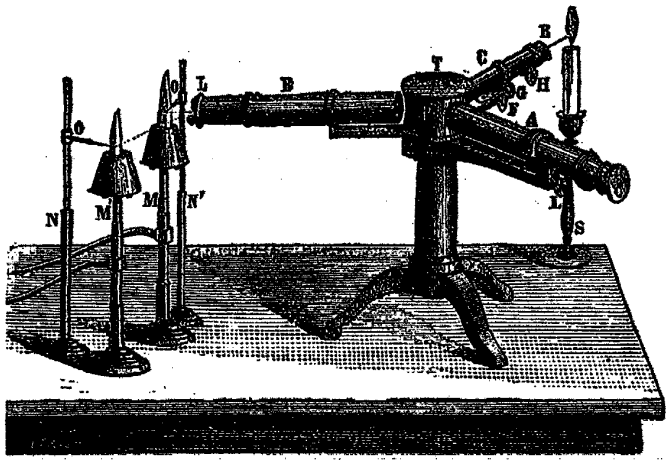


Fig. 62. — Spectroscope.

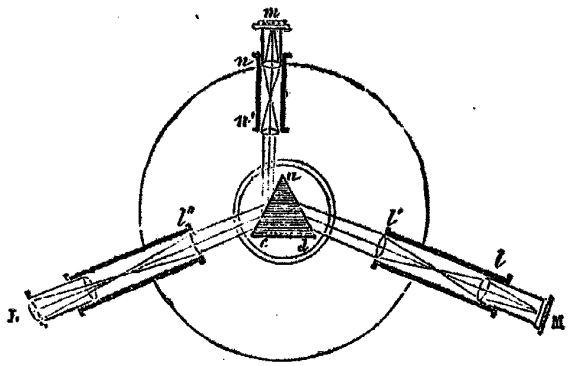


Fig. 63. — Spectroscope (plan).

L'instrument qui sert dans ces opérations se nomme *spectroscope* ; il est composé :

1° d'une mire M. (fig. 63) formée par une plaque de métal partagée par une fente verticale susceptible de s'élargir ou de se retrécir à volonté au moyen d'une vis ; la moitié de cette fente est recouverte par un petit prisme à réflexion totale, ce qui permet de faire entrer à la fois dans la lunette des rayons émanant de deux sources lumineuses différentes. Devant cette mire on place une source lumineuse ;

2° d'un système de lentilles *l l'* destiné à convertir en rayons parallèles les rayons divergents envoyés par la mire ;

3° d'un prisme *abc*, en flint, placé dans une position telle que la déviation soit minimum par rapport aux rayons qui viennent frapper sa surface ;

4° d'une lentille *l''* qui reçoit le faisceau de lumière décomposée et qui donne à son foyer une image du spectre ;

5° d'une loupe L qui permet de mettre au point et d'observer nettement cette image ;

6° d'un micromètre *m* présentant un grand nombre de divisions équidistantes et numérotées ;

7° d'un système de lentilles *n* et *n'* placés de façon à donner une image grossie du micromètre.

Les rayons qui viennent du micromètre sont rendus parallèles par les lentilles *n* et *n'*, puis réfléchis à la surface du prisme sans y subir de décomposition, et enfin renvoyés dans la direction même du tube oculaire. On peut, à l'aide d'un bouton, faire concourir l'image du micromètre au même point exactement que l'image du spectre.

Le prisme *abc* est recouvert d'un tambour noirci intérieurement et percé de trois ouvertures circulaires correspondant aux tubes A, B, C. (fig. 62).

Pour se servir de cet appareil, on éclaire la mire au moyen d'une bougie ou d'une lampe à essence que l'on place devant le tube C, puis on dispose devant le tube B un brûleur Bunsen qui donne un spectre continu d'une intensité lumineuse très faible, mais dont la flamme a une température très élevée. On regarde alors par l'oculaire et on met au point ; on voit distinctement le spectre du bruleur et l'image du micromètre qui divise ce spectre en parties équidistantes et numérotées. On introduit ensuite dans le bruleur un fil de platine trempé dans une solution de chlorure de sodium ; on observe la raie D du sodium et on la fait coïncider avec la 100e division du micromètre, lequel est divisé en 300 parties.

Ceci fait, on introduit dans la flamme le fil de platine qu'on se propose d'employer afin de constater qu'il ne produit aucune raie, puis on le plonge dans la dissolution métallique que l'on veut analyser. L'eau s'évapore, le sel se vaporise ensuite et fait naître dans le spectre les raies caratéristiques de la substance volatilisée. On inscrit alors sur une échelle dessinée sur du papier, dont les divisions correspondent à celles du micromètre, la position des raies observées.

Il faut introduire dans la flamme le corps que l'on veut étudier sous la forme d'un sel volatil, tel que les chlorures par exemple. Si on veut examiner un minéral, il faut commencer par l'attaquer au moyen de l'acide chlorhydrique ou de l'acide fluorhydrique ; on place ensuite la matière sur le fil de platine recourbé en boucle.

Ce ppocédé d'analyse est extrêmement sensible. « Nous avons fait détoner, disent Kirchhoff et Bunsen, 3 milligrammes de chlorate de soude, mélangés avec du sucre de lait, dans l'endroit de la salle le plus éloigné possible de l'appareil, tandis que nous observions le spectre de la flamme non éclairante d'une lampe à gaz ; la pièce dans laquelle s'est faite l'expérience mesure environ 60 mètres cubes.

« Après quelques minutes, la flamme, se colorant en jaune fauve, présenta avec une grande intensité la raie caractéristique du sodium, et cette raie ne s'effaça complètement qu'après dix minutes. D'après la capacité de la salle et le poids du sel employé pour l'expérience, on trouve facilement que l'air de la salle ne contenait en suspension qu'un vingt-millionième de son poids de sodium. En considérant qu'une seconde suffit pour observer très commodément la réaction, et que, pendant ce temps, la flamme emploie 50 centimètres cubes ou 0 gr.,0647 d'air ne contenant qu'un vingt-millionième de milligramme de sel de soude, on peut calculer que l'œil perçoit très distinctement la présence de moins d'un trois-millionième de milligramme de sodium ».

Le spectroscope peut déceler très facilement les métaux suivants :

Sodium, potassium, rubidium, cœsium, lithium, strontium, baryum, calcium, thallium, indium.

L'observation des raies du spectre permet de constater très nettement, d'après M. Grandeau, la présence des quantités suivantes des divers métaux alcalins et alcalino-terreux.

Métal	*Sel employé*	*Poids du sel appréciable à l'œil*
Sodium	Chlorate de soude	0,000.000.3
Lithium	Chlorate de lithine	0,000.009
Calcium	Chlorure de calcium	0,000.01
Cœsium	— de cœsium	0,000.05
Strontium	— de strontium	0,000.06
Rubidium	— de rubidium	0,000.2
Potassium	— de potassium	0,001
Baryum	— de baryum	0,001

Le sodium donne une raie jaune correspondant exactement par sa position avec la raie obscure D du spectre solaire. Le potassium fait naître deux raies principales, l'une rouge, l'autre violette.

Le lithium donne une raie orangée et une raie jaune très faible ; le strontium, quatre raies rouges, une jaune et une bleu ; le baryum, une dizaine de raies et de bandes entre le rouge et le bleu ; le calcium, des bandes orangées et jaunes, ainsi qu'une raie verte.

L'analyse spectrale a fait découvrir les métaux suivants :

Le rubidium, qui produit deux raies rouges et deux raies violettes ;

Le cœsium, qui fait naître deux raies bleues ;

Le thallium, qui donne une seule raie verte très brillante ;

L'indium, qui donne une raie bleue et une raie violette ;

Le gallium, qui produit deux raies violettes :

Enfin quelques métaux nouveaux ont été annoncés, mais cependant leur existence n'est pas encore certaine ; ce sont :

Le décipium et le philippium	indiqués	par M. Delafontaine.
Le mosandrum	—	par M. Smith.
L'itterbium	—	par M. Marignac.
Le scandium	—	par M. Nilson.
L'holmium et le thullium	—	par M. Clève.
Le samarium	—	par M. Lecoq de Boisbaudran.

La méthode spectroscopique s'applique très bien aux métaux alcalins ou terreux, mais lorsqu'on veut l'étendre aux autres métaux peu volatils, tels que le plomb, le cuivre, l'argent, etc., leur spectre est continu par ce que la chaleur du brûleur Bunsen n'est pas suffisante pour les volatiliser. Si on emploie une source calorifique plus considérable pour obtenir leur volatilisation, il se forme un système de raies si compliqué qu'il devient difficile de se servir de ce caractère pour déterminer leur présence. Ainsi le fer fait naître plus de 60 raies disséminées dans toutes les parties du spectre, le nickel en fournit 30, le cobalt, 60, etc.

Cependant certains métaux peuvent encore être caractérisés par quelques-unes des raies qu'ils produisent, tels sont :

L'argent qui donne, entre autres, deux raies vertes très lumineuses ;

Le cuivre qui donne un groupe de bandes rouges et un groupe de raies vertes ;

La zinc, qui produit des bandes bleues.

Si on interpose entre la fente du spectroscope et le brûleur Bunsen dans lequel on volatilise un sel de sodium, une flamme d'alcool salé, on voit immédiatement une raie noire venant prendre la place de la raie jaune caractéristique du sodium. La vapeur incandescente du sodium absorbe donc précisément les rayons qu'elle est capable d'émettre ; elle est pour eux complètement opaque. Ce singulier effet se produit pour tous les autres corps ; les vapeurs incandescentes absorbent donc les rayons qu'elles émettent, c'est-à-dire ceux qui forment les raies brillantes de leur spectre. C'est l'application aux gaz incandescents de la loi de la chaleur rayonnante, à savoir, que le pouvoir émissif est égal au pouvoir rayonnant. Pour démontrer cette loi, on forme le spectre à raies brillantes d'une vapeur incandescente, puis on fait passer à travers cette vapeur les rayons d'une source plus intense, rayons solaires, lumière Drummond, etc. ; et on voit aussitôt des raies sombres venir remplacer les raies brillantes ; on dit alors qu'on a formé le *spectre inverse* ou *renversé* de la vapeur.

Une flamme contenant à la fois les vapeurs d'un grand nombre de métaux fournira donc un spectre strié par une infinité de lignes obscures dues à l'inversion de chacune des raies brillantes, à condition qu'on produise derrière la vapeur lumineuse un spectre continu très intense.

Si on suppose le Soleil constitué par un noyau solide incandescent à spectre continu, entouré par une masse gazeuse (photosphère) renfermant des vapeurs diverses, qui donnerait un spectre sillonné d'une multitude de raies brillantes, la lumière du noyau ne pouvant arriver jusqu'à la terre qu'après avoir traversé

la lumière de la photosphère, celle-ci absorbera certains rayons, et le spectre sera sillonné de raies noires.

Le spectre de la photosphère sera donc renversé, c'est-à-dire que ses raies brillantes paraîtront obscures. Les rayons absorbés étant précisément ceux que ces vapeurs incandescentes peuvent émettre, on a ainsi leur spectre renversé.

M. Kirchhoff a reconnu dans ce spectre les raies caractéristiques de diverses substances avec leur position et leur aspect, et il en a conclu que ces substances existent dans les vapeurs de la photosphère.

On a donc pu effectuer à l'aide du spectroscope l'analyse qualitative de l'enveloppe solaire, et on a reconnu qu'elle contient les corps suivants : hydrogène, sodium, potassium, calcium, baryum, strontium, magnésium, aluminium, fer, cobalt, nickel, manganèse, zinc, plomb, cuivre, titane, cadmium, cérium et uranium.

Kirchhoff et Bunsen ont eu des prédécesseurs qui leur ont frayé la voie, et on peut dire, sans chercher à amoindrir la gloire des deux chimistes allemands, qu'ils n'ont pas inventé de toutes pièces l'analyse spectrale ; des observations importantes avaient déjà été faites avant eux. Cependant il est juste de reconnaître que c'est Bunsen par la découverte du cœsium et du rubidium, Kirchhoff par celle des métaux terrestres dans l'atmosphère solaire qui l'ont constituée et rendue populaire.

Thomas Melwill, en 1752, observa quelques flammes colorées à l'aide du prisme. Il remarqua que le spectre de la flamme de l'alcool salé ne présentait guère qu'une couleur, le jaune, et que le contour des objets éclairés avec cette flamme n'apparaissait pas irisés ; l'alcool chargé de nitre ne jouissait pas de la même propriété, et le vert du spectre qu'il fournissait était beaucoup plus développé.

Ce fut Wollaston qui, en 1802, découvrit les raies du spectre solaire. Il examinait le spectre de la flamme d'une chandelle ; en observant la partie bleue de cette flamme, à travers une fente suivie d'un prisme, il obtint cinq images de la fente, c'est-à-dire un spectre discontinu et composé des bandes des flammes carbonées et de la raie du sodium.

En 1815, Fraünhofer décrivit de nouveau, avec la plus grande précision, les raies noires du spectre. Il choisit les huit principales d'entre elles et les désigna par les huit premières lettres de l'alphabet. Les trois premières sont dans le rouge, A dans l'extrémité la plus sombre, C près de l'orangé ; la raie D occupe la partie la plus éclatante entre l'orangé et le jaune ; E est située entre le jaune et le vert ; F au milieu du vert ; G sépare l'indigo du bleu ; la double raie H est située dans le violet extrême, elle se détache sur un fond peu lumineux et n'est visible que lorsqu'on se place dans une obscurité complète. Entre les raies principales se trouvent toutes les autres, qu'il est plus facile ainsi de retrouver et de désigner.

En 1822, Herschell décrivit brièvement les spectres obtenus en introduisant dans la flamme de l'alcool, et à l'état pulvérulent, du chlorure de strontium, du chlorure de potassium, du chlorure de cuivre, du nitrate de cuivre et de l'acide borique. « Un peu plus tard, dit M. Salet, il insista sur la spécificité des

spectres ; il décrivit les couleurs dues aux sels de soude, de potasse, de chaux, de strontiane de lithine, etc., et remarqua que les chlorures permettent d'obtenir de meilleurs résultats à cause de leur volatilité. Il ajouta que : « dans bien des cas les couleurs ainsi communiquées aux flammes par les diverses bases, fournissent un moyen sûr et commode pour en découvrir de très petites quantités ». Les bases elles-mêmes chauffées violemment dans la flamme de Drummond (chalumeau à alcool alimenté par l'oxygène) lui donnèrent un spectre continu, où il retrouva avec un éclat supérieur les rayons particuliers qui apparaissent dans les flammes colorées par leurs sels, « nul doute par conséquent que ces teintes ne proviennent des molécules de la matière colorante réduite en vapeur et en état de violente ignition ».

A la même époque, Talbot exprimait des idées analogues : La flamme du soufre et du nitre, disait-il, contient un rayon rouge qui me paraît d'une nature remarquable. Il paraît posséder une refrangibilité déterminée et être aussi caractéristique pour les sels de potasse que le rayon jaune pour les sels de soude, bien que son peu d'éclat nécessite pour le découvrir l'emploi du prisme. Si donc cela était, partout où un rayon homogène d'une couleur déterminée apparaît dans une flamme, ce rayon indiquerait la formation ou la présence d'un composé chimique défini... et un simple regard jeté sur le spectre prismatique d'une flamme, nous apprendrait l'existence dans cette flamme de substances qu'on ne pourrait découvrir autrement que par une laborieuse analyse chimique ». Parlant ensuite des spectres de la strontiane et de la lithine, dont les composés colorent les flammes en rouge, il ajoute : « Je n'hésite pas à dire que l'analyse par le prisme permet de distingner les plus minimes portions de ces deux substances l'une de l'autre, avec autant de certitude, sinon plus, qu'aucune méthode connue ».

« L'analyse spectrale était née, dit M. Salet, à qui nous empruntons la plupart de ces renseignements historiques ; on pourrait croire, d'après ces extraits, qu'elle allait prendre un rapide essor ; il n'en est rien, et, par une circonstance singulière, ce fut son extrême délicatesse qui s'opposa à son développement.

« Partout Talbot retrouvait la raie jaune du sodium, et il ne pouvait pas croire que le sodium fût partout ; il la rencontrait dans la flamme du soufre, dans celle de l'alcool étendu ; il suffisait pour la produire de placer du bois, du papier, de l'ivoire dans la flamme du gaz. Le seul principe commun à tous ces corps est l'eau ; c'était sans doute l'eau qui produisait la ligne jaune. Mais comment la coloration de la flamme peut-elle durer si longtemps ? Une particule de chlorure de calcium, placée sur la mèche d'une lampe à alcool, produit des rayons verts et rouges, pendant toute une soirée sans subir de diminution sensible, n'est-ce pas là une simple action de présence ? Ce terme seul annonce que l'on était rejeté dans toutes les incertitudes ».

Charles Weatstone, en 1835, montra que le spectre des étincelles électriques tirées entre les différents métaux sont différents ; qu'ils sont caractéristiques pour chaque métal et qu'ils sont identiques quand on fait éclater l'étincelle dans l'air, dans l'hydrogène, et même dans le vide. L'étincelle électrique est donc due à la volatilisation et non à la combustion de la matière des pôles. « On a donc là, dit

Weatstone, un moyen de caractériser les éléments métalliques plus facile que l'examen chimique, et qui pourra dans la suite être employé utilement ».

En juin 1834, Talbot, en foudroyant de minces feuilles métalliques, obtint des spectres très brillants. Il parle de ceux de l'or, du cuivre, et décrit celui du zinc « composé d'une belle ligne rouge, de trois raies bleues et de beaucoup d'autres de diverses couleurs ».

William Allen Miller fit brûler, en 1845, de l'alcool contenant en dissolution des sels alcalins et alcalino-terreux. Il décrivit et dessina les spectres obtenus.

M. Swan, en 1855, attribua la raie jaune au sodium et expliqua sa présence dans les corps les plus divers par la grande délicatesse de la méthode spectrale et l'immense diffusion des sels de soude. Il essaya, par des essais synthétiques et à l'aide de solutions graduellement étendues, d'en déterminer la limite, et prouva que $\frac{1}{1.000.000}$ de grain de sel marin suffit pour colorer la flamme du brûleur de Bunsen et donner la raie jaune d'une façon certaine.

Foucault s'occupa également des spectres que fournissent les métaux quand on les volatilise dans l'air, et les décrivit brièvement à la Société philomatique et dans le journal l'*Institut*.

En 1859, Robiquet photographia les raies métalliques fournies par l'arc électrique, mais il mourut avant d'achever ce travail.

Masson a dessiné les spectres fournis par différents métaux : fer, étain, antimoine, bismuth, cuivre, plomb, cadmium.

Un physicien suédois, Amgstöm, reprit ces expériences et fit voir que les spectres décrits par Masson étaient une superposition de ceux des métaux et des gaz en présence. Dans son mémoire, on trouve dessinés et décrits les spectres du plomb, de l'étain, du zinc, du cadmium, du bismuth, du cuivre, du fer, du mercure, de l'argent, de l'or, du platine, de l'antimoine, de l'arsenic, du sulfure de fer, de l'azote, de l'oxygène, de l'hydrogène et de l'acide carbonique.

Enfin, en 1859, un savant hollandais, M. Van der Willigen, fit voir que les étincelles de la bobine de Ruhmkorff, éclatant entre les pôles de platine mouillés de diverses solutions salines, donnent des spectres caractéristiques de ces solutions.

« Tel était l'état de la science, dit M. Salet, lorsque MM. Bunsen et Kirchhoff, professeurs à l'Université de Heidelberg, firent paraître le résumé de leurs premières recherches sur *l'analyse chimique fondée sur l'observation du spectre*, (1861). Se plaçant dans des conditions expérimentales de la plus grande simplicité, les auteurs étudièrent la coloration de la flamme du brûleur de Bunsen, lorsqu'on y introduit, à l'aide d'un fil de platine de la grosseur d'un crin et recoubée en boucle, une petite quantité des divers chlorures alcalins et alcalino-terreux. Dans ce premier travail, la merveilleuse délicatesse de la méthode est démontrée d'une façon convaincante, sa future fécondité est annoncée, et le cœsium entrevu. Enfin d'après l'observation du renversement des raies lumineuses, comme d'après la loi de la proportionnalité des pouvoirs absorbant et émissif pour chaque radiation, loi formulée par Kirchhoff peu de temps avant, la composition chimique de l'atmosphère solaire est dévoilée ».

Un an après, les deux chimistes allemands publièrent un second mémoire, dans lequel se trouve l'histoire du rubidium et du cœsium.

CŒSIUM ET RUBIDIUM

Le cœsium et le rubidium ont été découverts, en 1861, par Bunsen et Kirchhoff. « Nous avons fait voir dans notre premier mémoire, disent ces deux chimistes, que les raies brillantes des spectres produits par les vapeurs incandescentes des différents composés métalliques peuvent être utilisés comme les réactifs chimiques les plus sûrs et les plus délicats. La méthode d'analyse fondée sur l'observation de ces raies s'applique surtout à la recherche de certains corps qui ne se rencontrent qu'en très petites quantités, ou que leurs réactions permettent de confondre aisément les uns avec les autres. Cette méthode est d'un secours précieux pour la recherche et la séparation de ces corps, et surpasse de beaucoup en précision et en sensibilité les procédés les plus délicats que la chimie ait eus jusqu'à ce jour à sa disposition.

« Nous avions la conviction que cette méthode, qui recule d'une façon si extraordinaire les limites de l'analyse chimique, pourrait amener à découvrir de nouveaux éléments qui avaient échappé jusqu'ici aux chimistes, soit à cause de leur extrême dissémination, ou bien de leurs analogies avec les substances connues, soit enfin en raison de l'imperfection de nos moyens d'investigation qui ne permettait pas de trouver entre eux des réactions caractéristiques. Dès le premier pas fait dans cette voie, nous avons vu se réaliser cette prévision ; en effet, nous avons reconnu bientôt, outre le potassium, le sodium et le lithium, l'existence de deux autres métaux alcalins, bien que les sels de ces nouveaux éléments donnent lieu aux mêmes précipités que les sels de potassium et qu'on ne les rencontre qu'en très petite quantité. En effet, pour obtenir un poids de matière s'élevant à quelques grammes seulement et nécessaire à nos expériences, il nous a fallu opérer sur 44.200 kilogr. d'eau-mère de l'eau minérale de Dürkheim et sur 150 kil. de lépidolithe.

« Si l'on porte dans la flamme de l'appareil spectral une goutte de l'eau-mère provenant de l'eau minérale de Dürkheim, on reconnaît seulement les raies caractéristiques du sodium, du potassium, du lithium, du calcium et du strontium. Si alors, après avoir précipité par les procédés connus la chaux, la strontiane et la magnésie, l'on reprend par l'alcool le résidu préalablement traité par l'acide nitrique pour fixer les bases, on obtient, après s'être débarrassé de la lithine au moyen du carbonate d'ammoniaque, une eau-mère qui dans l'appareil spectral donne les raies du sodium, du potassium, du lithium, et de plus deux raies bleues remarquables, très rapprochées l'une de l'autre, et dont l'une coïncide presque avec la raie $Sr\ \delta$. Or il n'est pas de corps simple connu qui dans cette partie du spectre donne deux semblables raies ; on pouvait donc conclure à l'existence certaine d'un corps simple inconnu jusqu'à ce jour, et appartenant au groupe des métaux alcalins.

« Nous proposons de donner au nouveau métal le nom de *Cæsium* (symbole *Cs*), de *cæsius* qui, chez les anciens servait à désigner le bleu de la partie supérieure du firmament. Ce nom nous paraît justifié par la facilité avec laquelle

on peut constater, par la belle couleur bleue des vapeurs incandescentes de ce nouveau corps simple, la présence de quelques millièmes de milligramme de cet élément mélangé à de la soude, à de la lithine et à de la strontiane.

« Si l'on traite la lépidolithe de Saxe par une des méthodes connues, qui permette d'obtenir en dissolution les alcalis séparés des autres éléments, et que l'on verse dans le liquide du bichlorure de platine, on obtient un abondant précipité qui, essayé dans l'appareil spectral, laisse voir seulement les raies du potassium. Si on lave, à plusieurs reprises, ce précipité avec de l'eau bouillante, et qu'on l'essaye de temps en temps dans l'appareil, on remarque deux nouvelles raies d'un magnifique violet, situées entre la raie $Sr\delta$ du strontium et la raie $K\beta$ du potassium. Au fur et à mesure des lavages, ces raies s'accusent de plus en plus sur le fond du spectre continu du potassium qui va en s'éteignant. Bientôt même on voit apparaître un certain nombre de raies nouvelles dans le rouge, le jaune et le vert. Aucune de ces raies n'appartient aux spectres des corps simples découverts jusqu'ici. Parmi elles, il faut particulièrement citer deux raies rouges remarquables situées au-delà même de la raie brillante A de Fraünhofer, ou, si l'on veut, de la raie brillante $K\alpha$ qui lui correspond, raie qui est placée à l'extrémité de la partie rouge du spectre solaire. La magnifique couleur rouge foncé de ces raies du nouveau métal alcalin nous a engagés à donner à ce corps simple le nom de *rubidium* et le symbole *Rb*, de *rubidus* qui, chez les anciens, servait à désigner le rouge le plus foncé ».

Après avoir ainsi constaté l'existence de ces deux nouveaux éléments, Bunsen et Kirchhoff, en opérant sur des quantités considérables d'eau-mère de Dürkheim (44.200 kil.) et de lépidolithe de Saxe (150 kil.) préparèrent les principaux composés de ces deux métaux par les moyens indiqués dans tous les *Traités de chimie*; aussi ne les décrirons-nous pas.

THALLIUM.

L'existence du thallium a été constatée, en 1861, par M. Crookes, en examinant au spectroscope des dépôts séléniferes et tellurifères provenant de fabriques d'acide sulfurique : une raie verte qui n'appartenait à aucune des substances connues apparut au savant anglais. En 1862, M. Lamy, professeur à la Faculté des sciences de Lille, remarqua la même raie dans l'examen des boues provenant des chambres de plomb d'une usine fabricant l'acide sulfurique avec des pyrites belges ; il parvint à en isoler le thallium et fit connaître ses propriétés.

« Au mois de mars de l'année 1861, dit M. Lamy, un chimiste anglais, M. W. Crookes, annonça, dans le *Chemical News*, qu'un dépôt sélénifère du Hartz soumis à l'analyse spectrale, lui avait présenté une ligne verte caractéristique, révélant l'existence d'un nouveau corps élémentaire, que les réactions chimiques tendaient à faire considérer comme un métalloïde appartenant probablement au groupe du soufre. Dans une seconde note publiée en mai de la même année, M. Crookes proposait pour l'élément nouveau le nom de *thallium*, du mot grec θαλλος; ou du latin *thallus*, fréquemment employé pour exprimer la riche teinte verte

d'une végétation jeune et vigoureuse. Il l'avait rencontré en grande quantité dans un échantillon de soufre de Lipari, et il indiquait le procédé par lequel il croyait avoir séparé ce nouveau métalloïde des corps étrangers auxquels il était associé. Le procédé consiste à obtenir finalement une dissolution alcaline de l'élément, et à la précipiter par l'hydrogène sulfuré. Ce précipité, que l'auteur anglais regardait, non sans quelques doutes, comme le thallium lui-même, sans mélange d'aucun autre corps, et réduit de l'oxyde par l'ydrogène sulfuré, n'était pas en réalité du thallium.

« Dans le courant d'avril de cette année, sans connaître les travaux de M. Crookes, dont les *Comptes rendus de l'Académie des Sciences* et les *Annales de Chimie et de Physique* n'avaient pas fait mention, sans doute à cause de l'incertitude qui régnait encore sur les résultats annoncés, j'ai découvert la même raie verte dans les dépôts des chambres de plomb de l'usine de M. Kuhlmann, à Loos, où l'on fabrique l'acide sulfurique par la combustion des pyrites belges. Mais plus heureux que le chimiste anglais, j'ai pu extraire de ces dépôts le nouvel élément, l'isoler à l'état de pureté et le caractériser complètement par ses propriétés, comme par ses combinaisons les plus essentielles. »

Dans sa *Leçon sur le Thallium* faite à la Société chimique de Paris, en 1863, M. Lamy indique le procédé qu'il a suivi pour extraire ce métal :

« Brûlée dans des fosses appropriées, la pyrite donne naissance, entre autres produits, à du gaz sulfureux, des acides arsénieux, sélénieux et de l'oxyde de thallium, qui sont entraînés jusque dans la première chambre de plomb avec des poussières ferrugineuses. Dans cette première chambre, surtout si elle n'a d'autre communication avec les suivantes que le conduit du gaz, se dépose et s'accumule l'oxyde, et par suite, le sulfate d'oxyde de thallium, avec des sulfates de plomb, de fer, et les autres corps étrangers provenant de la pyrite.

« C'est de ces dépôts de la première chambre que j'ai extrait le thallium.

« Que l'on fasse chauffer les dépôts, à peu près secs, avec leur volume environ d'eau régale jusqu'à la disparition presque complète d'acide, puis qu'on reprenne la masse par deux fois son poids d'eau bouillante, et l'on verra se former pendant le refroidissement de la liqueur d'abondants cristaux pailletés jaunes, lesquels, purifiés par plusieurs cristallisations successives, donnent un magnifique composé de sesquichlorure de thallium.

« Ce chlorure, soumis à l'action décomposante d'un courant électrique, de quatre ou cinq éléments Bunsen, par exemple, laisse apparaître au pôle négatif le thallium pur. Voilà l'expérience par laquelle nous avons, pour la première fois, isolé le nouveau métal. »

C'est donc incontestablement M. Lamy qui le premier obtint le thallium.

« Personne ne conteste, dit Dumas dans son rapport à l'Académie, que M. Crookes n'ait vu le premier, dès le 30 mars 1861, la raie verte caractéristique du thallium dans les résidus de certains séléniums, qu'il ne l'ait retrouvée dans les produits d'un échantillon de soufre de Lipari, et dans ceux d'une pyrite d'Espagne, enfin, qu'il n'ait signalé et nommé le thallium comme un corps simple nouveau. Personne ne pourrait contester, d'autre part, que M. Lamy, de son côté, ait le premier isolé le thallium et établi par suite qu'il est, non point un

métalloïde analogue au sélénium ou au tellure, comme le pensait M. Crookes, qui ne l'avait pas obtenu libre et pur, mais bien un vrai métal. Car M. Lamy annonçait sa découverte dès le 16 mai 1862 à la Société impériale de Lille, et mettait dès le 10 juin, sous les yeux des membres du Jury de chimie, à Londres, un beau lingot de thallium, en présence de M. Crookes lui-même. Ce dernier aurait dû, suivant l'usage, s'il avait des droits à conserver, conduire sur-le-champ les membres du Jury dans son laboratoire, et leur livrer ses notes et ses produits, au lieu d'écouter, sans faire aucune réserve, la communication de M. Lamy, et de déposer, huit jours après, à la Société Royale de Londres, une note indiquant qu'il aurait eu connaissance depuis longtemps de la nature métallique du thallium et des propriétés essentielles de ce nouveau corps simple. »

M. Lamy, dans une note de son Mémoire, raconte ainsi son voyage en Angleterre, et ce que fit M. Crookes après son départ.

« M. Crookes ayant essayé, par des publications postérieures aux miennes, de s'attribuer la priorité de la découverte du métal *thallium*, m'oblige à rapporter ici des faits que j'aurais voulu passer sous silence.

« C'est dans la séance du 16 mai 1862, comme en fait foi le procès-verbal de cette séance, procès-verbal authentique et incontestable, que j'ai, pour la première fois, montré le thallium métallique et donné une description de ses propriétés les plus essentielles à la Société impériale des sciences, de l'agriculture et des arts de Lille.

« Le 6 juin, dans l'intention de m'assurer par moi-même de ce qu'avait obtenu M. Crookes, dont le thallium, me disait-on, figurait à l'Exposition, et avant d'annoncer à l'Institut de France une découverte dont je n'étais plus matériellement sûr, je partis pour Londres emportant un lingot de mon métal du poids de 12 gr. environ. Après l'avoir montré à MM. Hofmann et Balard, j'eus l'honneur de le présenter, par leur encourageant intermédiaire, d'abord à la deuxième classe du Jury international de l'Exposition, ensuite à la plupart des notabilités scientifiques de l'Europe, réunies, soit chez M. Hofmann, soit au grand banquet donné à Greenwich par la Société chimique de Londres. Ce lingot excita le plus vif intérêt de curiosité, et me valut de la part de tous ces savants éminents un accueil de bienveillance dont je leur suis profondément reconnaissant. La vérité est qu'à ce moment personne n'avait vu de thallium autre que quelques centigrammes d'une poudre noire exposée sous ce nom par M. Crookes, mais qui en réalité n'était pas du thallium. La vérité encore, c'est que tout le monde ignorait que ce fût un métal ; je dirai même que de grands chimistes ne croyaient pas à son existence comme élément. Pressé de questions sur ses propriétés, sa nature, sa préparation, je ne fis aucun mystère de mes recherches, devant M. Crookes qui m'écouta sans protestation, comme en présence de tous les autres savants qui m'interrogèrent. Je déclarai d'ailleurs, à M. Crookes en particulier, qu'aussitôt après mon retour à Lille, j'allais publier le résultat de ces recherches à l'Académie des sciences de Paris.

« Or, à peine eus-je quitté l'Angleterre, que M. Crookes s'empressa, le 16 juin, de communiquer à la Société Royale de Londres une note sous ce titre : *Recherches préliminaires sur le thallium*, dans lesquelles il annonçait, pour la pre-

mière fois, que le thallium était un métal, et donnait à peu près l'ensemble des propriétés physiques que je lui avais indiquées.

« Ensuite, le 21, il insérait dans le journal qu'il publie, *the Chemical News*, une lettre d'un de ses amis qui déclarait avoir vu chez lui, dès le mois de janvier 1862, du thallium noir, présentant une surface brillante quand on le grattait avec un canif. Comme je n'ai eu l'honneur de lire mon mémoire à l'Académie des sciences de Paris que dans sa séance du 23, il en résultait que M. Grookes aurait eu la priorité de publication de la découverte du *métal* thallium, si je n'avais eu soin, dès le 6 mai précédent, d'annoncer cette découverte, et de montrer le métal lui-même à la Société impériale des sciences de Lille.

« Voilà des faits exacts ; je laisse à chacun le soin de leur interprétation ».

INDIUM.

MM. Reich et Richter, en examinant au spectroscope des produits retirés de la blende de Freiberg, y constatèrent, en 1863, la présence d'un nouvel élément caractérisé par deux raies brillantes, dont l'une est dans l'indigo ; ils donnèrent, pour cette raison, au nouveau métal le nom d'*indium* pour rappeler sa propriété spectrale. C'est avec le précipité ammoniacal obtenu avec la solution chlorhydrique de la blende grillée qu'ils observèrent ces deux nouvelles raies, élevant ainsi à quatre le nombre des éléments découverts en quelques années par la méthode de Kirchhoff et Bunsen. Ils ne tardèrent pas à isoler le nouveau métal : voici la marche qu'ils ont suivie. La blende grillée, ou le zinc qui en provient, est dissoute dans de l'acide chlorhydrique, et le chlorure de zinc soumis à la distillation ; on fait digérer ce chlorure avec un peu d'eau pour en dissoudre une partie ; le résidu acide est dissous dans l'eau, et la solution est additionnée d'acide azotique, puis saturée d'ammoniaque : le précipité ainsi obtenu, redissous dans l'acide acétique et traité par l'hydrogène sulfuré, donne du sulfure d'indium pur.

GALLIUM

Le gallium a été découvert, en 1875, par M. Lecoq de Boisbaudran.

« La découverte du gallium, dit M. Frémy, a produit une grande sensation dans le monde savant, parce qu'elle est due à une conception théorique, qui a été le point de départ des longs travaux de M. Lecoq de Boisbaudran sur les différents spectres, et qui, après quinze années de recherches, l'a conduit au succès.

« Le principe de M. de Boisbaudran est le suivant :

« Dans les spectres émis par la vapeur incandescente des divers métaux d'une même famille, on remarque que les raies se répètent suivant une même disposition générale, quoique avec une certaine variation, mais qui est régulière. Or,

pour que cette loi se vérifie dans la famille de l'aluminium, un terme faisait défaut : il devait exister un corps simple dont l'équivalent serait intermédiaire entre l'indium et l'aluminium : M. Lecoq de Boisbaudran a cherché ce corps et l'a trouvé dans la blende de Pierrefitte : c'est le gallium !

« Il serait bien difficile de citer, parmi les travaux modernes, une découverte plus intéressante que celle qui est due à M. Lecoq de Boisbaudran ».

Voici comment M. Lecoq de Boisbaudran raconte sa découverte :

« Depuis que je m'occupe de chimie, mon attention s'est toujours portée sur la question philosophique de la classification des éléments. Des rapports intéressants, déjà signalés par plusieurs savants (en particulier par M. Dumas) entre les poids atomiques de certains corps simples et leurs propriétés, avaient engagé les chimistes à grouper ces corps dans une même famille naturelle.

« Je m'attachai à découvrir de nouveaux rapprochements, soit par la comparaison des poids atomiques des éléments, soit par celle de leurs qualités : telles, par exemple, que l'émission à haute température de rayons lumineux de longueurs d'onde déterminées. Je parvins ainsi à des réactions encore inconnues, et j'en tirai quelques déductions qui me parurent assez curieuses.

« Ces idées furent en partie consignées dans des paquets cachetés, déposés au secrétariat de l'Institut, et j'eus l'honneur de les exposer un peu plus en détail devant quelques chimistes, principalement dans des conversations avec M. Dumas et avec M. Friedel.

« Parmi les conclusions que l'on pouvait tirer de mes essais de classifications chimiques, se trouvait la probabilité de l'existence d'éléments inconnus venant remplir les places laissées vides dans les séries naturelles.

« Il est clair que la position ainsi occupée dans une famille chimique par un corps hypothétique indique approximativement les propriétés de ce corps.

« Cependant les spéculations de ce genre sont toujours entachées d'une certaine indécision. Aussi, malgré l'importance que je ne pouvais m'empêcher d'attribuer aux hypothèses nées de mon imagination, je n'ai pas cru devoir les publier sans les avoir soumises au contrôle de l'expérience et sans avoir tenté des efforts sérieux pour leur faire produire des résultats positifs, qui les confirment en même temps qu'ils permettent de les développer en rectifiant et en fixant les idées.

« La perfection actuelle de l'analyse chimique et le soin avec lequel ont été examinés presque tous les minéraux connus, ne donnent guère l'espérance de trouver de nouveaux éléments, comme cela pouvait se faire autrefois, dans les matières dont ils formeraient une partie constituante essentielle ; il faut s'attendre à ne les rencontrer qu'à l'état de faibles traces disséminées au milieu de masses considérables de substances étrangères.

« L'incertitude qui règne inévitablement sur les réactions chimiques *exactes* d'un corps hypothétique, défini par sa seule disposition dans une série naturelle, rend assez problématique un succès uniquement fondé sur l'application directe de ces réactions *calculées d'avance ;* car la moindre erreur dans la prévision de l'une d'elles peut rejeter le corps cherché hors de la place analytique que lui assigne la théorie.

« La difficulté me parut très grande. Pour y obvier, j'imaginai une marche particulière de l'analyse minérale, telle qu'une erreur portant, soit sur les propriétés des corps cherchés, soit même sur celles des éléments connus, n'empêcherait pas la réussite finale.

« Par son extrême sensibilité, l'analyse spectrale est d'un grand secours dans cet ordre de travaux ; mais elle ne constitue cependant pas une partie essentielle et indispensable de ma méthode de recherche ; seulement, c'est un merveilleux outil dont il faut utiliser la puissance, et au perfectionnement duquel j'ai d'ailleurs consacré de longues années. Je crois que l'examen spectral des quantités si faibles de liquides dans lesquelles j'ai constaté, pour la première fois, l'existence du gallium eût été inabordable avant la modification que j'ai fait subir aux appareils destinés à produire les spectres électriques.....

« Ma première tentative de recherche de nouveaux corps simples remonte maintenant à une quinzaine d'années. A cette époque je ne possédais pas de laboratoire et je ne disposais que d'instruments tout à fait insuffisants. Cet essai, qui avait porté sur une quantité considérable de matière, dut être abandonné avant son achèvement ; la plupart des produits qui en provenaient furent perdus. En 1863, je fis construire mon laboratoire actuel et je m'outillai un peu mieux. Je renouvelai mes tentatives et je fis plusieurs séries de recherches, mais sans aucun succès. Evidemment j'avais alors employé trop peu de matière. Ces expériences ne furent cependant pas entièrement inutiles, car elles me donnèrent l'occasion de compléter et de perfectionner un peu la méthode, à laquelle je continue de travailler dans l'espoir de la publier un jour.

« Enfin je me décidai à opérer plus en grand, ainsi que je l'avais fait à l'origine de mes recherches, et, en février 1874, je commençai le traitement de 52 kilog. de blende de Pierrefitte, apportée dans ce but en automne 1868.

« Le 27 août 1875, entre trois et quatre heures du soir, j'ai aperçu les premiers indices de l'existence d'un nouvel élément, que j'ai nommé « gallium » en l'honneur de la France (*Gallia*).

« Guidé par certaines considérations, j'anticipai un peu, je dois l'avouer, sur la marche rigoureuse de mon analyse méthodique ; je prélevai donc, le 27 août, une partie d'un dépôt blanc qui commençait à se former dans l'un de mes produits, au contact des lames de zinc. Ce dépôt fut dissous dans l'acide chlorhydrique, et la solution précipitée par l'ammoniaque en excès ; on filtra, on évapora et on détruisit les sels ammoniacaux par ébullition avec l'eau régale. Le liquide ainsi obtenu, soumis à l'action de l'étincelle, laissa voir au spectroscope, en outre de nombreuses raies connues, le trace très faible d'une raie violette située vers 417,0 sur l'échelle des longueurs d'onde.

« Cette raie n'existant dans aucun de mes dessins de spectres, je ne doutai point avoir affaire à un élément nouveau, et je m'appliquai sur l'heure à augmenter ma provision de matière précieuse.

« J'estime que la quantité de gallium contenue dans la petite goutte de liquide examinée lors de ma première observation ne dépassait pas $^1/_{100}$ de milligramme.

« Toute la portion du précipité blanc qui était déjà formé fut donc immédia-

tement dissoute dans l'acide chlorhydrique et traitée comme il vient d'être dit. La liqueur acide résultante fut saturée d'hydrogène sulfuré, filtrée, enfin soumise de nouveau à l'action du gaz sulfhydrique, après lui avoir ajouté un excès d'acétate acide d'ammoniaque. Il se sépara un sulfure de zinc, lequel, repris par l'acide chlorhydrique, donna nettement au spectroscope la raie 417,0 et une autre raie violette plus faible, située vers 403,1 sur l'échelle des longueurs d'ondes. Les observations ultérieures prouvèrent que cette raie 403,1 appartient aussi au gallium.

« Grâce à ces premiers essais, j'avais donc acquis, dès la nuit du 27 au 28 août, la certitude de l'existence d'un nouveau corps; mais je n'en avais encore entre les mains qu'une fort petite quantité, estimée à $^1/_{10}$ de milligramme environ et mélangée à beaucoup d'impuretés; je m'en servis de mon mieux pour étudier quelques réactions fondamentales, que je décrivis dans un paquet cacheté adressé à l'Académie des sciences le 29 août (ouvert le 20 septembre 1875).

« Peu de jours après, la solution chlorhydrique du sulfure de zinc gallifère fut mise en digestion avec du carbonate de baryte; on lava et on attaqua le dépôt par un mélange d'acides chlorhydrique et sulfurique. Le sel extrait par cette opération montra, outre le spectre du zinc, les raies 417,0 et 403,1 bien marquées.

« Pendant cet examen préliminaire des composés du gallium, mon analyse générale était activement poussée. Au bout de trois semaines, je parvins a réunir environ 2 à 3 miligrammes de chlorure de gallium encore mêlé de chlore de zinc.

« Je me rendis alors à Paris, où, dans la dernière semaine de septembre 1875, j'eus le bonheur d'exécuter, dans le laboratoire de M. Wurtz, devant la Section de chimie de l'Institut, une suite d'expériences destinées à montrer l'individualité du gallium.

« Il est à remarquer que, si je n'avais pas anticipé, ainsi qu'il est dit plus haut, sur la marche régulière de mon analyse méthodique, j'aurais trouvé le gallium, quelques semaines plus tard sans doute, mais dans des conditions telles que son existence n'eût pas échappé à l'observateur le moins habitué au maniement de l'analyse spectrale.

« En effet, sauf le prélèvement d'une partie du précipité blanc formé par le zinc dans l'un de mes produits, l'exécution du plan *tracé d'avance* fut rigoureusement poursuivie, comme si j'avais ignoré la présence du nouvel élément. Je parvins ainsi à plusieurs gouttes d'une solution donnant au spectroscope les deux raies du gallium, non plus à l'état de traces à peine discernables, mais extrêmement éclatantes et de beaucoup plus brillantes qu'aucune des autres raies métalliques présentes.

« Etant donnés les dessins exacts des spectres fournis par tous les éléments connus, on voit que le gallium aurait été découvert à coup sûr par la seule application de la méthode analytique que j'ai suivie et en l'absence de toute idée préconçue.

« Arrivé à ce point, la première nécessité qui s'imposait était d'augmenter la

quantité de matière disponible pour l'étude. Il n'était pas probable que la blende de Pierrefitte fût précisément le minerai le plus avantageux pour l'extraction du gallium ; j'essayai donc un assez grand nombre de blendes et de produits d'usines à zinc. Je ne réussis néanmoins à trouver que deux matières un peu plus riches que la blende de Pierrefitte : ce sont la blende jaune transparente des Asturies et la blende noir brun de Bensberg. Toutes les autres substances examinées sont beaucoup plus pauvres.

« Grâce à l'obligeance des sociétés de la Vieille Montagne, de la Nouvelle Montagne et de Corphalie, de mon savant ami M. Friedel, enfin et surtout de M. Malgor, l'ingénieur qui dirige l'exploitation de Pierrefitte pour la société l'*Asturienne*, je rassemblai une quantité considérable de minerais qui furent traités, non plus par mon procédé général de recherche, mais directement pour gallium.

« Je dois une reconnaissance, que je suis heureux de témoigner ici, à M. Wurtz, l'illustre professeur de l'École de Médecine, pour la libéralité avec laquelle il m'a ouvert son laboratoire pendant mon séjour à Paris et pour le soin qu'il a pris de me mettre en agréables relations avec plusieurs directeurs d'usines dont les généreux envois m'ont été si utiles ».

Pour préparer le gallium, M. Lecoq de Boisbaudran a employé le procédé suivant :

On attaque à chaud la blende par l'eau régale, de façon à ce qu'il reste à la fin de chaque opération une petite quantité de blende non attaquée, ce qui assure l'absence de l'acide nitrique dans la liqueur.

On filtre et on met dans la liqueur une feuille de zinc ; dès que la majeure partie des métaux, plomb, cuivre, cadmium, etc., se sont précipités, on filtre de nouveau ; il faut que le dégagement d'hydrogène soit encore notable à froid, car autrement l'oxyde de gallium aurait déjà commencé à se précipiter. On fait ensuite bouillir la liqueur avec du zinc jusqu'à ce qu'il se forme un trouble blanchâtre assez abondant ; le dépôt contient tout le gallium mêlé à l'alumine, à l'oxyde de chrôme et à des sous-sels de zinc. On dissout le dépôt dans l'acide chlorhydrique, on fait passer dans la liqueur un courant d'hydrogène sulfuré, on filtre, on ajoute à la liqueur filtrée de l'acétate de soude ou d'ammoniaque contenant un excès d'acide acétique, et on fait de nouveau passer un courant d'hydrogène sulfuré. Le sulfure de zinc qui se précipite entraîne le gallium, tandis que l'allumine et le chrome restent en dissolution. Le précipité est lavé, puis dissous dans l'acide chlorhydrique ; on chasse l'hydrogène sulfuré par l'ébullition et on traite la liqueur par le zinc métallique, comme précédemment, sans cependant provoquer la formation d'un dépôt de sous-sels aussi abondant.

On dissout le dépôt dans l'acide chlorhydrique, on ajoute à la liqueur un peu de sulfite de soude, et on la maintient à l'ébullition pendant quelques minutes ; on ajoute alors un petit excès de carbonate de chaux, puis on filtre rapidement en évitant autant que possible le contact de l'air. La majeure partie du zinc et du fer est ainsi séparée ; on répète deux ou trois fois le même traitement. L'oxyde de gallium mêlé de carbonate de chaux est dissous dans l'acide chlorhydrique ; on sursature la liqueur par un léger excès d'ammoniaque et on fait bouillir jusqu'à ce qu'un papier de tournesol, placé d'avance dans le liquide, ait atteint une

teinte franchement rouge, en ayant soin de remplacer l'eau à mesure qu'elle s'évapore. Le dépôt est repris par l'acide sulfurique, et les sulfates sont évaporés jusqu'à l'apparition de vapeurs blanches; on reprend par l'eau et on sature à chaud par un excès de potasse exempte de chlorure ; on filtre pour séparer les oxydes de fer et d'indium. La liqueur potassique, aussi concentrée que possible, est électrolysée : le gallium se dépose sur l'électrode positive, d'où on le détache en frottant celle-ci entre les doigts sous l'eau tiède.

CHAPITRE VI

LES MÉTAUX RARES

Thorium. — Cérium. — Didyme. — Lanthane. — Samarium. — Décipium. — Yttrium. — Holmium. — Thulium. — Itterbium. — Terbium. — Scandium. — Germanium.

THORIUM

Berzélius, en 1815, en soumettant à l'analyse quelques minéraux rares des environs de Fahlun (Suède), y trouva un corps qu'il supposait contenir l'oxyde d'un métal inconnu, auquel il donna provisoirement le nom de *thorium*. Ayant repris, en 1825, l'analyse de ces minéraux, il constata que la substance à laquelle il avait donné le nom de thorine n'était que du phosphate d'yttria. Mais, en 1830, il constata la présence d'un nouvel élément dans un minéral rare, et il lui donna le nom de *thorium*, nom dérivant de celui de l'ancien dieu scandinave *Thor*.

« Le minéral sur lequel j'ai fait les expériences qui suivent, dit Berzélius, se trouve dans la syénite, dans l'île de Löv-on, située près de Brévig en Norwège. Il y fut découvert par le pasteur Esmarck, fils de Jens Esmarck, célèbre professeur à l'Université de Christiana. C'est ce dernier qui m'en a envoyé un échantillon, en me priant de l'examiner, parce que, à cause de son grand poids spécifique, il y présumait du tantale. Ce minéral est noir, sans indice de forme ni de textures cristallines, et il a parfaitement l'apparence de la gadolinite d'Ytterby ; l'extérieur présente quelquefois un enduit mince de couleur de rouille. Il est très cassant et plein de fentes d'un éclat gras mat, tandis que les cassures récentes présentent l'éclat du verre. Sa densité est de 4,63. Il n'est pas bien dur ; le couteau le raye facilement, et la raie en est gris-rougeâtre. La poudre de ce minerai est d'une couleur pâle brun-rougeâtre, qui s'éclaircit à mesure qu'on le broye davantage...,. »

Berzélius constata que ce minéral contenait un oxyde inconnu auquel il donna le nom de *thorine*, et appela le minéral *thorite*.

« *Analyse du thorite.* — *a*. 2 gr. 005 de poudre grossière furent mis dans une petite cornue soufflée à la lampe, et réunie, au moyen d'un tube de gomme

élastique, à un récipient communiquant avec un petit tube de verre rempli de chlorure de calcium. La perte par la calcination se monta à 0,1925 gr., dont 0,19 furent recueillis dans le récipient et dans le chlorure de calcium, et consistèrent en eau contenant une trace insignifiante d'acide hydrofluorique; il reste par conséquent 0,0085 pour les gaz volatilisés.

« Le minéral, calciné, fut chauffé jusqu'au rouge dans un courant de gaz hydrogène. A la chaleur du rouge-brun, il passa au gris de plomb et au vert; et, en dégageant de l'eau, il perdit encore 0,03 gr.. Pulvérisé dans cet état, il présenta une poudre grise foncée, qui ne fut que légèrement attaquée par l'acide hydrochlorique.

« *b.* 5 gr. de poudre fine de thorite furent mêlés avec de l'acide hydrochlorique. Elle jaunit et répandit l'odeur du chlore. En chauffant, le dégagement de chlore augmenta, et la masse se prit complètement en gelée. Elle fut séchée au bain-marie; puis, étant redissoute, elle laissa 0,985 de silice. Celle-ci fut dissoute en la faisant bouillir avec du carbonate de soude; la dissolution fut étendue avec de l'eau bouillante. puis le liquide transparent décanté, et le résidu traité une seconde fois par du carbonate de soude bouillant, il resta, indissous par l'action de l'alcali, des grains quartzeux fins, un peu de la poudre du minéral échappée à la décomposition, et une poudre légère d'un gris-jaunâtre qu'on sépara de la première au moyen de lavages. Cette poudre pesa 0,05 gr., et la plus lourde 0,018; ainsi ensemble 0,07; il resta donc 0,915 de silice pure en dissolution.

« La poudre, d'un gris-jaunâtre, contenait beaucoup de silice; traitée au chalumeau par le carbonate de soude, elle fondit en verre. Je ne l'ai pas examinée davantage.

« *c.* La dissolution aqueuse, séparée de la silice, fut précipitée par de l'ammoniaque caustique, et le dépôt, bien lavé avec de l'eau bouillante; la liqueur ammoniacale filtrée, mêlée avec les eaux de lavage rapprochées, fut traitée par de l'acide oxalique et chauffée doucement jusqu'à ce que, de trouble qu'elle était, elle fût devenue parfaitement claire. L'oxalate de chaux précipité, calciné et traité par le carbonate d'ammoniaque, a donné 0,241 gr. de carbonate de chaux, d'une couleur un peu brunâtre. Il fut dissous dans de l'acide hydrochlorique et mêlé d'abord avec de l'eau de brôme, puis introduit dans un flacon bouché avec de l'ammoniaque caustique très étendue et en léger excès; peu à peu cette dissolution devint jaune, et il s'en déposa, au bout de vingt-quatre heures, de l'oxyde de manganèse, qui, séparé et calciné, pesa 0,010 gr.; par conséquent, le poids du carbonate de chaux fut de 0,23 gr., équivalant à 0,1288 gr. ou 2,576 pour cent de chaux pure.

« *d.* Le liquide, traité par l'acide oxalique, fut évaporé à siccité, et le sel ammoniac chassé par la chaleur; le résidu, lavé avec de l'eau, laissa 0,018 gr. de magnésie légèrement colorée par de l'oxyde de manganèse qu'on n'en a pu séparer.

« *e.* De la dissolution aqueuse évaporée, on obtint 0,0205 gr. d'un mélange de chlorures de sodium et de potassium qu'on décomposa avec du chloride de platine en le séchant avec celui-ci. Puis, le sel de sodium étant séparé du sel de

potassium à l'aide de l'alcool, on a trouvé 0,0113 de chlorure de potassium, et 0,0092 de chlorure de sodium. Le premier correspond à 0,007 gr. de potasse ; le dernier, à 0,0049 gr. de soude.

« *f*. La masse précipitée en *(e)* devint plus foncée pendant le lavage à cause du protoxyde de manganèse entremêlé. Encore humide, elle fut dissoute ; et le filtre parfaitement lavé avec de l'acide hydrochlorique. En faisant passer dans la liqueur un courant de gaz hydro-sulfurique, il se produisit un précipité noir; après l'avoir bien lavé, on en tira par l'hydrosulfate de sulfure d'ammonium une légère trace de sulfure d'étain, mais qui était trop petite pour être recueillie et pesée. Le précipité fut traité par l'acide nitrique pour l'oxyder complètement, puis on ajouta un peu d'acide sulfurique, et on évapora la masse à une douce chaleur, jusqu'à ce que l'excès d'acide sulfurique fut complètement chassé. L'eau en sépara un sel métallique duquel l'ammoniaque précipita des flocons blancs, qui pesaient 0,005 gr. ; ceux-ci se comportèrent. au chalumeau. comme de l'oxyde d'étain, et, à l'aide du carbonate de soude, ils furent réduits en un grain métallique ductile. La partie insoluble dans l'eau était du sulfate de plomb, et pesait 0,052 gr., correspondant à 0,04 gr. d'oxyde de plomb, ou 0,08 pour cent du poids de la pierre.

« *g*. Le liquide, traité par l'hydrogène sulfuré, ayant été évaporé à une douce chaleur, se prit en une masse gélatineuse, et laissa 0,031 gr. de silice lorsqu'on le redissolvit dans l'eau. La solution fut précipitée par la potasse caustique avec laquelle on la fit bouillir. L'alcali redissolvit 0,003 gr. d'une substance qui, étant calcinée avec de la dissolution de cobalt, se colora en bleu sans fondre; c'était donc de l'alumine dans laquelle, pas plus que dans la liqueur alcaline, on ne put rencontrer une trace d'acide phosphorique.

« *h*. La masse, après avoir été bouillie avec de la potasse, se dissolvit aisément dans l'acide hydrochlorique étendu, en laissant un résidu de manganèse qui, lavé et calciné, pesa 0,081 gr. Il se trouva mêlé d'une quantité d'oxyde de fer et d'alumine tellement insignifiante qu'on put la négliger.

« *i*. La solution dans l'acide hydrochlorique fut neutralisée avec de l'ammoniaque caustique, et après l'avoir concentrée par l'évaporation, on y fit dissoudre du sulfate de potasse pur autant qu'elle en put prendre. Il se forma un précipité blanc extrêmement ténu ; on le porta sur le filtre ; on le lava avec une solution saturée de sulfate de potasse, et enfin on le traita par de l'eau bouillante qui le dissolvit sans résidu. La dissolution ayant été précipitée par la potasse caustique, présenta une terre blanche qui ne jaunissait pas pendant le lavage; ce qui démontra l'absence de cérium. Calcinée, elle pesa 2,817 gr. C'était la thorine colorée en jaune par une trace de manganèse qu'on n'en put séparer, mais qui se fit reconnaître sur une lame de platine par le carbonate de soude. Dans tous les cas, la quantité de manganèse était trop petite pour avoir une influence remarquable sur le poids de la terre. Au reste, les expériences auxquelles je soumis la thorine me prouvèrent qu'elle était privée de toute autre substance.

« *k*. La liqueur, traitée par le sulfate de potasse, fut précipitée par la potasse caustique : le précipité fut bien lavé et mêlé avec du carbonate d'ammo-

niaque. La partie insoluble dans le carbonate d'ammoniaque, calcinée, pesa 0,1905 gr. Elle était soluble dans l'acide hydrochlorique, et elle fut décomposée à la manière ordinaire par du succinate d'ammoniaque en 0,162 gr. d'oxyde de fer, et 0,0285 gr. d'oxyde de manganèse.

« *l*. La solution ammoniacale fut évaporée à siccité et mise en digestion avec de l'acide acétique étendu ; elle se colora en jaune, et donna, par l'ammoniaque caustique, un précipité d'un beau jaune qui, après avoir été lavé et calciné, devint vert-noir, et pesa 0,079 ; c'était de l'oxyde d'urane.

« *m*. Le résidu, insoluble dans l'acide acétique, se dissolvit dans l'acide hydrochlorique sans le colorer. On versa de l'acide tartrique dans la dissolution, et on la sursatura d'ammoniaque qui n'y forma pas de précipité. L'hydrogène sulfuré en sépara une trace de sulfure de fer, qui, dissoute dans l'acide nitrique et précipitée par l'ammoniaque, donna 0,008 gr. d'oxyde de fer.

« *n*. La liqueur qu'on avait précipitée par l'hydrogène sulfuré, fut évaporée à siccité dans un creuset de platine et calcinée pour enlever l'hydrochlorate d'ammoniaque et pour brûler l'acide tartrique ; il resta 0,073 gr. d'une terre faiblement jaunâtre qui ne renfermait ni de l'yttria, ni de l'acide titanique, mais qui se comportait sous tous les rapports comme de la thorine mêlée avec une trace d'oxyde de manganèse.

« Je dois remarquer ici que la présence de la thorine dans la liqueur précipitée par le sulfate de potasse, est due à une faute commise pendant l'opération ; c'est que cette terre ne fut pas complètement séparée par le sulfate de potasse, ce qui pourtant se fait facilement si l'on emploie une solution qui ne soit pas trop concentrée. Je reviendrai sur cela dans la description du sel double.

« En combinant les résultats de l'analyse, on trouve que le thorite contient :

	Dans 5 gr.	pour 100 part.
Thorine *c*) 2,8175 + *n*) 0,073. . . =	2,8905	57,91
Chaux *c*). . . . . =	0,1288	2,58
Oxyde de fer *k*) 0,162 + *m*) 0,008. . =	0,1700	3,40
Oxyde de manganèse *c*) 0,01 + *h*) 0,081 + *k*) 0,0285 . . . . . =	0,1195	2,39
Magnésie *d*). . . . . =	0,0180	0,36
Oxyde d'urane *l*) 0,079 oxydule + 0,014 oxygène . . . . . =	0,0804	1,61
Oxyde de plomb *f*) . . . . . =	0,0400	0,80
Oxyde d'étain *f*) . . . . . =	0,0050	0,01
Silice *b*) 0,915 + *g*) 0,0034 . . . . =	0,9490	18,98
Eau *a*) $^1/_5$ (0,19 × 5 . . . . . =	0,4750	9,50
Potasse *e*) . . . . . =	0,0070	0,14
Soude *e*). . . . . =	0,0049	0,10
Alumine *g*) . . . . . =	0,0030	0,06
Poudre non dissoute *b*) . . . . . =	0,0700	1,70
Perte. . . . . =	0,0359	0,49
	5,0000	100,00

Le thorium fut à deux reprises, méconnu comme tel, et pris pour un nouvel élément.

En 1851, Bergemann annonça la découverte d'un nouveau métal auquel il donna le nom de *donarium*, mais dont l'identité avec le thorium fut reconnue par Damour, Berlin, et par Bergemann lui-même.

Une confusion semblable fut faite en 1862 par M. Bahr, qui croyait avoir découvert un nouvel élément, le *wasium*, mais dont il reconnut peu après la véritable nature.

Le thorium métallique a été obtenu par Berzélius en réduisant par le potassium, soit le chlorure anhydre de thorium, soit le chlorure double ou le fluorure double de thorium et de potassium.

CÉRIUM. — DIDYME. — LANTHANE. — SAMARIUM. — DÉCIPIUM.

« Dans la mine de fer de Bastnäs, aujourd'hui abandonnée, dans le voisinage de Wertmadland, dit Berzélius, se rencontre un minéral d'un poids spécifique extraordinairement élevé, ce qui l'avait fait appeler *pierre pesante de Bastnäs;* c'est pourquoi Schéele y chercha, mais en vain, du tungstène. Ce minéral resta dans l'oubli jusqu'à ce qu'en 1803, il fut en même temps examiné par Klaproth, par Hisinger et par moi. Nous y trouvâmes un nouveau corps; Klaproth l'appela *terre ochroïte*. Hisinger et moi nous lui avons donné le nom d'*oxyde céreux*, parce qu'il a un oxyde supérieur, et que les deux oxydes donnent des sels de propriété et de couleurs différentes. Le nom du radical *cérium* fut déduit de celui de Cérès (en l'honneur de la planète Cérès, alors récemment découverte par Piazzi), que Klaproth changea en *cererium* ; mais ce nom fut bientôt abandonné. Le minéral se compose principalement de silicate céreux, et reçut pour cette raison le nom de *cérite*. Plus tard on découvrit le cérium aussi dans les minéraux provenant d'autres localités ; par exemple, dans la gadolinite, l'orthite, l'allanite, l'yttrocérite, le fluorure de cérium, etc.

« Mosander découvrit, en 1839, que le cérite renferme, outre le cérium proprement dit, qui a deux degrés d'oxydation, encore deux autres métaux, qui tous deux n'ont qu'un seul oxyde ; il donna à l'un le nom de *lanthane*, de λανθανειν, *être caché*, et à l'autre celui de *didyme*, de διδυμοι, *jumeaux*. Il résulte des recherches de Mosander que ces deux métaux accompagnent constamment le cérium, même dans d'autres minéraux, mais avec des proportions variables; ainsi les gadolinites renferment plus de lanthane, et les orthites des environs de Stockholm contiennent plus de didyme.

« Les oxydes de lanthane et de didyme ont tant de propriétés communes avec l'oxyde céreux qu'ils ne pourraient en être séparés par les réactifs ordinaires ».

Des recherches plus récentes ont prouvé que l'oxyde de didyme renferme encore un oxyde, c'est l'oxyde de *samarium*.

L'ancien oxyde de cérium était donc un mélange complexe.

D'après Hisinger, la cérite renferme en centièmes 68,6 parties d'oxyde cé-

reux, 18 de silice, 1,25 de chaux, 2 d'oxyde ferrique et 9 $^1/_2$ d'eau. Pour obtenir l'oxyde céreux, on fait bouillir avec l'eau régale de la cérite pulvérisée, on évapore la dissolution à siccité et on chauffe doucement le résidu. On dissout la masse dans l'eau, et on ajoute à la liqueur filtrée du benzoate d'ammoniaque ; le précipité qui se forme est du benzoate ferrique. On verse dans la liqueur de l'ammoniaque, qui précipite un mélange d'oxyde céreux et d'oxyde cérique. Ce précipité est dissous dans l'acide chlorhydrique ; on évapore la dissolution à siccité et on calcine le résidu dans une cornue jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de chlore. Le sel qui reste est dissous dans l'eau et précipité par la potasse ; le précipité obtenu est de l'hydrate céreux, qui jaunit rapidement au contact de l'air.

Dans ce précipité se trouvent l'oxyde de lanthane et l'oxyde de didyme.

Voici la méthode suivie par Mosander pour séparer ces trois oxydes.

Ces oxydes sont dissous dans l'acide chlorhydrique, puis précipités par la potasse ; on décante la liqueur éclaircie, et on y verse encore une solution concentrée de potasse ; on agite pendant qu'on fait passer un courant de chlore jusqu'à saturation complète de l'alcali et de la liqueur: l'oxyde céreux passe à l'état d'oxyde cérique. Au moment où la liqueur est saturée de chlore, le lanthane et le didyme, ainsi qu'une partie du cérium, se dissolvent en un mélange de chlorure et d'hypochlorite, en laissant l'oxyde ferrique sous forme d'une poudre d'un jaune pur; on le laisse reposer pendant 24 heures avec de l'eau de chlore dans un flacon fermé, afin de le débarrasser de quelques traces d'autres oxydes, et on le lave bien. Ce qui a été dissous par le chlore est précipité de nouveau par la potasse caustique ; on le soumet au même traitement, et on répète cette opération jusqu'à ce qu'on obtienne un précipité qui se dissolve dans l'eau de chlore sans déposer d'oxyde cérique.

L'oxyde cérique recueilli, qui a été épuisé par l'eau de chlore et lavé, est digéré à une douce chaleur, avec une solution de potasse, qui enlève de l'acide hypochloreux : à la place de celui-ci l'oxyde prend la potasse, qui, à son tour, est enlevée par l'acide nitrique étendu ; on lave ensuite l'oxyde et on le calcine. Il reste coloré en jaune citron.

Après avoir séparé l'oxyde cérique des oxydes de lanthane et de didyme, on précipite ceux-ci par la potasse, on lave le précipité avec soin, on le redissout dans l'acide sulfurique, on évapore la dissolution à siccité et on chauffe le résidu à la lampe à alcool, pour le débarrasser d'un excès d'acide sulfurique. Le sel ainsi obtenu possède la propriété, à l'état anhydre, de se dissoudre dans très peu d'eau à une température inférieure à 9° ; mais comme il se combine en même temps avec l'eau, il s'échauffe facilement au-dessus de cette température, ce qu'il faut éviter. Dans ce but, on place un vase, rempli de six fois plus d'eau que ne pèse le sel, dans un mélange de glace et d'eau, et on y introduit le sel par petites portions, jusqu'à ce que tout soit dissous.

On chauffe ensuite cette solution dans un bain d'eau jusqu'à + 40° : le sulfate de lanthane devient insoluble, et se précipite sous forme d'une poudre faiblement colorée en rouge améthyste ; mais cette couleur est due au sel de didyme.

La liqueur restante est alors devenue plus rouge qu'elle n'était. On l'évapore

a siccité, et on chauffe le résidu jusqu'à ce que toute l'eau en soit expulsée; on répète la même opération, mais en chauffant la solution jusqu'à + 50°, et la maintenant à cette température jusqu'à ce qu'il ne dépose plus de sel. Le liquide qui reste encore renferme principalement du sulfate de didyme.

Le sel précipité à chaud est du sulfate de lanthane, souillé de sel de didyme. On le débarrasse de son eau chimiquement combinée, et on le laisse ensuite se déposer, jusqu'à dix ou douze fois, en chauffant la solution préparée à froid, afin de l'obtenir parfaitement exempt de didyme, et d'un blanc de neige.

On dissout ensuite ce sel dans l'eau, et on précipite la solution par le carbonate d'ammoniaque; le précipité est bien lavé, desséché et calciné dans un creuset de platine; l'oxyde de lanthane reste comme résidu de cette opération.

Après la séparation du sulfate de lanthane, il reste, comme nous l'avons vu plus haut, une liqueur rouge qui renferme en dissolution le sulfate de didyme. On étend cette liqueur de son poids d'eau, aiguisée d'acide sulfurique, et on l'abandonne à l'évaporation dans un endroit chaud. La solution, lorsqu'il n'en reste plus que le dixième de son volume, se colore ordinairement en jaune, et on la décante de la masse saline qui reste au fond. Cette masse saline est formée de gros cristaux rouges, mêlés de petites aiguilles prismatiques. On y verse ensuite un peu d'eau bouillante, qui enlève les petits prismes, et qu'on décante rapidement. Les cristaux rouges plus gros qui restent sont redissous dans l'eau, la solution est traitée par l'acide sulfurique, et abandonnée à l'évaporation spontanée; on obtient ainsi de nouveau deux sortes de cristaux: des prismes rhomboïdaux, longs, minces, et des cristaux rouges plus gros, à nombreuses facettes. Les premiers, qui constituent le sulfate de didyme, sont soigneusement recueillis et séparés des derniers.

On dissout ensuite les cristaux de sulfate de didyme dans l'eau, et on précipite la solution par la potasse en excès. Le précipité obtenu est de l'hydrate de didyme, qu'on porte sur un filtre. Il est d'un violet bleuâtre et attire rapidement l'acide carbonique pendant le lavage et la dessiccation. Après la dessiccation, il est d'un violet faiblement rougeâtre. Par la calcination, il se dégage de l'acide carbonique et de l'eau, et il reste de l'oxyde de didyme.

M. Delafontaine, en 1878, constata que le didyme impur extrait de la samarskite, présentait des bandes d'absorption nouvelles, qu'il attribua à la présence d'un élément nouveau à équivalent supérieur à celui du didyme. Il donna à ce corps le nom de *décipium*. Un peu plus tard, M. Lecoq de Boisbaudran parvint à extraire de la samarskite un oxyde à bandes d'absorption caractéristiques, qui était une base moins énergique que le didyme; il l'appela oxyde de *samarium*. En 1880, M. Delafontaine publia ses recherches sur le décipium; il avait trouvé que son équivalent était égal à 57, et que ses sels étaient incolores. Peu après, M. Marignac fit connaître ses recherches sur les oxydes qui accompagnent la terbine; il avait trouvé deux oxydes, provisoirement nommés $Y\alpha$ et $Y\beta$. Le spectre de $Y\beta$ était le même que le spectre du samarium; son équivalent était égal à 49,8, c'est-à-dire assez différent de celui du décipium; ses sels avaient une couleur jaune caractéristique. Tout dernièrement, M. Delafontaine a constaté que l'élément qu'il avait désigné en 1878 sous le nom de décipium

contenait en réalité deux métaux. Pour l'un, qui est caractérisé par le spectre d'absorption du samarium et par le poids atomique 50,5, il adopta le nom de *samarium*, et pour l'autre, de poids atomique égal à 57, qui ne possède pas de spectre d'absorption, il lui réserva le nom de *décipium*.

Gahn et Vauquelin tentèrent inutilement de réduire l'oxyde de cérium ; cependant les expériences de Vauquelin, qui consistaient à chauffer violemment du tartrate de cérium avec de la suie et de l'huile, suffirent pour montrer que la substance obtenue était un véritable métal différent de tous ceux alors connus. Laugier, en 1814, en essayant d'obtenir le cérium à l'état métallique, n'obtint qu'un carbure de cérium.

« J'ai soumis, dit-il, à l'action des acides nitrique et nitro-muriatique, 25 gr. de cérite mélangée d'actinote. Ces deux acides dissolvent également bien ce minéral. Les deux dissolutions évaporées à siccité se sont prises en une matière gélatineuse qui s'est bientôt fondue en une matière rougeâtre solide. Cette matière s'est dissoute dans l'eau froide à l'exception d'une petite quantité de silice. La dissolution de cérium privée de son excès d'acide a été mêlée à de l'ammoniaque. Le précipité rouge de brique qui s'est formé a été recueilli, et après l'avoir fait bouillir avec de l'eau pour en séparer toute l'ammoniaque, je l'ai jeté sur un filtre et je l'ai lavé de nouveau. J'ai placé le précipité humide dans une capsule, et j'ai versé dessus une dissolution d'acide oxalique. Par la chaleur de l'ébullition, le précipité a changé de couleur, et s'est divisé en deux portions bien distinctes. L'oxalate de cérium a occupé le fond de la capsule sous la forme d'une poudre blanchâtre un peu rosée, et le fer est resté en dissolution. J'ai essayé de réduire l'oxyde rouge provenant de l'oxalate de cérium calciné. A cet effet j'ai pris 6 gr. de cet oxyde, et j'en ai formé une pâte avec une suffisante quantité d'huile d'olive. J'ai introduit la pâte dans une petite cornue de porcelaine, à laquelle j'ai adapté un appareil propre à condenser et recueillir le gaz. J'espérais obtenir par ce moyen la portion de métal qui se volatiliserait pendant l'expérience. J'ai été trompé dans mon attente. Il ne s'est dégagé que de l'acide carbonique, et j'ai retrouvé dans la cornue une matière noire, brillante dans beaucoup de points, qui pesait exactement les 6 gr. employés. L'oxygène avait été séparé, le carbone en avait exactement pris la place... »

Pour isoler le cérium, Mosander a suivi la marche que voici : Il a chauffé, dans un courant de chlore pur et sec, du sulfure de cérium, placé dans une boule de verre, de manière à le transformer en chlorure de cérium anhydre, puis il a dirigé sur ce dernier des vapeurs de potassium aussi longtemps que celles-ci ont été absorbées ; le résidu, épuisé par de l'alcool à la température de 0°, a laissé une masse pulvérulente d'un brun chocolat foncé, prenant sous le brunissoir une teinte métallique d'un gris foncé. Ce cérium était mélangé d'oxychlorure ; il était très oxydable dans l'air chaud ou humide, et dans l'eau.

Wöhler a réduit, par le sodium, le mélange des chlorures de la cérite fondue avec du chlorure de potassium. Il a obtenu des grenailles pesant jusqu'à 60 milligrammes et une poudre également métallique. Le cérium des grenailles a offert les caractères suivants : éclat métallique assez vif, couleur intermédiaire entre celle du plomb et du fer, malléable, tendre, d'une densité égale à 5,5 environ. Mais le métal obtenu par Wöhler était-il bien exempt de potassium ?

Quand on chauffe, comme l'a fait Göbel, du formiate de cérium, ou de l'oxalate de cérium, ainsi que l'a indiqué Popp, à l'abri du contact de l'air, on obtient une poudre noire, combustible, inattaquable par les acides quand elle est pure, que l'on a décrite comme étant le cérium, mais M. Delafontaine a montré que cette poudre était un bicarbure. Il est donc probable que le cérium n'a pas encore été obtenu à l'état métallique.

Le lanthane a été obtenu, dit-on, à l'état compacte par MM. Hillebrand et Norton, par la décomposition du chlorure en fusion par un courant électrique. Ces deux chimistes auraient également obtenu le didyme par le même procédé.

YTTRIUM. HOLMIUM. THULIUM. ITTERBIUM. TERBIUM. SCANDIUM

Dans un minéral noir, particulier, différent de tous les autres, trouvé par le capitaine Arthénius, en 1788, à Ytterby, près de Stockholm, Gadolin découvrit, en 1794, une terre nouvelle, à laquelle on donna le nom d'*yttria*, dérivé d'Ytterby. Les minéralogistes appelèrent ce minéral *Gadolinite*, en l'honneur de Gadolin. On le rencontra ensuite dans plusieurs endroits de la Scandinavie, par exemple, à Dalarna, à Bornholm, à Hetteroë, et en Norwège.

Quelques années après, Vauquelin découvrit la glucine; on crut alors que cette terre était identique avec l'yttria. Mais en 1802, Ekeberg montra que ces deux terres étaient différentes, et réussit à retirer de l'yttria de Gadolin environ 10 % de glucine. En 1814, Berzélius parvint à en extraire de l'oxyde de cérium. Après que Berlin eut examiné les caractères chimiques et les composés de l'yttria, regardée à cette époque comme un composé homogène, Scheerer publia, en 1842, quelques observations sur la couleur de l'yttria; il fit observer que cette terre jaunit par la calcination et qu'elle peut être obtenue incolore par voie de réduction, ce qui devait dénoter la présence d'un corps susceptible de se suroxyder. Scheerer pensa que ce corps pourrait être soit l'oxyde d'un nouveau métal, soit l'un des oxydes qui accompagnent l'oxyde de cérium dans la *cérite*. Dans ses recherches entreprises en 1843, Mosander, par des précipitations réitérées et particlles de l'yttria, soit par l'ammoniaque, soit par l'oxalate acide de potasse, parvint à séparer l'yttria en trois oxydes différents. Il les appella *yttria*, *terbine* et *erbine*, noms dérivés d'Ytterby, localité où l'on avait trouvé la gadolinite. Les sels d'yttria et de l'erbine étaient incolores, tandis que les sels de terbine étaient colorés en rouge. L'erbine était jaune, et son sulfate donnait avec le sulfate de potasse un sel double peu soluble.

Mosander ne publia plus rien sur ces oxydes. En 1860, Berlin essaya de les séparer. A cet effet, il employa le premier la méthode, qui depuis a été si souvent repétée, de décomposition des azotates par la chaleur, en reprenant ensuite le résidu par l'eau. Il réussit ainsi à séparer l'yttria brute en deux fractions extrêmes. La terre dont l'équivalent était le plus élevé fut identifiée par lui avec l'erbine de Mosander, bien que cette terre donnât d'après Mosander, des sels incolores, tandis que celle de Berlin en donnait de rouges comme la terbine de

Mosander. « De là une confusion, dit M. Clève, professeur à l'Université d'Upsal. Tous les auteurs suivants ont adopté le nom d'erbine pour l'oxyde à sels rouges. L'autre fraction extrême, Berlin la regarda comme l'yttria pure, d'équivalent 37,85 (l'oxyde étant RO, ou 44,78, le second oxyde étant R^2O^3). Il pouvait diviser toutes les fractions intermédiaires en erbine et en yttria, et ne pouvait trouver le troisième oxyde de Mosander. Quelques années plus tard, M. Popp a maintenu que l'yttria était homogène, et M. Delafontaine que l'yttria contenait les trois oxydes de Mosander.

« En 1866, parut le travail classique de Bahr et Bunsen. Ces savants se servirent de la même méthode que Berlin, mais avec une modification. Lorsqu'on chauffe les azotates des terres de l'yttria, on obtient par le refroidissement de la masse, un peu après que le dégagement des vapeurs rouges est commencé, un verre transparent, qui, dissous dans l'eau bouillante, donne une solution parfaitement claire. Par refroidissement de la solution, on obtient des cristaux de sels basiques. Si l'on pousse davantage la décomposition, on obtient une masse pâteuse, qui est en partie insoluble. Bahr et Bunsen essayèrent la séparation à l'aide de la cristallisation des azotates basiques solubles, et par des opérations réitérées, ils arrivèrent à deux fractions extrêmes : l'yttria à équivalent 38,9, et l'erbine (de Berlin) à équivalent 64,3 et à sels rouges. Ils n'ont pas obtenu la troisième terre de Mosander. Ils ont décrit en détail le spectre d'absorption de l'erbine, découvert par Bahr en 1862, et aussi le spectre curieux que donne l'erbine, lorsqu'on la chauffe avec du borax au bec de Bunsen, spectre des bandes lumineuses correspondant exactement aux bandes noires du spectre d'absorption.

« MM. Bahr et Bunsen avaient examiné seulement un nombre limité de composés d'yttria et d'erbia. L'examen des sels de ces oxydes fut, pour MM. Clève et Häglund, en 1873, le but principal de leurs recherches. Ils ne réussirent pas à trouver la troisième terre de Mosander. Ils trouvèrent une ressemblance presque complète entre les sels d'yttria et d'erbia. Les derniers avaient seulement une couleur rouge, tandis que les premiers étaient incolores. L'équivalent trouvé pour l'yttria était 37,85, et l'équivalent de l'erbine 64,85 (les oxydes étant RO). Cependant M. Delafontaine défendait l'existence de la terbine, caractérisée par la faible solubilité de son sulfate double potassique et par l'équivalent 47,7.

« En 1878, MM. Lawrence Smith, Marignac et Delafontaine trouvèrent chacun de leur côté, dans la samarskite, la troisième terre, dont M. Delafontaine avait toujours maintenu l'existence, et qui, depuis, a été nommé la terbine. Mais, en même temps, MM. Marignac et Delafontaine trouvaient des raisons pour admettre dans l'yttria encore d'autres oxydes.

« Ainsi M. Delafontaine croyait qu'il se trouve, dans les fractions intermédiaires entre l'yttria et la terbine, un oxyde qu'il appela *philippine*, d'équivalent 45 à 48,5 (RO) caractérisé surtout par une bande d'absorption dans la partie bleue du spectre (longueur d'onde 450) et par son formiate, qui forme des cristaux nets. Plus tard, il reconnut que la philippine ne possède pas de spectre d'absorption, et que la bande 450 appartient à un oxyde noté par M. Soret *x*, et appelé par M. Clève *Holmine*. Au surplus, il trouva l'équivalent plus élevé qu'il

n'avait supposé (49-50). Dernièrement M. Roscoë a prouvé que la philippine n'est qu'un mélange d'yttria et de terbine.

« M. Marignac avait, pendant ses recherches sur la terbine, trouvé un oxyde jaune, caractérisé d'après M. Soret par un spectre tout particulier. M. Soret le désigna par *x*.

« Pour examiner la philippine de M. Delafontaine, Marignac soumit l'erbine au traitement de son azotate par la chaleur, d'après la méthode de Berlin, c'est-à-dire en chauffant l'azotate jusqu'à décomposition telle, qu'il se forme au traitement par l'eau des sels basiques insolubles. Il trouva alors que l'erbine, jusqu'à cette époque admise comme un corps homogène, était susceptible de se scinder. Il réussit à séparer un nouvel oxyde blanc à sels incolores, appelé l'*ytterbine*. Lorsque plus tard, en 1879, M. Nilson, en possession d'une quantité considérable d'erbine, répéta les opérations de M. Marignac, il trouva une nouvelle terre, la *scandine*.

« M. Clève, de son côté, essaya d'isoler la vraie erbine, l'oxyde à spectre d'absorption, et il trouva, avec l'aide de M. Thalen, que le reste de l'erbine, l'ytterbine et la scandine étant séparées, pouvait être scindé en trois oxydes, qu'il appela *thuline*, *erbine* et *holmine*.

« Peu après, M. Soret prouva que l'holmine de M. Clève n'était que son *x*, les deux oxydes ayant les mêmes raies. Il avait aussi déjà remarqué que la bande d'absorption de la thuline n'appartenait pas à l'erbine.

« Par ces recherches laborieuses, il était donc prouvé que l'ancienne yttria était un mélange très complexe d'*yttria vraie*, de *terbine*, *d'holmine*, d'*erbine vraie*, de *thuline*, d'*ytterbine* et de *scandine*, sans y compter la *samarine* et la *décipine* (voir *samarium* et *décipium*).

GERMANIUM

« L'analyse du minerai d'argent sulfuré de Freiberg, l'*argyrodite*, avait toujours conduit à un déchet de 6 à 7 p. 100. M. Winkler reconnut que ce déficit est dû à la présence d'un nouvel élément, voisin de l'antimoine, sous certains rapports, et qui parait devoir être rangé parmi les métalloïdes. Lorsqu'on calcine l'argyrodite à l'abri de l'air, elle fournit un sublimé cristallin noir de sulfure de germanium.

« Voici le procédé auquel s'est arrêté M. Winkler pour l'extraction du germanium. Le minerai finement pulvérisé est fondu au rouge sombre avec parties égales de soude et de soufre. Le produit, pulvérisé après refroidissement, est épuisé par l'eau bouillante, et le résidu, qui renferme encore du germanium, est de nouveau traité de même. La solution sulfurée, qui renferme du germanium à côté de l'arsenic et de l'antimoine, est neutralisée exactement par l'acide sulfurique et abandonnée à elle-même. Après vingt-quatre heures, le soufre se dépose avec les sulfures d'arsenic et d'antimoine, et le germanium reste dissous. On sursature la solution par l'acide chlorhydrique et on la traite par l'hy-

drogène sulfuré qui y produit après vingt-quatre heures un précipité blanc de sulfure de germanium. Il faut, pour éviter qu'il se redissolve, le laver avec de l'acide chlorhydrique saturé d'hydrogène sulfuré, puis avec de l'alcool également saturé de ce gaz. Le sulfure de germanium est grillé, traité par l'acide azotique, et le mélange est évaporé et calciné. On a ainsi l'oxyde de germanium, qu'on purifie en le transformant en fluogermanate de potassium peu soluble.»

(*Traité de chimie* de Ed. Willm et Hanriot).

CHAPITRE VII

ZINC ET CADMIUM

ZINC

Lorsqu'on calcine dans un fourneau certains minerais de fer et de cuivre, il se forme, sur les parois internes de la cheminée, des dépôts grisâtres, assez considérables quelquefois pour obstruer le fourneau, si on n'a pas soin de les détacher à l'aide de ringards.

Ces dépôts, constitués par de l'oxyde de zinc impur, sont les *cadmies*, qui étaient bien connues des anciens. La cadmie provenant des fourneaux de l'île de Chypre passait pour la meilleure.

Les Grecs et les Romains connaissaient également la calamine, qu'ils désignaient sous le nom de *cadmie naturelle*.

« La cadmie, dit Pline, est un produit qui se sublime par l'action combinée du soufflet et de la flamme, et qui, en raison de sa légèreté, s'attache aux parois des fourneaux. Celle qui se trouve à l'ouverture supérieure de la cheminée s'appelle *capnitis* (de καπνός, vapeur), à cause de sa grande légèreté ; celle qui est attachée à la partie moyenne du fourneau se nomme *botrytis* (de βότρυς, grappe), pour rappeler la forme sous laquelle elle se présente ; elle est plus lourde que la précédente et plus légère que la troisième espèce, appelée *plakitis* (de πλαξ, croûte), qui adhère à la partie inférieure des parois de la cheminée ; c'est un corps poreux comme la pierre ponce. Cette dernière espèce porte le nom d'*onykitis* lorsqu'elle est bleue au dehors, et qu'elle offre intérieurement les taches de l'onyx ; elle se nomme *ostrakitis*, lorsqu'elle est d'un aspect noir et sale. »

Pline rapporte que « la pierre dont on fait l'airain (laiton) et qui est utile aux fondeurs, se nomme *cadmie*. » La pierre dont il parle dans ce passage est la calamine naturelle, car il fait remarquer que la cadmie qui se dépose sur les parois des cheminées, c'est-à-dire la cadmie artificielle, peut également servir à la fabrication de l'airain, mais qu'on l'emploie plus particulièrement en médecine. Les gisements de calamine de Sardaigne durent être exploités dès l'époque romaine, et peut-être plus tôt par les Carthaginois.

Dioscoride, dans sa *Matière médicale*, dit que la cadmie se produit pendant la calcination de l'airain, et qu'elle s'attache aux parois des cheminées.

« Le *pompholyx*, dont parlent Dioscoride, Pline, Galien, etc., était préconisé comme un ingrédient des emplâtres siccatifs. Il était préparé de la manière suivante : On construisait deux petites chambres l'une sur l'autre ; dans le milieu de celle d'en bas était placé le fourneau dont la bouche allait se rendre dans la chambre supérieure. Cette chambre avait le plafond voûté, selon Galien, et une petite fenêtre qu'on tenait fermée pendant la préparation du pompholyx. Quand le feu était bien allumé et le fourneau bien chaud, on y jetait, par la petite fenêtre pratiquée dans la chambre supérieure, du cuivre jaune ou de la calamine, qui, par l'action du feu, répandait d'épaisses fumées blanches. Ces fumées venaient s'attacher aux parois et à la voûte de la chambre, sous forme de petits flocons doux au toucher, auxquels on a donné le nom de pompholyx, et plus tard celui de laine des philosophes (*lana philosophica*). Les flocons qui retombaient sur le plancher inférieur, et qui étaient réputés moins purs, constituaient le *spodium* des anciens.

« Le *pompholyx* et le *spodium* ne sont donc que de l'oxyde de zinc, qui se produit chaque fois que l'on chauffe le métal au contact de l'air.

« Si, dans l'opération que nous venons de décrire, les anciens avaient évité le contact de l'air, ils auraient obtenu le zinc distillé, et personne ne leur aurait pu contester la connaissance du zinc métallique.

« Dioscoride dit : « Il faut recouvrir la dite cadmie de charbon, et la chauffer jusqu'à ce qu'elle devienne brillante ».

« Cette cadmie brillante serait-ce le zinc métallique, obtenu par la réduction du minerai (oxyde) au moyen du charbon ?

« Il est à regretter que Dioscoride n'entre pas ici dans de plus amples détails, et qu'il ne nous parle pas de la distillation. Son laconisme laisse le champ libre aux commentaires ». (Hœfer, *Histoire de la Chimie.*)

Contrairement à une opinion généralement répandue, le zinc a été connu des anciens, qui le nommaient ψευδάργυρος ou *faux argent*. M. Rossignol a démontré la véritable signification de ce mot dans un passage controversé de Strabon. Ce passage doit être ainsi traduit, d'après M. Rossignol : « Il est aux environs d'Andira une pierre qui, brûlée, devient du fer. Ensuite calcinée au fourneau avec une certaine terre, elle distille du faux argent ». Etienne de Bizance reproduisant la phrase de Strabon, la simplifie et l'éclaircit : « Andira, dit-il, où se trouve une pierre qui brûlée devient fer ; ensuite, calcinée au fourneau avec une certaine terre, elle distille du faux argent ; puis mêlée au cuivre, elle devient orichalque (laiton). Ainsi le racontent Strabon et Théopompe ».

« Le zinc, ajoute M. Rossignol, a aussi sa mine ou plutôt ses mines propres dont on l'extrait en vapeur ou en fusion ; ce sont la calamine, qu'on appelle encore *cadmie fossile*, et la blende ; or, ces deux mines contiennent toujours du fer avec du zinc, et la blende en plus grande quantité que l'autre (1). Voilà donc une pierre qui réunit déjà deux conditions de celle d'Andira, puisqu'elle contient du fer et du zinc ou du faux argent ; poursuivons. Nous venons de dire que le

(1) Il est inexact que la blende renferme toujours plus de fer que la calamine ; il y a des calamines très ferrugineuses, et des blendes très peu ferrugineuses.

laiton ou cuivre jaune s'obtient par la cémentation de la *cadmie des fourneaux*, ou concrétion du zinc sublimé ; on le produit encore en alliant le zinc fondu avec le cuivre rouge. Mais le plus beau et le meilleur à la fois (?), c'est celui que donne la cémentation de la même mine de zinc, cémentation qui consiste à réduire en poudre la pierre calaminaire, à la mêler avec une égale quantité de poudre de charbon un peu humectée, et à recouvrir de ce mélange des lames de cuivre rouge, qu'on met ensuite au fourneau. Voilà donc la troisième condition remplie, puisque la même pierre, s'adjoignant le cuivre, le transforme en laiton ».

La pierre d'Andira était certainement de la calamine, puisque chauffée avec le cuivre elle transformait ce métal en laiton ; mélangée avec une certaine terre (poudre de charbon ?) elle laissait distiller un métal blanc, assez dur, qu'on appelait faux argent. Il est donc très probable que le ψευδαργυρος des anciens était notre zinc.

« Le mot *faux argent*, dit Percy, paraît avoir été adopté pour indiquer un certain métal, ayant un peu la couleur de l'argent, et probablement aussi fusible et aussi dur que celui-ci. Les seuls métaux connus alors, qui peuvent avoir par leur aspect quelque ressemblance avec l'argent, étaient le mercure, le plomb et l'étain. Or, comme ces métaux sont très reconnaissables, on les aurait certainement désignés par leur nom propre, plutôt que de les désigner sous celui de faux argent. Il faut, de plus, faire remarquer que cette dénomination ne pouvait s'appliquer à deux de ces métaux, le mercure et le plomb, car il est clair qu'aucun d'eux ne peut communiquer au cuivre les propriétés attribuées à l'orichalque ».

M. Salzmann a trouvé dans les ruines de Camiros, détruite 500 ans av. J.-C., des bracelets creux remplis de zinc. Dans les ruines de Pompéi, on a découvert, il y a déjà quelques années, un beau fronton de fontaine dont la partie supérieure est recouverte de zinc métallique.

Voici deux faits positifs qui prouvent indubitablement que les anciens ont su extraire le zinc de ses minerais.

Paracelse, alchimiste du XVIe siècle, appliqua, le premier, le mot *zinc* à un métal particulier, qui, suivant lui, est composé surtout de cendres de cuivre.

Le zinc fut apporté de Chine, où l'exploitation de ce métal semble remonter à une époque fort reculée, par les Portugais, un siècle avant l'époque où il fut répandu en Europe comme objet de commerce. Cependant, d'après Lohnein, on fabriquait le zinc à Goslar dès avant l'année 1617.

Au commencement du XVIIe siècle, les Hollandais capturèrent un vaisseau portugais chargé d'une cargaison de zinc, qui fut vendue sous le nom de *speautre*, *spiauter*, *speauter* ou *spialter*, d'où le nom *speltrum*, introduit par Boyle, et le mot *speltor* qui est encore employé dans les ateliers d'Angleterre pour désigner ce métal.

Au XVIIe siècle, le zinc était importé en abondance des Indes orientales en Europe, sous le nom de *tutenag*.

« Il y a longtemps, dit Bergman, que l'on retire le zinc pur de ses mines dans les Indes orientales ; du moins est-il certain qu'on en apporta le siècle dernier

en Europe. En 1647, Jungius parlait du zinc des Indes. On en apporte encore aujourd'hui sous le nom de toutenague, qu'il faut bien distinguer d'un alliage portant le même nom (1). Von Lohneiss écrivait en 1617 qu'on avait anciennement et pendant longtemps recueilli du zinc dans les fonderies de Goslar.... Erasme Ebner de Nuremberg est le premier qui, dès 1550, ait employé la cadmie de Goslar pour faire du laiton. »

Stahl a donné une description de l'usine à zinc de Goslar, que nous croyons intéressant de reproduire ici : « On tire le zinc d'une mine de plomb qui se fond difficilement, quoiqu'elle ne soit ni pierreuse ni stérile, et qu'au contraire elle soit assez nette et composée de feuillets ou lames petites et interrompues. Trois des côtés du fourneau où l'on fond cette mine sont construits en briques; la quatrième ou la partie antérieure se ferme avec une plaque composée de plusieurs carreaux de pierre grise qui se refend comme l'ardoise, mais qui résiste au feu. On ne laisse à cette plaque que l'épaisseur d'un pouce, afin que dans le même temps que la mine est en fonte, cette plaque puisse être rafraîchie par l'air extérieur, ou par des aspersions d'eau froide, si la fraîcheur de l'air n'est pas suffisante.

« On emploie douze heures de feu non interrompu pour achever chaque fonte de la quantité de mine que le fourneau peut contenir. La mine étant en fonte par le secours des soufflets, le zinc se sépare du plomb, s'élève en fleurs, dont la plus grande partie s'attache aux parois du fourneau qui sont construites en briques, et y forme une croûte de l'épaisseur d'une plume à écrire, de la consistance ou sous la forme d'une terre cuite à demi vitrifiée.

« A chaque nouvelle fonte, il s'applique une nouvelle couche de cette matière à la précédente, et toutes les couches réunies de plusieurs fontes rétréciraient la capacité du fourneau, si on n'avait pas la précaution de les en détacher de temps en temps. Ces croûtes sont la *cadmia fornacum*.

« On trouve adhérente à la plaque de pierre qui ferme la partie antérieure du fourneau, une autre matière (moins calcinée) semblable à un plomb fondu, dont quelques parties paraissent presque réduites en chaux.

« A la fin de chaque fonte de mine, on ôte les charbons embrasés du bas de cette partie antérieure, on y substitue du charbon grossièrement pulvérisé, non embrasé, et l'on frappe la plaque à petits coups de marteau. Le zinc qui s'y était attaché se revivifie, et coule comme un étain en fusion, mais beaucoup plus ardent que l'étain ne le serait, et avec une flamme si brillante, qu'en peu de temps il serait réduit en cendres légères et blanches, s'il ne prenait pas dans l'instant la forme de métal en traversant le charbon pulvérisé qu'il embrase en passant. On l'en retire aussitôt qu'il est refroidi, et avec un feu modéré on le refond pour le mettre en pains ou lingots.

« On fait aussi près d'Aix-la-Chapelle une espèce de zinc qu'on nomme *Arco*.

(1) Hellot nous apprend que le zinc qui provenait des Indes orientales, sous forme de petits lingots plats, était ordinairement falsifié par les Indiens, qui introduisaient pendant la fonte, au milieu du lingot, une masse de fer dont le poids était souvent le tiers de celui du lingot.

Il se fabrique en faisant fondre la calamine avec du charbon de bois. Ce qui est moins purifié que l'arco, lequel est assez impur lui-même, se nomme *Raulis*. Il faut le purifier une seconde fois pour en faire l'arco. Les fondeurs retirent encore une autre matière blanchâtre qu'ils nomment en flamand *Bloeme*, et qui n'est autre chose que des fleurs de la calamine adhérentes à la partie supérieure du fourneau qui a servi à faire l'arco. »

Mais dès le commencement du XVe siècle, la calamine était déjà exploitée à Moresnet, ainsi qu'il résulte d'anciens documents, dans lesquels on voit que la concession d'une mine de zinc est accordée par le duc de Limbourg, en date du 5 juillet 1435. Dans un compte de 1439, on signale la montagne de calamine qu'avaient coutume d'exploiter ceux d'Aix. Cette exploitation, alors abandonnée, devait remonter à une époque assez lointaine. En 1454, eut lieu la reprise des travaux de cette mine, après l'octroi qui en avait été fait par Philippe-le-Bon au sieur Arnold van Zevel. Les produits de la mine de la Vieille Montagne étaient calcinés, ou comme l'on disait alors brûlés sur place, au moyen du charbon de bois fabriqué dans la forêt d'Hertogenwald. Ils étaient ensuite livrés dans les différentes localités où l'on fabriquait le laiton. On en consommait à Aix, à Stolberg, à Cornélius-Munster ; mais les fabricants de laiton de Dinant, de Bouvignes, d'Oignies et d'autres localités du pays de Namur, achetaient la plus grande partie de la production et la faisaient diriger vers leurs fabriques par charrettes d'abord jusqu'à Visé, et ensuite en utilisant deux grands cours d'eau, la Meuse et la Sambre.

La fabrication du laiton en Belgique, au moyen de la calamine, est donc plus ancienne que celle de Goslar.

« Henckel, continue Bergman, avait à la vérité annoncé en 1721, qu'on pouvait obtenir du zinc de la pierre calaminaire, par le moyen du *phlogistique*; mais il n'avait pas publié le procédé. C'est par la distillation qu'il a été retiré de ses mines par le célèbre Swab, conseiller du collège royal des mines, qui fit cette opération en 1742, à Vestervick en Dalécalie : il se proposait alors d'établir des ateliers pour retirer ce demi-métal en plus grande quantité ; mais plusieurs raisons lui firent dans la suite abandonner ce projet ; et l'illustre Margraff, qui n'avait aucune connaissance de ce qu'avaient fait les métallurgistes suédois, publia, en 1746, la méthode qu'il avait découverte de son côté.

« L'on ne connaissait pas les procédés par lesquels les Chinois traitent le zinc ; il y a plusieurs années qu'un anglais fit le voyage de Chine pour s'en instruire ; il revint dans sa patrie, et se flatta de rapporter des connaissances suffisantes sur cet objet ; mais il s'en réserva soigneusement le secret. Nous avons, appris cependant qu'on en avait eu communication dans les ateliers de Bristol, où l'on assure que l'on a traité le zinc par la distillation *per descensum*. Nous avons déjà dit qu'on le distillait *per ascensum* avec succès en Suède, et qu'il avait été retiré dans la suite en plus grande quantité par MM. Cronstedt et Rinman, aussi savants en métallurgie qu'en minéralogie. »

D'après l'évêque Watson, cet anglais, dont parle Bergman, ne serait autre que le Dr Lawson, qui, à son retour en Angleterre, aurait fondé les premières usines à zinc à Bristol. D'autres usines furent établies dans la même localité, en 1743, par Champion.

Pendant fort longtemps, on ignora la nature de la blende. En 1744, Funk inséra dans les Mémoires de l'Académie de Stockholm les résultats de ses expériences sur ce minéral, et annonça que la blende renfermait du zinc.

« Toutes les blendes, dit-il, donnent à la flamme une couleur d'un beau bleu, qui, comme on sait est propre au zinc. Il s'attachait aux parois des creusets une poudre et un enduit blanc, que l'on nomme *fleur de calamine*. Cette matière colorait le cuivre en jaune; elle lui donnait une augmentation en raison de la quantité qui était contenue dans chaque blende.

« Il suit de là : que toutes les blendes sont de vrais mines de zinc ; que les blendes ne sont pas une substance dépourvue de métal, mais que c'est une mine ; que comme ces blendes se trouvent en plusieurs endroits de la Suède, nous n'avons pas besoin d'avoir recours à d'autres pour nous procurer du zinc et de la calamine. »

Cependant, on continua encore à rejeter la blende comme inutile. On prétend que c'est Sanderson qui parvint, en 1780, à extraire le zinc de la blende préalablement grillée.

Le zinc fut considéré pendant assez longtemps comme un corps composé. Albert-le-Grand pensait qu'il contenait du fer ; Paracelse le regardait comme un cuivre altéré ; Kunckel, comme du mercure coagulé ; Schlutter, comme de l'étain rendu fragile par le soufre ; Lemery, comme une espèce de bismuth.

Hellot, Pott, Malouin, Lassone, Bergmann, Monnet, Baumé étudièrent les propriétés de ce métal, qui fut alors reconnu comme métal particulier, différent de tous les autres métaux.

Après l'annexion des provinces belges à la France, en 1795, le gouvernement de la République exploita lui-même, pour le compte de la nation, la mine de la Vieille-Montagne ; mais ce système de régie amena bientôt une grande décadence dans l'exploitation. Le gouvernement impérial y renonça, et, en 1806, il concéda la mine à un chimiste liégeois, l'abbé Daniel Dony avec « l'obligation de faire les épreuves qui seraient reconnues utiles pour parvenir à réduire, à l'aide de fourneaux appropriés, la calamine à l'état métallique. »

Dony parvint à en extraire le zinc, et inventa le procédé d'extraction dit *procédé belge*. Le hasard eut une grande part dans cette découverte. Dony cherchait à fondre la calamine dans un four à réverbère. Supposant que le minerai n'était pas assez chauffé pour provoquer la réaction désirée, il eut l'idée de le mélanger avec de la poussière de charbon. Puis, afin d'observer ce qui se passait dans l'appareil, il adapta sur les parois du four un pot à fleurs qui faisait saillie en avant du massif. Il vit bientôt, avec étonnement, le zinc venir se condenser en gouttelettes à travers le petit trou percé au fond du pot, lequel servait d'allonge.

De 1806 à 1831, la métallurgie du zinc se développa à St-Léonard, grâce aux recherches de Dony et aux efforts de Mosselman, dont les héritiers fondèrent la Société de la Vieille-Montagne.

En 1805, Sylvester et Hobson découvrirent la ductilité du zinc à 150°, ce qui permit de l'obtenir en feuilles minces ; ses emplois devinrent alors beaucoup plus nombreux, et sa production progressa dans une énorme proportion. Héron

de Villefosse évaluait la production de ce métal, en 1809, à 7.750 tonnes; en 1881, elle était de 260.000 tonnes, dont 30.000 étaient fournies par l'Amérique du Nord.

PRINCIPAUX COMPOSÉS DU ZINC

Sulfate de zinc. — Le sulfate de zinc a été préparé, pour la première fois, à Ramelsberg, par le prince Jules, duc de Brunswich, dit-on; il lui donna le nom d'*alun minéral*. On l'obtenait en grillant la blende, en lessivant le produit du grillage, et en faisant évaporer et cristalliser la liqueur; les cristaux étaient ensuite fondus dans leur eau de cristallisation, afin de chasser une partie de celle-ci; puis on agitait la liqueur, ce qui empêchait la formation de gros cristaux.

On ignora la composition de ce sel jusqu'en 1728, époque à laquelle Geoffroy publia, dans les Mémoires de l'Académie, son *Examen des différents vitriols*. « La couperose blanche ou le vitriol blanc, dit-il, nous vient de Goslar en masses blanches, dures et grenues comme le sucre en caissons. Cette matière produit à peu près les mêmes effets que les autres vitriols dans tous les essais qu'on en fait. Elle dépose une terre jaunâtre, lorsqu'on la dissout dans l'eau; on en tire un acide vitriolique, lorsqu'on la distille; et après la distillation, elle laisse une matière rouge à peu près semblable au colcother.

« J'ai pris de cette terre jaune précipitée par le sel de tartre, et après une forte calcination, je l'ai essayée au couteau aimanté; elle m'a donné quelques marques de fer, mais en petite quantité, ce qui m'a fait connaître que le fer n'est pas la base principale de ce vitriol; mais ayant mis en fonte un gros de cuivre rouge avec un demi-gros de cette terre jaune précipitée, j'ai eu un bouton de cuivre beaucoup plus pâle qu'il ne l'était avant la fonte. Cette altération de couleur m'a fait soupçonner que la pierre calaminaire pourrait être une des substances qui entrent dans la composition du vitriol blanc.

« Pour confirmer mes conjectures, j'ai pris différentes espèces de pierres calaminaires sur lesquelles j'ai versé séparément de l'esprit de soufre (acide sulfurique). Il a fermenté avec toutes, excepté avec celle du Berry. Après une longue digestion, j'ai fait évaporer l'humidité jusqu'à ce que la matière ait été réduite en consistance de bouillie épaisse. Enfin j'ai exposé toutes ces matières à l'air; elles ont fleuri, et m'ont donné des marques de vitriol. J'espérais que la calamine de Goslar me donnerait aussi ce sel que je cherchais, parce qu'elle avait commencé à pousser des fleurs salines blanches assez styptiques, et que d'ailleurs je savais que dans les environs de Goslar, où l'on travaille la couperose blanche, on trouve des montagnes entières de pierre calaminaire, et une grande quantité de vitriol : cependant ces premières fleurs que j'avais remarquées, ont produit après un long temps un vitriol qui, résous et coagulé, s'est trouvé être un sel vitriolique verdâtre. »

Cette couleur verdâtre provenait de l'oxyde de fer contenu dans la pierre calaminaire employée par Geoffroy, lequel s'était transformé en sulfate dans le traitement par l'acide sulfurique.

En 1735, Brandt confirma les expériences de Geoffroy. Il constata que le vitriol blanc calciné, puis traité par le charbon et le cuivre, donnait du laiton, et que le zinc dissous directement par l'acide sulfurique produisait un sel semblable à ce vitriol.

La même année, Hellot prépara le vitriol blanc en attaquant le zinc par l'acide sulfurique.

CADMIUM

Ce métal a été découvert au commencement de l'année 1818. L'année précédente, la fabrique de produits chimiques de Schönebeck avait fourni à plusieurs pharmacies allemandes un oxyde de zinc impur, qui avait été obtenu en Silésie en procédant à la réduction du zinc, et que l'on avait débarrassé par lévigation des impuretés qui pouvaient s'y trouver à l'état de simple mélange. Cet oxyde de zinc fut rejeté en différents endroits par les médecins, parce qu'on trouva qu'après l'avoir dissous dans un acide il donnait avec l'hydrogène sulfuré un précipité jaune, que l'on supposa provenir de la présence de l'arsenic. Ces observations furent faites sur différents points, de sorte que plusieurs personnes, éloignées les unes des autres, se trouvèrent amenées à analyser l'oxyde de zinc en question, et firent simultanément la découverte du nouveau métal.

La première notice, publiée à ce sujet, fut celle que Roloff inséra dans le cahier d'avril 1818 du *Journal médical de Hufeland*. Peu de temps après, Hermann, propriétaire de la fabrique de Schönebeck, annonça qu'il avait trouvé un métal nouveau dans l'oxyde de zinc de Silésie. Mais alors Stromeyer rappela que, dès la fin de l'année 1817, il l'avait trouvé dans l'oxyde de zinc impur et dans plusieurs minerais de zinc, et qu'il lui avait donné le nom de *cadmium*, tiré de *cadmia fossilis*, dénomination sous laquelle on désignait autrefois la calamine.

Voici le procédé indiqué, le 10 septembre 1818 à la Société de Gottingue, par Stromeyer, pour obtenir le cadmium : On commence par dissoudre dans l'acide sulfurique les substances qui contiennent le cadmium, et on fait passer dans la dissolution, contenant un excès suffisant d'acide, un courant d'hydrogène sulfuré : le précipité qui se forme est recueilli et bien lavé ; on le dissout dans l'acide chlorhydrique concentré, et on chasse l'excès d'acide par l'évaporation. On dissout le résidu dans l'eau, et on précipite par le carbonate d'ammoniaque, dont on met un excès pour redissoudre le zinc et le cuivre qui auraient pu être précipités par l'hydrogène sulfuré.

Le carbonate de cadmium étant bien lavé, on le calcine pour chasser l'acide carbonique, et on réduit l'oxyde qui reste en l'exposant à une légère chaleur rouge, dans une cornue de verre ou de terre, après l'avoir mêlé avec du noir de fumée.

CHAPITRE VII

LE FER ET SES PRINCIPAUX COMPOSÉS

FER

Le fer, quoique ayant été découvert par les hommes bien après l'or, l'argent et le cuivre, n'en est pas moins d'une antiquité fort respectable. Suivant M. Quiquerez, les vestiges des forges qu'on rencontre dans le Jura bernois remonteraient jusqu'à l'âge des cités lacustres. L'homme est-il redevable de ce métal si utile aux fers météoriques, qui durent tomber un peu partout à la surface du globe, et quelquefois en quantités assez considérables? Nordenskiold en a trouvé récemment au Groënland des masses nombreuses, qui atteignaient le poids de 20,000 kilogr. C'est fort probable, car dans les steppes de la Sibérie, en Laponie, etc., les indigènes se sont servi et se servent encore de blocs de fer météoriques pour en fabriquer des instruments de travail ou de guerre.

Plus tard, habitué déjà à traiter les minerais de cuivre, peu difficiles à réduire, l'homme essaya à convertir en métal les oxydes de fer si abondants à la surface de la terre, et dont la densité, la couleur avaient déjà frappé ses sens. Après quelques essais infructueux, et à l'aide d'appareils de fusion bien simples, il réussit enfin à obtenir ce métal précieux, dont les usages nombreux devaient croître d'une manière continue jusqu'à nos jours.

Proclus, commentant Hésiode, dit que la trempe du cuivre s'étant perdue, les hommes en vinrent ainsi à l'emploi du fer dans les combats. On a cherché à justifier, à l'appui des témoignages de l'histoire, la priorité du travail du cuivre sur celui du fer. Caylus insiste sur la facilité avec laquelle le cuivre entre en fusion et se prête aux empreintes, tandis que le fer qui n'est point apparent dans sa mine, n'était, d'ailleurs, pas connu en Grèce, en Asie, ni dans la partie de l'Afrique fréquentée des anciens. Buffon ajoute que la mine de fer étant plus difficile à fondre, il a dû se passer bien des siècles avant que les hommes aient trouvé le moyen de la réduire.

« Les Péruviens et les Mexicains n'avaient, dit Buffon, en ouvrages travaillés, que de l'or, de l'argent, du cuivre et point de fer... Nos premiers pères ont donc usé, consommé les premiers cuivres de l'ancienne nature ; c'est pour cette raison que nous ne trouvons presque plus de cuivre primitif dans notre Europe,

non plus qu'en Asie ; il a été consommé par l'usage qu'en ont fait les habitants de ces deux parties du monde, très anciennement peuplées et policées, au lieu qu'en Afrique, et surtout dans le continent de l'Amérique, où les hommes sont plus nouveaux et n'ont jamais été bien civilisés, on trouve encore aujourd'hui des blocs énormes de cuivre en masse, qui n'a besoin que d'une première fusion pour donner un métal pur. »

Cependant les documents les plus anciens de l'histoire mentionnent ce métal, dont la découverte est attribuée, par chaque peuple, à un être divin. Les Hébreux font honneur de sa découverte à Tubal-Caïn, les Grecs l'attribuent à Cybèle, à Prométhée, aux Cyclopes, aux Corybantes, et surtout aux Dactyles du mont Ida. « Les Dactiles étaient, dit le scoliaste d'Apollonius, des enchanteurs et des magiciens qui passent pour avoir trouvé le fer. »

« On appela les Dactyles (mot signifiant proprement les *doigts* de la main) *magiciens, enchanteurs*, et ce nom s'explique sans peine. Que l'on se représente, en effet, l'étonnement des premiers hommes quand ils virent la terre ordinaire se transformer, sous les doigts des premiers métallurges, en une substance solide, brillante et sonore, et l'on concevra qu'ils aient supposé dans cet art quelque vertu surnaturelle » (Rossignol, *Les métaux dans l'antiquité*).

Comme le remarque Karsten, la preuve qu'on attachait un grand prix à ce métal dans les temps antiques, c'est qu'on croyait que la divinité n'avait pas jugé indigne d'elle de s'occuper du travail du fer, et les idées qu'on avait des forges de Vulcain et des Cyclopes peignent assez les obstacles que l'on rencontrait à le mettre en œuvre.

« C'est, dit M. Bataillard, vers la fin du XIVe siècle avant Jésus-Christ, que les Hellènes envahirent la Grèce. Ils s'y trouvèrent en relation directe avec les grands métallurges de race pélasgique et chamitique qu'on appelle les Dactyles, les Curètes, les Corybantes, les Cabires, les Telchines, les Sinties. Et cependant, encore au temps d'Homère, trois siècles au moins après l'établissement des Hellènes en Grèce, une dizaine de siècles avant J.-C., lorsque dans ces régions, comme en Troade, le fer avait déjà commencé à remplacer le bronze, tous les beaux produits de la métallurgie venaient aux Grecs de l'étranger, de Chypre, de Thrace, d'Egypte, de Sidon. L'érudit très compétent auquel j'emprunte cette remarque, M. E. Saglio (dans l'important article *Cælatura* du *Dict. des antiquités gr. et rom.*) ajoute : « Nulle part il n'est question dans les poèmes d'Homère de « l'exploitation des mines; les métaux que les Grecs possèdent leur sont ve- « nus par le commerce ou par la rapine. » Vers le même endroit, parlant de l'ouvrier en toute espèce de métaux, qu'on appelait χαλκεύς, parce que le cuivre ou le bronze « avait été le premier et était resté le plus communément employé » il dit encore : « Nous pouvons nous le figurer, ouvrier ambulant, venant quand il est mandé chez un homme riche, qui désire avoir de lui une arme ou une parure; celui-ci lui fournit la matière nécessaire... » N'est-il pas naturel de voir dans ces *ouvriers ambulants* des restes de ces peuplades pélasgiques qui se livraient depuis si longtemps au travail des métaux, et que les Grecs avaient supplantés, mais que certainement ils n'avaient ni détruites ni complètement expulsées. »

C'est aussi l'avis de M. Berthelot : « A la vérité, dit-il, les métaux usuels et leurs alliages semblent avoir été transportés autrefois à travers le monde par des fondeurs nomades, analogues aux Tziganes et qui passaient partout. »

Et aujourd'hui même, les ouvriers nomades qui descendent des montagnes de l'Auvergne, des Vosges ou des Alpes, sur les places et carrefours de nos villages, ne semblent-ils pas être les descendants de ces métallurges primitifs?

« Un pochon en fer, muni d'un long manche, luté avec de l'argile mêlée de crottin de cheval, devient leur creuset, qui, d'ailleurs, est enterré jusqu'à son bord, de manière à être fortement calé. Ils le remplissent de charbon dont la combustion est activée par un soufflet à tuyère légèrement plongeante. Sur ce brasier, ils jettent des morceaux de marmite, avec de nouvelles charges de charbon, au fur et à mesure du besoin. Les débris entrent en fusion, et le produit liquéfié se rassemble dans la cuillère. Leur moulerie est tout aussi élémentaire. Le sable se trouve dans le fossé de la route, et presque toujours sa consistance est suffisante, parce qu'aux sablons produits par la trituration des graviers, s'est ajoutée une certaine quantité de terre grasse. Enfin, tout étant prêt, le pochon manœuvré à l'aide de son manche, sert à couler après avoir servi à fondre. C'est même, sans doute, de cet instrument rudimentaire et pourtant susceptible de se prêter à d'autres instruments métallurgiques qu'est dérivé le fourneau *à manche*, par suite des diverses modifications qu'il dût subir pour se prêter aux industries plus raffinées des usines » (Fournet, *Du mineur*).

Les Chalybes, qui habitaient sur les bords du Pont-Euxin, passaient pour très habiles à travailler le fer par l'emploi de la trempe. La connaissance de la trempe du fer est en effet très ancienne. Homère en parle d'une façon très nette, à propos de Polyphème, auquel Ulysse creva un œil avec un pieu. « Et il se fit entendre, dit Homère, un sifflement semblable à celui que produit une hache rougie au feu et trempée dans l'eau froide ; car c'est là ce qui donne au fer la force et la dureté. »

On ne connaît pas de peuple qui ait travaillé le fer et l'acier antérieurement aux Chaldéens et aux Assyriens, et il pourrait y avoir une grande part de vérité dans la théorie historique qui explique par la possession de ces deux métaux la longue et redoutable domination de Ninive dans le monde antique. Leurs armes, leurs cottes de maille, leurs casques, leurs outils, socs de charrue, pioches, pics, crochets, etc., étaient en fer. Ce métal entrait également dans leurs constructions. Diodore de Sicile, parlant des piles d'un pont qui traversait l'Euphrate à Babylone, dit que les pierres étaient assujetties par des crampons de fer, et les jointures soudées avec du plomb fondu.

On discute encore aujourd'hui pour savoir si les Egyptiens ont connu anciennement l'usage du fer. Quand on examine leurs obélisques, hauts de 30 mètres et travaillés artistement malgré la dureté du granit dont ils sont formés, quand on voit la netteté et la profondeur des hiéroglyphes taillés dans cette pierre, on est tenté d'affirmer que les Egyptiens devaient faire usage de l'acier trempé.

On n'a retrouvé cependant aucun instrument de ce métal remontant à une

époque un peu éloignée, sauf un morceau de fer encastré dans les assises de la grande pyramide de Gizeh. Mais on a remarqué que déjà, sous l'ancien Empire, les lames des outils tranchants représentés par les peintures étaient de trois couleurs différentes, les unes noires, les autres rouges et les autres bleues, ce qui paraît indiquer qu'il y en avait en silex, en cuivre et en acier.

Dans des peintures moins anciennes, on voit des bouchers affilant leurs couteaux sur des aiguisoirs bleutés qui seraient des aiguisoirs d'acier. Quoi qu'il en soit, il paraît certain que le fer n'était pas d'un usage bien répandu pendant les premières périodes de l'histoire égyptienne, et des traces cuivreuses retrouvées dans les arêtes des sculptures permettent de penser que ces arêtes furent taillées avec du bronze.

Les Carthaginois remplacèrent de bonne heure le bronze par le fer ; on a trouvé en Espagne, dans une galerie d'une mine de plomb argentifère, à 110 mètres de profondeur, des pics en fer à grains aciéreux, à côté de médailles carthaginoises.

Du temps de l'auteur du Pentateuque, le fer servait à fabriquer des glaives et des outils tranchants. Un passage du Deutéronome montre bien le prix qu'on attachait alors à ce métal. Dans sa description de la terre promise, Moïse dit aux Israélites : « C'est une terre où les pierres sont de fer; et où l'on peut extraire du cuivre des montagnes. » Cependant 830 ans avant J.-C. le fer est utilisé dans les constructions du temple de Salomon.

Les colonies égyptiennes qui fondèrent Thèbes et Athènes durent apporter dans leur nouvelle patrie la connaissance du fer, si elle n'y existait déjà. A l'époque de la guerre de Troie, ce métal est encore assez précieux, pour qu'Achille remette une boule de fer au vainqueur des jeux célébrés en l'honneur des funérailles de Patrocle.

L'homme devint peu à peu assez habile à travailler ce métal rebelle, pour qu'Alyate, roi de Lydie, offrit à l'oracle de Delphes une coupe en fer, d'un travail si parfait, qu'elle fut jugée digne de figurer parmi les présents les plus riches de l'oracle.

Lycurgue proscrivit l'or et l'argent de Sparte, et décréta pour la monnaie l'usage du fer. De la Grèce, l'art du forgeron passa en Italie, en Espagne et en Afrique. On vantait les mines de fer de la Noricie, et celles de l'île d'Elbe, exploitées 700 ans avant notre ère. Ces dernières semblent bien mériter l'épithète d'inépuisables *(inexhausta)* que leur donne Virgile.

Cependant les Romains ne connurent ce métal que quelques siècles plus tard. Mais ils l'employèrent ensuite à un grand nombre d'usages.

On trouve dans un grand nombre de localités de la France des vestiges d'anciennes fonderies de fer, ce qui prouve que les Gaulois, qui du reste étaient privilégiés par la présence du minerai dans leur sol et aussi par les forêts immenses qui couvraient alors la contrée, fabriquaient et travaillaient le fer. « Au delà des dates qui nous sont fournies par les Romains dans le récit de leurs luttes contre les Gaulois, dit M. Jules Garnier, l'histoire est muette pour nous éclairer sur les travaux sidérurgiques de nos pères ; mais il nous semble très probable qu'ils y étaient habitués depuis une époque fort lointaine.

« Le premier historien de la Gaule, Jules César, ne manque pas de mentionner la perfection et l'importance du travail du fer en Bretagne ; c'est avec étonnement que le grand général voit les *barbares*, les Vénètes, qui peuplaient les côtes de l'Océan, forger des chaînes et des ancres pour leurs navires, pendant que les Romains employaient encore des cordages en chanvre pour retenir les vaisseaux. L'industrie du mineur, si intimement liée à celle du forgeron, fut même utilisée par nos pères pour essayer de résister aux envahisseurs. César nous l'apprend encore, quand il nous dit qu'au siège d'Avaricum (Bourges) les habitants de la ville, habitués aux travaux des mines de fer, établissaient de longues galeries souterraines, au moyen desquelles ils venaient saper les terrassement que les Romains élevaient autour de la ville ».

Cependant les Gaulois ne connurent l'acier que fort tard ; pour résister aux Romains ils n'avaient que leurs épées en fer sans pointe, qui s'émoussaient contre les glaives en bronze et les cuirasses de leurs envahisseurs. Mais ils apprirent bien vite cette fabrication nouvelle, et, sous la domination impériale, pour utiliser l'habileté si renommée des ouvriers gaulois, on établit de grandes manufactures d'État à Strasbourg et à Macon pour la fabrication des traits et des flèches, à Autun, Amiens et Soissons pour les boucliers et les cuirasses, à Reims pour les épées.

Comment le fer était-il obtenu dans l'antiquité ? Pour répondre à cette question, il suffit d'examiner les méthodes sidérurgiques employées encore par les peuplades sauvages.

Les esquimaux du Groënland, avant l'introduction dans leur contrée désolée des produits européens, se servaient de fer météorique pour fabriquer des armes et des couteaux ; ils détachaient par le choc des écailles d'un de ces blocs et les emmanchaient dans une rainure pratiquée dans un morceau de bois. Pallas rapporte que les habitants des steppes de la Sibérie détachaient des lamelles des blocs de fer météoriques et les martelaient pour en faire des instruments de travail. Le même fait a été constaté en Laponie. C'est là la première étape de l'industrie du fer.

L'homme ensuite, plus habile dans les procédés métallurgiques, grâce à l'école qu'il avait faite en extrayant d'autres métaux de leurs minerais, parvint à réduire les minerais de fer en employant des méthodes très simples, qui ne devaient pas différer beaucoup de celle que Mongo-Parck et Schweinfurth virent mettre en pratique par les naturels de l'intérieur de l'Afrique.

Voici, d'après Schweinfurth, comment les Diours, peuplades de l'intérieur de l'Afrique, préparent le fer. « Les fourneaux dont cette peuplade fait usage sont des cônes d'argile qui n'ont pas plus de quatre pieds d'élévation, et dont la partie supérieure s'élargit en manière de gobelet. Tous ceux que j'ai vus différaient si peu les uns des autres, quant à la forme, qu'ils m'ont semblé avoir été construits d'après un même modèle, rigoureusement suivi. Leur faible dimension tient à l'extrême difficulté qu'il y a d'empêcher l'argile de se fendre en séchant, difficulté qui s'accroît avec la masse. La cuvette supérieure communique par un étroit goulot avec la cavité qu'elle surmonte et qui est remplie de charbon. Elle reçoit le minerai sous forme de petits fragments d'environ un pouce cube. Le

vide intérieur du fourneau descend plus bas que le niveau du sol ; à mesure de la fusion, la fonte traverse le brasier et tombe dans le creuset au milieu d'une pile de scories. A la base du fourneau sont quatre ouvertures, dont l'une est assez grande pour permettre l'enlèvement du laitier ; les trois autres sont fermées par des tuyères qui atteignent le milieu du bassin. Il fut répondu à mes questions que jamais on n'employait de soufflet : qu'un feu trop vif était nuisible, et occasionnait une déperdition de métal. Un peu plus d'un jour et demi, environ quarante heures, est la période voulue pour assurer le succès de l'opération. Quand la flamme a traversé toute la masse de la cuvette, on présume que le fondage est terminé.

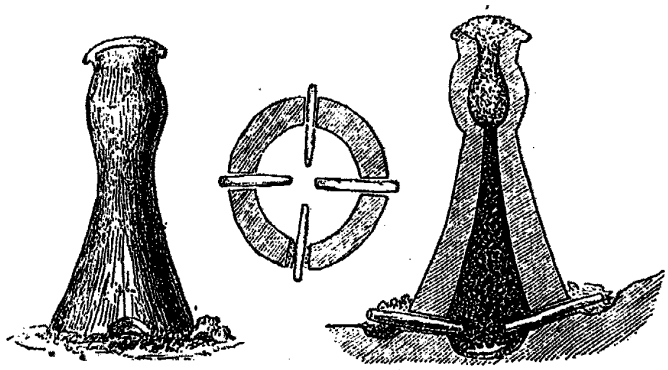


Fig. 64. Fabrication du fer en Afrique (Diours).

« Chez les Bougos, l'appareil et les procédés ne sont plus les mêmes ; le fourneau est en général à trois compartiments, des soufflets y sont adaptés, et le minerai est disposé couche par couche, alternant avec les lits de combustible. Le dépôt du métal est refondu, et la portion la plus lourde, qui se détache par granules ou par folioles, est de nouveau soumise au feu dans des creusets d'argile. Ces parcelles chauffées au rouge, sont alors battues avec une grosse pierre, et réunies en un lingot dont un martelage suffisant chasse les dernières impuretés. Près de la moitié du métal s'éparpille dans le cours du traitement, et serait perdue si les ouvriers n'avaient grand soin de la recueillir. Très homogène et très malléable, le fer obtenu de cette façon égale tout à fait le meilleur fer forgé de notre pays. » (*Voyage au cœur de l'Afrique*).

Mongo-Parck décrit ainsi le procédé suivi par certaines peuplades de l'intérieur de l'Afrique.

« Les nègres de la côte, approvisionnés de fer à bon marché par les européens, ne tentent jamais cette fabrication ; mais dans l'intérieur, les indigènes fondent ce métal utile en quantités telles, que non seulement ils en façonnent eux-mêmes et pour leur usage toutes les armes et tous les instruments nécessaires, mais encore ils en font un article de commerce actif avec les États voisins. Pendant mon séjour à Kamalia, il y avait un fourneau à fer presque à ma porte ; le propriétaire et ses ouvriers ne faisaient aucun secret de leur manière d'opérer, et

me permettaient d'étudier à loisir le fourneau et de les aider à casser le minerai. Le fourneau d'argile avait la forme d'une tour circulaire de 3 mètres environ de hauteur, et de $0^m,90$ de diamètre, entouré, en deux endroits, de cercles d'osier, pour que l'argile n'éclatât pas et ne tombât pas en morceaux par l'action de la chaleur. Autour de la partie inférieure, au niveau du sol (mais pas aussi bas que le fonds du fourneau qui était presque concave) on avait pratiqué sept ouvertures, dans chacune desquelles passaient trois tuyaux d'argile; ces ouvertures étaient replâtrées de telle manière que l'air ne pouvait entrer dans le fourneau que par les tuyaux dont l'ouverture et la fermeture servaient à régler le feu. Ces tuyaux se fabriquaient en gâchant un mélange compacte d'argile et de gazon autour d'un rouleau de bois uni que l'on retirait dès que l'argile commençait à faire prise; on laissait les tuyaux sécher au soleil. Le minerai que j'ai vu employer était très lourd, de couleur rouge terne, tacheté de gris; il était cassé en morceaux de la dimension d'un œuf de poule. On commençait par mettre dans le fourneau un fagot de bois sec, qu'on recouvrait d'une quantité considérable de charbon apporté des forêts voisines. Sur ce charbon, on étendait une couche de minerai, puis une autre couche de charbon et ainsi de suite, jusqu'à ce que le fourneau fût plein. On allumait par l'un des tuyaux et on soufflait pendant quelque temps avec des soufflets en peau de chèvre. L'opération marchait d'abord très lentement, et la flamme ne paraissait au-dessus du fourneau qu'au bout de quelques heures; mais alors la masse brûlait avec une grande énergie pendant toute la première nuit, et les ouvriers surveillants ajoutaient du charbon par intervalles. Le jour suivant, le feu devenu moins ardent, on retirait quelques tuyaux, ce qui permettait à l'air de pénétrer plus librement dans le fourneau; mais la température était encore très élevée, et une flamme bleuâtre montait à quelques pieds au-dessus du gueulard. Le troisième jour, à partir de la mise en feu, on enleva tous les tuyaux; les extrémités de la plupart avaient été vitrifiées par la chaleur; on en retira le métal que quelques jours plus tard, lorsque le tout était parfaitement refroidi. Une partie du fourneau fut alors abattu, et le fer apparut sous forme d'une masse irrégulière avec des morceaux de charbon agglutinés. Il était sonore, et la cassure sur les parties brisées offrait un grain semblable à celui de l'acier. Le propriétaire m'apprit que bien des parties de ce massiau étaient inutiles, mais qu'il restait encore assez de bon fer pour compenser le déchet. Ce fer, ou plutôt cet acier, est façonné en instruments divers par des chauffes successives à la forge, qu'alimentait une paire de doubles soufflets de très simple construction, faits de deux peaux de chèvre, et dont les tuyaux, réunis avant de pénétrer dans le foyer, fournissent un vent continu et très régulier. Le marteau, les tenailles et l'enclume sont de forme très ordinaire, et la main d'œuvre (surtout pour la fabrication des couteaux et des lames) ne manque pas de mérite. Le fer est, à la vérité, dur et fragile, et il exige beaucoup de main d'œuvre avant de se prêter aux usages économiques. (*Travel in the interior of Africa*, par Mongo-Parck. London 1799).

Le soufflet employé par ces sauvages est un perfectionnement important, qui ne s'introduisit qu'assez tard dans la métallurgie du fer; en effet, dans les vestiges de fourneaux retrouvés par M. Quinquerez dans le Jura bernois, dans la

Haute-Alsace, dans le canton de Bâle, etc, il n'existe aucune trace de soufflet. On n'avait recours, à cette époque, qu'au tirage naturel, que l'on favorisait au moyen d'une cheminée placée au sommet du fourneau. Cependant l'usage des soufflets est relativement fort ancien, car Homère représente Hephœtos (Vulcain) réunissant les matières qui doivent constituer le bouclier d'Achille et les plaçant dans un fourneau dont le feu est activé par vingt paires de soufflets (φῦσαι).

Depuis un temps immémorial, les Hindous extrayent le fer de ses minerais par la méthode directe, comme l'attestent les énormes tas de scories qu'on rencontre dans diverses parties de l'Inde. Voici, d'après M. Blanford, attaché au service géologique de la carte de l'Inde, la description des procédés suivis à Orissa dans le bas Bengale :

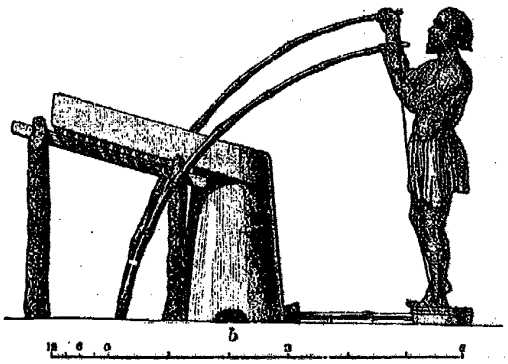


Fig. 64. Foyer des Méhals (vue de côté).

« La forme des foyers représentés dans les figures ci-jointes est celles qu'ont adoptée les Méhals, tributaires d'Orissa ; on peut la regarder comme le type, avec quelques légères modifications, des foyers employés généralement dans le le Bengale inférieur. Le foyer qui a servi à faire les dessins était en feu pendant notre visite au village de Kunkerai, habité exclusivement, comme tous les villages de cette partie du Bengale, par des fondeurs de fer ; ils se distinguent des autres villages environnants adonnés à l'agriculture par la malpropreté, la pauvreté et la condition dégradée de ses habitants. Les fondeurs d'Orissa forment généralement dans le Bengale une classe à part ; ils appartiennent aux tribus aborigènes isolés sous différents noms, dans les parties montagneuses de la Péninsule, et que les ethnologistes modernes regardent comme les survivants dégénérés de l'ancienne race tamul. Il existe à Orissa plusieurs de ces tribus qui ont atteint différents degrés de civilisation : les fondeurs de fer du Talcheer et des districts voisins appartiennent aux grandes tribus des Kôls ou Coles. Ils ont jusqu'à un certain point des habitudes nomades ; car ils ne restent dans un endroit qu'autant qu'ils y trouvent en abondance du minerai et du bois. A défaut de ces éléments, ou ce qui arrive souvent, à certains signes que ces communautés superstitieuses regardent comme de mauvais présages, ils se transportent

avec leur matériel dans des sites plus propices, où ils travaillent de nouveau. Les grandes pluies et les jungles dissimulent bientôt l'emplacement de ces villages abandonnés ; d'énormes tas de scories subsistent seuls pour attester pendant des siècles la vitalité de cet art encore dans l'enfance. On rencontre souvent des amas de scories dans les jungles où de mémoire d'homme il n'a existé aucune usine à fer.

« Dans le foyer que nous allons décrire, les seules parties essentielles, c'est-à-dire les parties communes à tous les feux d'Orissa, sont un corps cylindrique ou foyer proprement dit et un appareil à soufflets. Nous n'avons remarqué le plateau en terre incliné, avec supports en bois et en bambou, que dans quelques villages. Le foyer est des plus grossiers ; il est en sable très ferrugineux, humecté d'eau et pétri ; on le renforce ordinairement par une espèce de car-

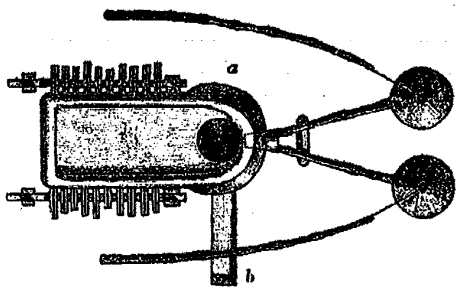


Fig. 65. Foyer des Mèhals (plan).

casse ou par des cerceaux en bois flexible (fig. 66 et 68) sur lesquels la terre est appliquée. Sa forme varie entre celle d'un cylindre, plus ou moins circulaire, et un tronc de cône assez aigu ; les parois ont une épaisseur égale (environ

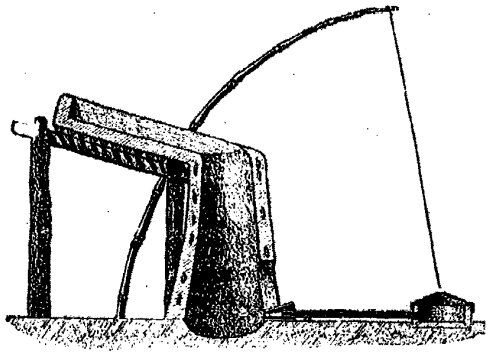


Fig. 66. Foyer des Mèhals (coupe verticale par le centre et par l'un des soufflets).

0m,07) ou plutôt elles s'épaississent un peu à la base. Le foyer a généralement près de 0m,90 de hauteur et l'intérieur environ 0m,30 de diamètre ; mais les dimensions varient avec l'habileté de l'ouvrier ou plus vraisemblablement avec

la coutume ou le hasard. Deux ouvertures sont ménagées à la base du foyer : l'une sur le devant d'environ 0m,30 de hauteur, un peu moins large que le diamètre intérieur du fourneau, par laquelle on retire la masse de fer spongieux ; elle reste lutée, après y avoir introduit la petite tuyère conique, pendant la fonte. Cette tuyère est d'habitude faite avec les mêmes matériaux que le foyer, c'est-à-dire avec un sable rouge argileux, pétri à la main sous la forme voulue et desséché au soleil ; parfois on n'emploie pour tuyère qu'un cylindre d'argile détrempée, dans laquelle on fait un trou où pénètrent les cannes de bambou communiquant avec le soufflet. L'autre ouverture, plus petite, est placée sur l'un des côtés du fourneau au-dessus du sol ; elle établit une communication entre le fond de la chambre du foyer et une petite tranchée dans laquelle la scorie coule à travers une petite pile de charbon (fig. 64 et 65). La sole du foyer est légèrement inclinée vers ce chio afin de permettre à la scorie de couler librement ; celle-ci se solidifie au sortir du foyer, sous la forme de gâteaux vésiculaires que les ouvriers retirent avec des pinces.

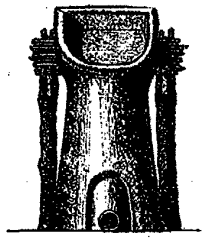


Fig. 67 (vue de face).

« Le plateau incliné à l'arrière du foyer, comme nous l'avons déjà dit, n'est usité que dans certaines localités ; il est fait avec les mêmes matériaux et supporté par un lit de bambous qu'étaye un tréteau en bois. La provision de charbon empilée sur le plateau est poussée dans le foyer, au fur et à mesure des besoins.

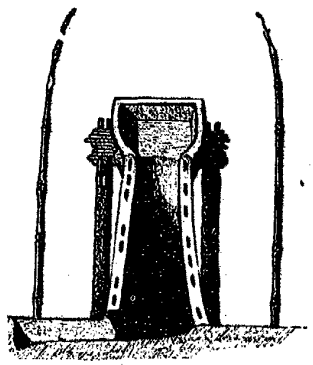


Fig. 68. Coupe verticale suivant la ligne *a b* du plan.

« L'appareil soufflant d'Orissa est très ingénieux ; c'est peut-être de tous les soufflets à main celui qui réalise la plus grande économie de main-d'œuvre. On en voit des coupes dans les figures 69 et 70 ; ici gonflé et là comprimé.

« Il consiste en un tronc circulaire de bois dur, ordinairement du *mango*, grossièrement creusé et recouvert d'un morceau de peau de buffle percé d'un petit trou au centre. Dans ce trou passe une grosse corde au bout de laquelle est fixé un petit morceau de bois qui la retient en dedans du



Fig. 69. Coupe transversale de l'un des soufflets gonflés.

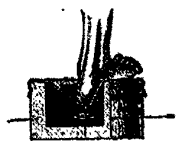


Fig. 70. Coupe de l'un des soufflets montrant le mouvement du pied pour comprimer.

soufflet ; l'autre bout est attaché à un bambou recourbé et fiché en terre. Ce

bambou fonctionne comme un ressort; il tire la corde et avec elle l'obturateur en cuir du soufflet sur toute la largeur, tandis que l'air entre par le trou du milieu. Une fois rempli, l'ouvrier place son pied sur la peau, ferme le trou avec son talon, et portant tout le poids de son corps sur ce pied, comprime la peau et chasse l'air dans le bambou creux qui communique avec le fourneau; il tire en même temps le bambou avec le bras correspondant. Deux soufflets semblables sont placés côte à côte, et les cannes creuses de bambou débouchent dans la même tuyère; en sautant ainsi alternativement sur chaque soufflet, l'ouvrier obtient un vent presque continu.

« Nous n'avons vu cette forme de soufflet qu'à Orissa. Cependant les soufflets varient beaucoup dans les différentes parties de l'Inde.

« Les dessins sont enjolivés sous le rapport de la régularité et de la netteté de la construction, mais les dimensions, etc., ont été fidèlement copiées sur l'original. »

Ces procédés primitifs perfectionnés peu à peu donnèrent un procédé d'extraction du fer, analogue à la méthode catalane, dont l'invention est attribuée aux Romains, et qui s'est perpétuée jusqu'à nos jours. Les scories retrouvées renferment, en effet, beaucoup de fer, comme celles de la méthode catalane, et peuvent être comparées à nos scories d'affinerie ou de puddlage. Cette méthode passa de l'île d'Elbe et de la Corse en Espagne et dans les Pyrénées, où elle est encore pratiquée à l'heure actuelle. Mais elle diffère des procédés primitifs en ce sens que le vent, au lieu d'arriver à la base du foyer, est lancé au-dessus de l'amas de charbon et de minerai. « La tradition encore vivante dans ces pays, dit M. Jules Garnier, nous apprend que ces petites forges à bras étaient d'abord à feu soufflé par de simples peaux cousues, des outres, en un mot. Plus tard apparut le soufflet en *éventail*, si répandu aujourd'hui ; on faisait alors 5 à 6 kilogr. de fer par opération. Mais le besoin du fer se faisant sentir davantage, les foyers s'élargirent, et l'on obtint jusqu'à 15 kilog. de métal à la fois ». Vers l'an 1500 on construisit dans les Pyrénées un marteau mû par une roue hydraulique, mais ce ne fut que plus tard, vers 1700, que l'on importa d'Italie la *trompe*.

« La découverte de la *fonte des minerais*, disent MM. Petitgand et Ronna, ne fut pas l'œuvre d'un jour, ni le résultat d'appréciations scientifiques ; elle fut l'œuvre patiente d'efforts individuels, *de secrets*, révélés et transmis par une simple routine.

« Que ces secrets aient été ou non le résultat d'une sorte d'instruction supérieure aux spéculations de la science, les théories ne se sont évidemment produites et n'ont pu se produire qu'après l'expérimentation persévérante des gens du métier.

« A l'origine, un trou de quelques décimètres de profondeur, creusé dans la terre, ou un vide dans un rocher, était rempli de bois et de minerai; le vent aidait seul la combustion ; le feu réduisait le minerai au contact du charbon, et les gangues rencontraient dans la portion du minerai non réduite les éléments nécessaires à la fusion. Le faible degré de chaleur dégagée par un appareil aussi rudimentaire exigeait des minerais très fusibles ; de là, les longues difficultés

du traitement de certains métaux, comme le fer. Ces procédés informes sont ceux que l'on a retrouvés chez les aborigènes de l'Afrique et du Nouveu-Monde.

« Plus tard, on substitua à l'incertitude et à l'irrégularité du vent, l'action de l'outre gonflé d'air, et à ces appareils le bas foyer, le four à *masse*, à *lopins*, à *loupes* ou morceaux (*stuckofen*). On augmenta peu à peu la capacité de la cuve et on y accrut la chaleur à l'aide d'une insufflation plus puissante de l'air. Modifiés de diverses manières, suivant les pays, les *bas* et *moyens* foyers donnèrent lieu à autant de manipulations différentes connues sous les noms de méthodes suédoise, allemande, styrienne, carinthienne, corse, catalane, navarraise, biscayenne, etc., et quoique la métallurgie en ait plus tard perfectionné quelques-unes, nous les considérons avec M. Fournet, comme des indices de la première fabrication du fer, qui avait pour but de l'obtenir en parties réunies et immédiatement malléables. On reconnut pour le minerai de fer, que les produits se liquéfiaient mieux quand le fourneau était plus élancé, parce que la surélévation de température y était plus continue. On allongea donc les fourneaux de 2 à 3 mètres, puis à 5 et plus tard à 7 mètres ; c'était le *haut-fourneau*. La sédérurgie avait ainsi vaincu les difficultés qui entravaient ses progrès... Les ateliers, quittant les montagnes peu accessibles, s'implantèrent au fond des vallées, sur les cours d'eau pour y trouver la force motrice et les moyens de transport des matières premières ».

Les procédés primitifs de fabrication du fer offraient de grands inconvénients; comme on n'ajoutait pas de fondants, une certaine quantité de l'oxyde de fer, au lieu de passer à l'état métallique, se combinait avec les gangues du minerai pour constituer avec elles un protoxyde irréductible, mais fusible ; de là une perte dans la quantité du produit obtenu, qui pouvait, dans certains cas, devenir considérable. Quelques minerais compactes, tel que le fer oxydulé par exemple, quoique très riches, restaient intraitables par les bas-fourneaux, dont la température n'était pas suffisante pour en effectuer la réduction ; ce fait explique pourquoi, dans la plupart des contrées où abonde le fer oxydulé, celui-ci n'a été l'objet d'aucune exploitation sérieuse jusqu'aux temps modernes. En outre, il fallait, à chaque opération, refroidir les fourneaux pour extraire les lopins, et les rallumer ensuite, ce qui occasionnait une perte de temps et une grande consommation de combustibles. « A ces inconvénients, dit Fournet, se joignaient ceux de l'exiguité et de l'inconstance des produits, si bien que nos laborieux métallurgistes ont dû chercher à résoudre la question complexe de l'économie de temps, de charbon, de la matière métallique et du traitement du minerai qui, jusqu'alors, s'étaient soustraits à leurs opérations.

« En cela ils se laissèrent, comme d'habitude, guider par l'observation des résultats de leurs pratiques. Déjà les stukofen les plus élevés fournissaient, indépendamment des parties malléables, une certaine quantité de fer liquide, ou plutôt de la véritable *fonte*, qui les embarrassa peut-être dans le principe, mais dont les qualités, sinon la composition, ne devaient pas tarder à être appréciées. Un affinage du genre de celui qu'ils faisaient subir aux lopins pour les purger de leurs impuretés démontra, en outre, que cette fonte était conversible en fer non moins ductile que le produit habituel des anciennes opérations.

« Dès lors l'idée d'activer le feu à l'aide de soufflets plus puissants et de donner une plus grande hauteur aux anciens fourneaux, pour n'avoir plus que des corps liquéfiables, dut nécessairement germer dans leur imagination. Par cette modification, ils se débarrassaient de la nécessité de suspendre la marche de leur appareil, puisqu'une simple percée, établie au niveau du fond du creuset, suffisait pour faire écouler, à des intervalles convenables, les masses fluides qui s'accumulaient successivement dans sa cavité. D'intermittente qu'elle avait été jusqu'alors, l'opération devint continue. En sus, pour augmenter, par l'intervention d'une plus forte chaleur, la liquidité des produits, tout en soustrayant, autant que possible, la fonte à l'action du jet d'air de la soufflerie, on eut soin de rétrécir notablement la partie inférieure de la cuve.

« Ces changements convertirent le *stuckofen* en *flussofen*, soit en français, le *fourneau à lopins* en *fourneau de fusion*. Toutefois, il n'en restait pas moins à vaincre une autre grande difficulté, savoir celle de l'amoindrissement des déchets occasionnés par l'action dissolvante de la silice. De nos jours, cette seconde partie du problème paraît fort simple, puisque les nombreuses expériences des chimistes, nos devanciers, ont démontré que pour rendre le nouveau silicate plus fusible, il suffit de déplacer l'oxyde de fer par une base plus énergique qui, métallurgiquement et économiquement parlant, n'est autre chose que la chaux aidée d'un peu d'alumine ou d'argile. Mais en se reportant à l'époque où ces propriétés des corps étaient encore inconnues, on comprend que, par le fait, il y avait à franchir un immense saut, et je ne puis mieux faire ressortir son amplitude qu'en mettant le progrès en ligne avec les autres difficultés déjà vaincues.

« Ainsi, selon moi et dans un sens général, une première ère fut celle de la cémentation de minerais très riches dont on obtenait, selon leur nature, un produit tantôt spongique, tantôt fondu, et que les fondants salins débarrassaient de quelques impuretés. A ces sels succède la silice, qui laissait obtenir une partie métallique en déterminant la scorification d'une autre portion à laquelle s'ajoutaient les corps étrangers. Enfin, vint la période de l'addition du calcaire pur ou argileux, ou autrement dit de la *castine* ou *herbue*, dont l'effet permit d'extraire à peu près toute la substance utile contenue dans le minerai. C'est dans cette phase que nous nous trouvons actuellement à l'égard du fer, et pour y arriver, l'œil perspicace du fondeur suppléa encore une fois à l'absence des connaissances théoriques. D'heureux mélanges de minerais, les uns à gangue siliceuse, les autres à gangue calcaire, lui permirent d'apprécier l'influence des uns sur les autres, et le raisonnement fit le reste. »

Pline parle de deux sortes de fer : le fer mou et ductile comme du plomb, et le fer aigre et dur comme le bronze. Ailleurs il dit que certaines forges donnaient le fer le plus dur et le plus propre à trancher, tandis que d'autres produisaient du fer compacte pour les marteaux et les enclumes. Les Romains savaient donc probablement, suivant les minerais et, sans doute, aussi le mode de traitement, préparer, comme aujourd'hui encore avec la forge catalane, du fer ordinaire et du fer cédat ou acier naturel. Ils employaient des fourneaux qui se rapprochent beaucoup de nos bas-foyer ; on a retrouvé un de ces fourneaux à Wandsford, dans le Northamptonshire, avec sa cuve, son creuset, et les ri-

goles de scories; il était formé d'une cuve ou tronc de cône renversé avec un ouvreau pour l'admission de l'air ou le soufflage, le retrait de la loupe et le départ des laitiers ; une dame en argile devait fermer le creuset.

Les Romains connaissaient les fondants. Théophraste parle de chaux et de pierres appelées pyromaques qu'on ajoutait pour la fusion des gangues.

Ces opérations métallurgiques se faisaient dans le voisinage des forêts, qui seules fournissaient le combustible nécessaire ; mais comme la réduction était fort incomplète, et que par conséquent il fallait une grande quantité de minerai, les fourneaux étaient situés sur le carreau de la mine, à proximité des forêts, cependant se rapprochant plus de la mine, dont les amas de scories indiquent assez exactement l'ancienne place.

A l'origine, il est probable que les fourneaux étaient placés sur les hautes montagnes, afin que le vent favorisât naturellement le tirage ; à cette époque, correspond un traitement irrégulier, imparfait, caractérisé par des scories très riches en fer; plus tard, la fabrication fut plus soignée ; on souffla les fourneaux, qu'on put établir plus commodément au fond des vallées, près des cours d'eau, pour l'enlèvement facile des produits ; on obtenait alors une température plus élevée et plus égale ; les scories de cette seconde époque sont plus pauvres et se rapprochent beaucoup de nos laitiers actuels.

On obtenait un fer, souvent imparfaitement malléable, mélangé de scories et d'oxyde non réduit, qu'on portait sous le marteau et qu'on façonnait en loupes plus ou moins grossières, plus ou moins bien débarrassées des gangues et des matières étrangères. C'était l'enfance de la méthode catalane.

La date de la découverte de la fonte n'a pas encore été fixée d'une manière précise. On sait cependant qu'on fabriquait des poêles de fonte en Alsace, dans l'année 1490. De là les appareils propres à cette fabrication passèrent en Angleterre, puis dans la Saxe, qui ne les connut qu'en 1550. On leur apporta alors successivement certaines modifications ayant pour but de retarder la descente trop rapide du minerai et du charbon, et d'augmenter, plus bas, l'intensité du coup de feu qui doit liquéfier le tout : le haut-fourneau se trouva alors créé. Grâce à ces améliorations, l'opération fut continue ; le métal, uni au carbone, devint un composé liquide, c'est-à-dire la fonte, dont la conversion en fer ductile ne souffrait pas de grandes difficultés ; on put traiter alors non seulement les minerais difficiles à réduire, mais encore des minerais pauvres, et, par suite de l'addition des fondants, les laitiers ne retinrent que peu de fer.

Agricola, qui naquit en 1494 et mourut en 1555, paraît avoir connu la fonte, car il écrit : « Le fer du minerai est facile à fondre et on peut en faire la coulée. Quand le même fer, après en avoir enlevé la scorie, est ensuite chauffé au rouge, il devient malléable, et peut être travaillé sous le marteau et étiré, mais ensuite on ne peut plus le faire couler facilement, à moins de l'avoir refondu. » La dernière partie de la phrase est un peu obscure.

« Le plus vieux document écrit que nous possédions sur le travail de la fonte, dit M. Jules Garnier, est un poème en langue latine, composé par Nicolas Bourbon, en 1517 ; il est remarquable par l'exactitude des descriptions : on y trouve une peinture frappante du travail du fer à cette époque, et nous ne sau-

rions mieux faire que d'en donner ici une analyse complète. L'auteur nous montre d'abord le dieu Vulcain, qui lui apparaît pour lui ordonner de faire connaître par ses vers les rudes travaux auxquels il se livre. Le Dieu s'étonne avec raison que les Muses le délaissent et ne répandent point parmi les hommes l'art — qu'ils ignorent tous — d'exploiter le robuste métal. N'est-ce pas grâce au fer que le laboureur fait pénétrer la semence dans le sein des terres les plus incultes et les plus arides? Comment sans l'aide du fer enlever aux arbres et aux vignes cet excès de bourgeons parasites qui ne se développent qu'aux dépens des fruits? N'est-ce pas avec l'aide du fer qu'on taille les rocs les plus durs, qui doivent servir à élever nos demeures ou à les parer?

« Il est vrai que le fer est aussi le métal de Mars, et qu'il fut toujours le meilleur instrument des massacres.

« Ainsi parla Vulcain : son visage était noir et terrible; ses gigantesques cyclopes, à la chevelure couverte de rouille, au corps baigné de la sueur des travaux, lui servaient d'épouvantable escorte. La vision s'évanouit cependant, mais, fidèle à la voix du dieu des forgerons, notre jeune poète s'empressa de chanter le fer.

« Notre forge, dit-il, s'élève sur le territoire de Vandœuvre et sur les rives de la rivière de Barse, et mon père Bourbon en dirige les travaux. Le premier travail de nos forges consiste à envoyer dans la forêt des hommes robustes, infatigables, habiles à manier la hache; bientôt, sous leurs coups, tombent et éclatent en mille pièces le rouvre, le chêne sauvage ou domestique, l'yeuse, le pin et le hêtre. Le houx, le mélèse, le buis, se défendent par leur dureté contre les atteintes de la hache, ils restent seuls debout; il est vrai que le charbon qu'ils fourniraient ne pourrait servir, il brûle en pétillant comme le bois du laurier, jette une flamme brillante qui s'éteint aussitôt; le travail qui languit fait bouillonner de colère le forgeron actif.

« Mais le bûcheron a fini son œuvre; arrive le tour des charbonniers : c'est là une classe d'hommes pauvres, mal vêtus et sauvages; jamais ils ne sortent de la profondeur des bois; pourtant ils sont heureux de leur sort : chacun prend un lot des arbres abattus et le mesure avec mon père, afin qu'ils lui rendent bien le charbon correspondant et que de son côté ils ne les payent pas plus qu'ils ne valent.

« Alors le charbonnier s'installe sur une place bien nette et bien sèche, car sur la terre humide le charbon se cuit mal et se réduit en cendres; là il élève une immense pile de bois, à la base grande et large, au sommet plus étroit. Des feuilles vertes de hêtre et de chêne, mélangées de cendres noires, recouvrent d'un manteau impénétrable à l'air tout cet amas de bois. Une ouverture étroite qui débouche dans le bas de la pile permet seule à l'air d'arriver au centre du massif. C'est par là que l'on introduit le feu, dont les efforts lents, mais continus, doivent accomplir la carbonisation désirée. Aussitôt que le feu a commencé son action, on a bouché hermétiquement l'unique ouverture au moyen de feuilles et de terre grasse; on entend à l'intérieur gronder sourdement la flamme que l'on vient d'enfermer; la lutte commence entre le bois et l'élément destructeur; elle s'annonce par d'épaisses colonnes de fumée, à l'odeur péné-

trante, qui s'élèvent dans les airs et tourbillonnent comme si elles étaient joyeuses de se trouver en liberté.

« L'ouvrier passe sept jours et sept nuits à surveiller soigneusement la cuisson ; il doit prévoir les pluies qui pourraient survenir, afin de combattre leurs effets nuisibles ; il doit savoir se guider pour cela sur les vents, l'aspect du ciel, les constellations et les diverses phases de la lune. Mais vers la fin du travail, le charbonnier peut prendre quelque repos au pied de sa *meule ;* c'est là qu'à l'aube sa femme vient le trouver et le distraire de son pénible travail ; elle lui porte son repas de la journée, l'ail, l'oignon, le sel, l'huile, une gourde pleine d'un petit vin et du lard bien gras. Parfois, la femme séjourne près de son mari ; ils ont alors élevé une petite cabane où ils prennent gaiement leurs repas.

« Quand la fumée et le feu cessent de s'échapper de la pile, on la découvre avec un râteau, et l'on voit apparaître les bûches, autrefois blanches, à présent complètement noires et désséchées ; pourtant leurs dimensions n'ont pas varié. Déjà, par crainte de la pluie, le charretier est accouru et se hâte de transporter le charbon à la forge.

« Parlons maintenant de l'ouvrier mineur, dont le pénible travail consiste à creuser sans cesse la terre, à pénétrer dans ses entrailles, à y découvrir les veines qui y sont cachées, pour les amener ensuite au jour où on les élève au moyen d'une corde que tire un appareil en tournant sur lui-même.

« Vous ignorez sans doute comment on distingue les lieux qui contiennent du fer ? Ici, les enfants eux-mêmes vous le diront : ils le reconnaissent à la coloration rouge du sol : mais sachez que le meilleur minerai est celui qui est le plus lourd et dont la couleur jaunâtre scintille ça et là ; fondez-le, et il ne trompera point votre espérance, la coulée sera abondante. Mais, si le minerai est léger et de teinte pâle, semblable à de l'argile, il embarrasse le fourneau, malgré le secours des soufflets, et l'on n'en tire rien. Aussi faut-il laver tous les minerais ; les parties trop volumineuses sont grillées d'abord, cassées ensuite en morceaux, enfin lavées dans un courant d'eau.

« C'est alors que le minerai est conduit au fourneau, massif de forme carrée, dont l'extérieur est construit en pierres communes, mais dont l'intérieur est en roches très dures qui résistent admirablement à l'action destructive d'une ardente flamme, qu'active sans cesse le souffle de deux instruments en peau de bœuf, qui obéissent eux-mêmes à l'action incessante d'une roue à eau. Ces énormes poumons s'enflent et se désenflent tour à tour, pendant qu'au pied du fourneau le fondeur, quand le moment est venu, fait habilement couler la fonte, ou bien, armé de crochets en fer, décrasse le creuset, et, commandant aux soufflets, modère ou active leur action. Le fondeur veille toujours et dort à peine un instant, pendant les deux mois que dure la marche, c'est-à-dire jusqu'à ce que fourneaux et soufflets aient besoin de réparations.

« Alors que des ruisseaux de fer coulent du fourneau, l'oreille est frappée des sifflements aigus du métal en fusion ; des tourbillons de flamme et de fumée s'élèvent dans les airs.

« N'oublions pas de mentionner l'ouvrier qui aide le fondeur ; son poste est

au sommet du fourneau, auprès de sa large ouverture, dans laquelle il jette du charbon et du minerai aussitôt qu'un vide tend à se former.

« D'autres ouvriers font avec de la terre des moules dans lesquels on coule la fonte ; ou bien ils fabriquent des bombes, ces machines infernales, présents des dieux en courroux et que Vulcain accorda tout d'abord aux Germains; enfin, ils coulent des canons qui servent à lancer les bombes, dont l'effet est comparable à celui du tonnerre et qui s'en vont au loin ébranler les murailles, détruire les villes et les forts.

« Ce n'est point encore le fer pur qui sort ainsi en fusion du fourneau ; cette fonte doit être reprise et purifiée au feu dans un four spécial où on lui fait prendre la forme d'une boule malléable et molle, que d'habiles forgerons allongent et unissent sous un immense marteau de fer mû par la force des eaux. Pendant que l'énorme marteau s'abat sur la masse de fer, toute la vallée, les montagnes et les forêts en retentissent jusque dans leurs parties les plus cachées : on voit alors le fer s'étendre, s'amincir en longues tiges, aussi facilement que le ferait la cire molle.

« A la fin de chaque semaine, mon père prend exactement le poids du fer fabriqué ; aussitôt accourent les charbonniers, les mineurs, les fondeurs et les forgerons ; ils viennent joyeusement toucher le prix de leur travail ; le compte de chacun est marqué sur un livre spécial pour éviter toute erreur ; car mon père ne veut ni être trompé, ni tromper personne. Quant aux ouvriers, leur bourse est à présent garnie, et ils se réunissent pour oublier leurs fatigues dans la joie d'un bon repas ; leurs esprits s'excitent sous l'influence du vin ; l'un porte la santé d'un camarade qui ronge jusqu'à l'os le mets qu'on lui a servi, tant son appétit est vif ; l'autre s'est étendu à terre et dort du sommeil de l'ivresse ; bientôt la confusion règne de toutes parts, ce ne sont plus que cris et discours incessants.

«.... Parfois même la querelle survient, les coups volent de toute part ; on est aux prises ; on renverse tout et le sang coule... C'est ainsi qu'en un seul jour on gaspille le fruit d'un labeur pénible et incessant, et qu'on se condamne à une éternelle pauvreté. Mais ne nous en étonnons point ; ces hommes n'imitent-ils pas en cela la conduite et les manières des grands ? Quand le pasteur sommeille, le troupeau s'égare !... Mais qu'on se garde de croire que je veuille dire que l'avidité des seigneurs s'endorme ! loin de là, rien, au contraire, n'est comparable à l'activité qu'ils mettent à augmenter leurs revenus, à défendre les injustices sur lesquelles s'appuie leur fortune, à faire tomber le malheureux peuple dans leurs filets et à le rendre victime de leurs fourberies.... Mais, suis-je imprudent ! Pourquoi, malheureux Bourbon, te laisser aller à une aussi téméraire franchise ?... »

Rapprochons de cette description celle d'une opération au haut-fourneau, telle qu'elle se pratiquait au XVIIIe siècle, faite par le marquis de Courtivron :

« Les mines dites *en roche*, se tirent par quartiers plus ou moins gros, à la volonté de l'ouvrier qui fend les bancs ou lits de cette roche à mine, soit avec le coin, soit avec d'autres outils de fer. Ces mines furent employées d'abord sans aucune préparation ; on les jetait au fourneau par quartiers, comme elles étaient

tirées ; on a construit ensuite des bocards, sorte de machine trop connue pour que je la décrive ; c'est par leur moyen que la mine en roche est brisée en parties plus divisées ; et c'est dans cet état qu'on la fuse aujourd'hui. Tout le monde sait que la façon la plus commune de traiter la mine de fer, soit en France, soit en d'autres pays, est de la jeter dans des fourneaux élevés dont les parois sont intérieurement revêtues de plusieurs murailles, et le fond des roches les plus dures, qui y forment comme une espèce de creuset ; toute la capacité intérieure se remplit d'abord de charbon (de bois) que l'on allume et dont la chaleur est animée par l'action de deux gros soufflets mûs par l'eau au moyen d'une roue énarbrée; le fourneau étant échauffé à un certain point, on commence à y jeter la mine : celle en terre est mêlée avec une sorte de pierre nommée *castine*, et celle en roche avec une terre grasse et assez compacte qui est appelée *terre herbue*. Par des intervalles de temps égaux, la mine et le charbon sont jetés au fourneau ; c'est alors que la violence du feu, après avoir vitrifié les parties terrestres et hétérogènes, opère la réduction par le contact immédiat du charbon et la communication de leur phlogistique, qui rend une forme absolument métallique à la matière la plus pesante qui se rassemble au fond du fourneau pour être reçue après l'entière fusion dans un moule où elle se consolide. Ces procédés se continuent plusieurs mois, et jusqu'à ce que l'ouvrage, c'est-à-dire la muraille intérieure soit entièrement calcinée ».

De Courtivron nous apprend, dans son Mémoire, qu'il entreprit des essais sur le mélange de divers minerais afin d'améliorer la qualité des produits, méthode qui n'était pas encore connue en France à cette époque. « M. Stahl, dit-il, dans un de ses ouvrages, parle d'un homme qui, au moyen du mélange de plusieurs mines d'Allemagne, qui, fondues seules ou alternativement ensemble, donnaient un fer de mauvaise qualité, en donnaient un excellent lorsque plusieurs de ces mines étaient fondues en même temps. Ces épreuves qui en France, n'ont été tentées par personne, m'ont paru mériter de l'être.., etc. ».

Pendant longtemps, les hauts-fourneaux marchèrent au charbon de bois. Cependant, comme nous l'apprend Percy, dès 1611, un brevet fut accordé par Jacques Ier, pour une durée de trente et-un ans, à Simon Sturtevant, pour l'emploi du charbon marin ou charbon de mine dans différentes opérations métallurgiques, entre lesquelles sont spécialement mentionnées l'extraction et la fabrication du fer. Cependant les essais faits avec la houille ne réussirent pas, et il s'écoula de longues années avant qu'on entreprit de nouvelles expériences à ce sujet. Ce fut Abraham Darby qui résolut ce problème, vers 1735, à l'usine de Colebrook. En 1730, Darby ayant pris la direction de cette usine et voyant que l'approvisionnement de charbon de bois faisait souvent défaut, essaya le traitement avec un mélange de houille crue et de charbon de bois ; mais il échoua. En 1730 et 1735, il se décida à carboniser la houille en meules, comme ses charbonniers carbonisaient le bois. Il fit établir en plein air une sole à l'épreuve du feu, empila de la houille en un tas circulaire qu'il recouvrit d'argile et de scories, laissant accès à une quantité d'air juste suffisante pour entretenir une combustion lente. Ayant ainsi obtenu une certaine quantité de coke, il l'essaya en guise de charbon de bois. Il surveilla lui-même, durant six jours et six nuits con-

sécutifs, le chargement de son fourneau, sans sommeil régulier et prenant ses repas auprès du gueulard. Le sixième jour, après plusieurs échecs, la coulée se fit heureusement. Il tomba alors endormi dans la guérite du gueulard, et son sommeil fut si profond, que ses hommes, ne parvenant pas à le réveiller, durent le porter chez lui. Le problème était résolu, et l'emploi du coke dans les hauts-fourneaux devait se répandre peu à peu. La substitution de la houille ou du coke au charbon de bois dans la fabrication du fer entraînait l'accroissement de la pression du vent ; aussi ne tarda-t-on pas à introduire l'usage de machines soufflantes plus puissantes que les soufflets. Les premiers cylindres furent établis, en 1760, par le Dr Rœbuck, à l'usine de Caron.

La substition du coke au charbon de bois ne fut adoptée en France que quelque temps après les guerres de l'empire.

En 1828, un brevet fut accordé, en Angleterre, à James Beaumont Neilson, directeur de l'usine à gaz de Glasgow, pour « une application perfectionnée de l'air à la production de la chaleur dans les foyers et les fourneaux qui exigent l'emploi des soufflets ou d'autres appareils soufflants ». L'emploi de l'air chaud fut appliqué pour la première fois dans l'usine de la Clyde, en 1829, où il produisit une économie sensible. D'autres usines l'adoptèrent, et son usage se répandit peu à peu.

En 1814, Berthier publia un très intéressant mémoire sur la manière dont les gaz étaient employés en France pour différents usages, tels que la cémentation de l'acier, la cuisson de la chaux et des briques. C'est à Aubertot, propriétaire d'usines dans le département du Cher, que l'on est redevable d'avoir mis en faveur cette application. Il prit un brevet en 1811, et il il se contenta de se réserver seulement la partie du brevet qui avait rapport à la fabrication de l'acier cémenté. Ce fait mérite certainement d'être cité. « Loin, dit Berthier, de songer à contrarier les maîtres de forges dans l'emploi de tout le reste, il s'empresse de leur donner, avec une généreuse complaisance, les renseignements les plus détaillés et toutes les instructions qu'ils désirent. Presque tous ses voisins font usage de ses procédés depuis plusieurs années, et quelques-uns en retirent de grands bénéfices ».

Berthier attribue avec raison l'effet calorifique des gaz, en partie à leur chaleur propre et en partie à celle que développe la combustion de ces gaz en contact avec l'air atmosphérique. Comme preuve de la haute température déterminée par cette combustion, il invoque une expérience de Curaudau, qui consistait à diriger horizontalement dans la voûte d'un four à réverbère le courant de gaz du gueulard d'un haut fourneau. « Lorsque la voûte fut pénétrée de la même chaleur, dit Curaudau, que le gaz que j'y faisais affluer, concurremment avec un courant d'air extérieur, cette chaleur favorisa leur inflammation, de laquelle il résulta une émission de calorique d'une intensité vraiment surprenante ; ce qui nous démontra et à moi particulièrement, que ce phénomène était le résultat d'une combustion, et non celui de la chaleur concentrée par le courant des gaz qui affluaient sous la voûte ». Fabre-Dufour utilisa le premier les flammes qui sortaient en abondance du gueulard des hauts-fourneaux.

L'utilisation des gaz produisit une économie importante dans le prix de re-

vient; aussi fut-elle généralement adoptée, et se répandit-elle rapidement, surtout en Angleterre.

Presque jusqu'à la fin du siècle dernier, on employait un foyer peu différent de la forge catalane pour transformer la *gueuse* en fer malléable; ce procédé est encore pratiqué en Suède et en Russie, et dans quelques autres pays, pour les meilleures qualités de fer, et le four avec une légère modification y est appelé *foyer de Lancastre*. Aussi longtemps qu'ils restèrent de petites dimensions, les hauts-fourneaux produisirent la fonte blanche; celle-ci étant sans emploi pour le fondeur, devait être convertie entièrement en fer malléable, et forgée de la manière suivie encore dans les petites forges des pays déjà cités.

Pour convertir la fonte en fer, les procédés usités étaient nombreux, mais cependant ils consistaient tous, en principe, à décarburer la fonte dans un petit foyer, où le métal se trouvait toujours en contact avec les charbons. Comme le fait remarquer M. J. Garnier, il y avait dès lors antagonisme entre les *actions oxydantes* et les *actions réductrices*, qui se trouvaient agir, pour ainsi dire, en contact et parallèlement les unes aux autres: le résultat n'était donc obtenu que par une différence entre ces deux forces chimiques opposées. Cette différence, que l'habileté du forgeron favorisait autant que possible dans le sens désiré, ne pouvant néanmoins être bien marquée, l'opération était longue et consommait beaucoup de charbon. Mais en revanche le fer obtenu était très pur, car pendant une opération aussi prolongée toutes les matières de la fonte, autres que le carbone, qui nuisent à la qualité du fer, avaient le temps de s'en aller dans la scorie ou dans l'atmosphère sous des états différents.

Mais en 1784, Henry Cort inventa le *puddlage*; voici la description textuelle de son brevet:

« Pour préparer, fabriquer et travailler le fer extrait de son minerai, ainsi « que la fonte en gueuse ou de toute autre nature (avec ou sans scories de fer, « des déchets ou des rognures de fer forgé), je fais usage d'un ou de plusieurs « fourneaux à air ou réverbères de dimensions appropriées à la quantité de « travail que l'on veut faire, et dont le fond forme une concavité, de manière à « contenir le métal arrivé à l'état liquide. Mon fourneau étant, pour la première « partie de l'opération, porté à un degré de chaleur convenable, en brûlant du « charbon de terre ou tout autre combustible, on fait passer le métal liquide « dans le fourneau à air, avec des spadelles ou autres instruments. Lorsque ce « fourneau à courant d'air est chargé de métal en gueuse ou de toute autre es- « pèce de fonte, il faut en fermer la porte ou les portes jusqu'à ce que le métal « soit suffisamment en fusion, et lorsque l'ouvrier découvre (par un trou qu'il « débouche de temps en temps) que la chaleur du fourneau a agi assez sur le « métal, il ouvre une petite ouverture ou les petites ouvertures qu'il convient « à mon avis de pratiquer au bas des portes (mais que l'on ferme hermétique- « ment, ainsi que les portes, quand on enfourne pour la première fois dans le « fourneau du métal froid); ensuite on travaille le tout, et on le fait sortir par « ces ouvertures, avec des ringards et d'autres instruments de formes appro- « priées : cette opération se continue autant qu'il est besoin pendant le reste « du travail. Après que le métal est demeuré quelque temps en fusion, il se

« produit un bouillonnement, une effervescence ou un mouvement intérieur « analogue, pendant la durée duquel on voit s'exhaler une flamme ou vapeur « bleuâtre ; jusqu'à la fin du travail, on continue (suivant l'occasion) de ramas- « ser, de séparer, de remuer et d'étendre la masse métallique sur la sole, jus- « qu'à ce qu'elle ait perdu sa fusibilité, qu'elle forme des fleurs et *prenne na- « ture*. Pour produire cet effet, les opérations qui doivent suivre l'état de fu- « sion sont les mêmes que celles que j'ai indiquées en premier lieu, soit que la « fusion se fasse dans le fourneau à air, soit que le métal y ait été apporté « dans cet état. Dès que le fer a suffisamment pris nature, il faut le ramasser « en balles, appelées *loupes*, de grosseurs assorties aux usages qu'on veut en « faire, et, en cet état, on l'enlève en dehors de la porte ou des portes du four- « neau, quand tous les déchets, qui par hasard pouvaient rester, sont aussi « retirés. J'ai trouvé que c'était une bonne méthode que d'utiliser ces petits « déchets dont je viens de parler en dernier lieu, ainsi que la scorie préalable- « ment cassée par petits morceaux, et aussi toute sorte de rognures de tôles de « fer ou d'autres fers minces, appelés ordinairement « riblons » ou rognures « de forge, pour les jeter dans le fourneau en diverses quantités pendant l'opé- « ration, qui consiste à amener le métal en fusion, à prendre nature avantqu'il « soit rassemblé en loupes ; à mesure qu'on ramasse et remue toute la charge « du fourneau, ces rognures se confondent avec les loupes, après que le métal « en fusion a formé des fleurs et a pris nature. Toute la partie ci-dessus de ma « méthode et de mon procédé pour préparer, fabriquer et travailler, est subs- « tituée à l'emploi des foyers d'affinage ; mon invention n'a jamais été em- « ployée ni mise en pratique par aucune autre personne. Le fer, ainsi préparé « et fabriqué, peut être ensuite mis en plaques, en paquets ou en morceaux, et « travaillé dans un fourneau à air, soit dans des creusets, soit en entassant « les morceaux de la même manière que dans les méthodes employées jusqu'ici « pour la fabrication du fer qu'on retire des foyers d'affinerie au coke, sans se « servir de pots ; mais la méthode et le procédé inventés et perfectionnés par « moi consistent à tenir les loupes dans le même fourneau, ou à les mettre « dans un autre ou plusieurs autres fourneaux à air, à les chauffer à blanc ou « jusqu'à la chaleur de soudure, et ensuite à les cingler sous un marteau de « forge ou avec toute autre machine, de façon à en faire des demi-loupes, des « plaques, ou à leur donner d'autres formes. On peut les chauffer dans la « chaufferie, d'après l'ancienne coutume ; mais ma nouvelle méthode consiste à « les remettre dans le même ou dans unautre fourneau à air, d'où je retire les » demi-loupes, et je les étire sous le marteau de forge ou autrement, comme « je l'ai dit en dernier lieu, pour en faire des barres, des demi-plaques, des « petites tiges carrées et martelées pour fil de fer ou autres usages ; et, après « avoir été cinglées dans la partie précédente du procédé, dans les dimensions « des cannelures de mes cylindres lamineurs par lesquelles on doit les faire « passer, les plaques sont par moi travaillées et passées par les laminoirs à « cannelures, de la manière dont j'opère sur le fer en barres ou forgé que je « mets en paquets, et chauffe, à cet effet, jusqu'à la chaleur de soudure. Cette « manière de passer toute espèce de fer, chauffé à blanc ou à la chaleur de sou-

« dure par des laminoirs cannelés, est entièrement de mon invention. Le fer « et l'acier préparés, travaillés, forgés et fabriqués par cette puissante applica- « tion du feu et des machines, sont dégagés des impuretés et des matières « étrangères qui adhèrent lorsqu'ils sont fabriqués par les méthodes communé- « nément en pratique. L'acier est d'excellente qualité, et l'on obtient de bon fer « malléable en barres ou sous d'autres formes, de grandes ou de petites dimen- « sions, et toute espèce de fer marchand, qu'il soit fait avec du métal travaillé « à la chaleur rouge ou à froid ; et l'acier poulle, qu'il soit fait avec du fer pré- « paré, d'après le procédé ci-dessus ou de tout autre fer, réuni préalablement « en paquets, puis chauffé à blanc ou à la chaleur de soudure, passé à cette « chaleur par des laminoirs cannelés, suivant la méthode inventée par moi et « fendu par les cisailles ordinaires, égale l'acier fabriqué au marteau de forge « et au martinet. Cette découverte et tout ce perfectionnement sont le résultat « d'une application du feu et des machines telle que je l'ai décrite, plus puis- « sante que celle que j'ai connue ou pratiquée auparavant par d'autres ; ils « sont entièrement nouveaux et contraires à toutes les opinions reçues parmi « les personnes familiarisées avec la fabrication du fer, et ma méthode peut « être complètement mise en pratique, sans qu'il soit nécessaire de recourir « aux foyers d'affinerie, au charbon de bois ou de coke, aux chaufferies ou « foyers creux, et sans qu'il soit besoin de donner du vent avec des soufflets, « des pistons ou autrement, ou sans faire usage de castine dans aucune partie « de l'opération. Le travail se fait entièrement avec un ou plusieurs fourneaux, « selon la quantité de matière ou le temps dont on dispose. »

L'année précédente, en 1783, Cort avait pris un brevet pour les laminoirs cannelés, connus aujourd'hui sous le nom de laminoirs à puddler, à l'aide desquels la loupe, provenant d'un forgeage préliminaire de la balle, pouvait être étirée en barres, au lieu d'être, comme jusqu'alors, étirée sous le marteau. Henry Cort, par ces deux inventions, rendit à la métallurgie du fer un service aussi important que celui que Darby avait rendu à la fusion du minerai, par la substitution du coke au charbon de bois. Sept ans environ après l'introduction du four à puddler, un rapport fait aux commissaires de la marine anglaise, constatait que 50.000 tonnes de fonte étaient transformées chaque année à l'aide des moyens imaginés par Cort. On peut donc en conclure qu'ils furent promptement appréciés.

Environ trente ans après l'invention du four à puddler, Samuel Baldwyn Rogers y ajouta un perfectionnement important en remplaçant la sole de sable de Cort par une sole en fonte protégée par un revêtement d'oxyde de fer ; la durée de l'appareil fut ainsi augmentée, et la qualité du produit améliorée.

Les améliorations apportées successivement au haut fourneau, l'invention du puddlage, l'emploi du coke au lieu de charbon de bois, aussi bien pour fondre le minerai que pour convertir la fonte en fer, amenèrent une économie notable dans les deux opérations.

Une consommation plus importante de la fonte et du fer forgé fut le résultat naturel de l'abaissement des prix. L'invention des chemins de fer, la construction de nombreuses machines à vapeur et de navires en fer, donna une impulsion con-

sidérable à la sidérugie. Mais le fer, qui cependant avait été considéré jusqu'alors comme type de force et de solidité, n'était pas assez dur, assez résistant pour quelques-uns des usages auxquels il devait être employé, et l'acier n'était pas produit en assez grande quantité pour lui être substitué. Le procédé inventé par Bessemer, en 1855, donna une solution satisfaisante aux désirs des métallurgistes.

Mais, avant de parler du procédé de Bessemer, il est nécessaire de jeter un coup d'œil rétrospectif sur les différentes méthodes employées, jusqu'à cette époque, pour la fabrication de l'acier.

L'historique des différents aciers a été fait d'une façon très complète, surtout en ce qui concerne la France, dans les *Annales des mines*, (1846) par M. Le Play. Il nous suffira donc de donner les passages les plus intéressants du travail de cet ingénieur, pour mettre le lecteur au courant, non seulement de cette importante question historique, mais encore pour lui faire connaître les idées qui régnèrent jusque vers le milieu du XIXe siècle sur la théorie de l'aciération, idées fausses qui ne tardèrent pas à disparaître lors de l'apparition des procédés modernes de fabrication de l'acier.

ACIERS

Aperçu historique sur les aciéries françaises, et en particulier sur les aciéries de cémentation.

« *Première période des aciéries de cémentation* : *(1687-1722)*. — La France qui, depuis le règne de Louis XIV, s'est constamment préoccupée de lutter contre la prépondérance commerciale et politique de la Grande-Bretagne, n'a pas attendu, comme on l'a inexactement annoncé, jusqu'à l'année 1817, pour entreprendre la fabrication des aciers de cémentation. Dès la fin du XVIIe siècle, on apprécia très nettement en France l'importance de l'art nouveau qui venait de se développer en Angleterre (1). Tout d'abord on comprit que l'intérêt national commandait de fabriquer les aciers cémentés avec des matières premières fournies par le sol du royaume ; et cette condition fondamentale fut imposée aux nombreux ouvriers que l'on fit venir dans ce but d'Angleterre et même d'Allemagne et d'Italie, où l'art de la cémentation paraissait alors prendre un développement qui ne s'est point soutenu. Le gouvernement français contribua, autant qu'il dépendait de lui, à l'essor de la nouvelle industrie, en accordant des faveurs et des secours d'argent. Bien que l'ancienne monarchie ait toujours eu pour règle de maintenir les fers et les aciers à bas prix sur le marché intérieur, au moyen de tarifs peu élevés, pour l'entrée, et assez élevés, au contraire, pour la sortie, on crut devoir, à la suite de quelques succès de l'industrie naissante, donner une prime aux aciéries indigènes. Dès l'année 1687, c'est-à-

(1) Mémoire sur la fabrication de l'acier en Yorkshire, *Annales des mines*, 4e série, t. III, page 628.

dire trois ans avant que l'Angleterre n'augmentât le droit imposé à l'importation des aciers allemands, le droit de 2f,41 par 100 kilogr. (1) établi par le tarif de 1664 fut porté à 12f,41. Plusieurs fabriques établies dans cette première période, livrèrent quelques produits au commerce ; deux de ces fabriques, situées dans la partie occidentale des Pyrénées, produisirent même des qualités qui furent jugées d'abord peu inférieures aux aciers naturels d'Allemagne ; mais, en résumé, tous ces efforts restèrent infructueux, et dans cette première période de l'histoire de nos aciéries, il fut impossible de fonder aucune fabrication régulière sur l'emploi des fers indigènes. En 1701, le tarif fut réduit à 6f,21, et en 1704 il fut ramené au taux de 1664. Les mécomptes que causèrent ces tentatives, tant aux particuliers qu'au gouvernement, furent si graves et si nombreux, que Réaumur crut pouvoir, vers 1722, résumer dans les termes suivants, l'état de l'opinion publique :

« ... Le royaume qui a des aciers communs à revendre manquent de ceux-ci « (les aciers fins) : il lui coûte tous les ans des sommes considérables pour se « fournir d'aciers fins, aussi n'est-il rien que l'on ait tenté plus de fois que d'é- « tablir des manufactures pour convertir nos fers en acier ; c'est un art qui est « conservé mistérieusement dans les païs où on le pratique.

« La cour a cependant été accablée, et surtout depuis trois ou quatre ans, de « François et d'étrangers de tous païs qui, dans l'espérance de faire fortune, se « sont présentés comme ayant le véritable secret de convertir le fer en acier. « Mais comme on n'a vu aucuns fruits de leurs travaux, et des grâces qui ont été « accordées à plusieurs, on a presque regardé comme des chercheurs de pierre « philosophale ceux qui promettoient de changer les fers du royaume en aciers « excellents..... »

« Cette disposition des esprits, résultat naturel et logique de l'expérience acquise, eût vraisemblement conduit l'industrie française à la solution la plus sûre, ce qui consistait simplement à asseoir notre fabrication d'acier sur les mêmes bases qui donnaient alors à celle de l'Angleterre un si grand essor. Le succès était d'autant plus assuré dans cette voie que, pendant toute la durée du XVIIIe siècle, les fers du Nord furent admis en France moyennant un droit extrêmement modique (2) ; tandis que les mêmes fers furent presque constamment soumis en Angleterre à un droit d'entrée fort élevé. La haute importance qui s'attachait à l'emploi des fers indigènes, dans la fabrication des aciers, préoccupait les esprits, en Angleterre, aussi vivement qu'en France, et c'est en partie sous cette influence que des droits considérables y furent maintenus jusqu'à l'année 1828. Le tarif français assurait donc une grande supériorité aux aciéries qui se seraient établies en France, en vue d'élaborer les meilleurs fers suédois :

(1) Les conversions des unités anciennes en unités métriques ont été faites en admettant que le droit de 1 livre tournois par cent livres poids de marc, est équivalent à celui de 2f,0684 par 100 kilogr.

(2) Le tarif de 1664, qui a été le point de départ de la législation douanière du XVIIIe siècle, avait établi, sur les fers importés en France, un droit de 0f,62 par 100 kilogr. ; en 1791, le droit n'était que de 4f,08 par 100 kilogr., y compris le droit de marque montant à 2f,04, et qui fut supprimé l'année suivante ; en 1797, le droit était réduit à 0f,51.

et il y a lieu de présumer que si, dès le milieu du XVIIe siècle (1), nos fabricants eussent été éclairés sur la haute valeur des fers de Danemora, considérés comme matière première des aciéries de cémentation, ils eussent pris immédiatement, dans cette branche d'industrie, la prépondérance qu'une regrettable préoccupation abandonnait sans lutte aux fabricants anglais.

« *Deuxième période des aciéries de cémentation : (1722-1793). Travaux de Réaumur.* — C'est dans ces circonstances que Réaumur entreprit en 1715 les célèbres recherches dont les résultats, successivement publiés de 1720 à 1722, exercèrent une si grande influence sur l'opinion, et ouvrirent une deuxième période dans l'histoire de nos aciéries de cémentation. Réaumur admit précisément pour point de départ de ses travaux le fait que repoussait l'expérience déjà acquise, et sur lequel, après un nouveau laps de 130 ans, on vient demander des expériences en se fondant sur la nouveauté de la question. Réaumur ne cache pas que sa conviction était arrêtée à l'avance sur ce point que les fers français étaient aussi propres que les fers suédois à être convertis en acier : et à ce sujet il s'exprime ainsi, au début de son ouvrage :

« La possibilité de la conversion du fer en acier n'avoient pas besoin d'être « prouvée, elle étoit démontrée de reste par le succès avec lequel on y travaille « en Angleterre, en Allemagne, en Italie, etc. Toute la question étoit donc de sa- « voir si, avec le secret pratiqué dans les païs étrangers, nous pourrions, de « nos fers, faire des aciers qui égalassent ceux qu'ils font des leurs ; ou après « tout, notre pis aller devoit être de travailler en France à convertir en acier des « fers étrangers, comme on y travaille en Angleterre où on fait d'excellents « aciers avec du fer de Suède, qui, à Paris, ne nous coûte en certains temps, « guère plus que les fers du royaume ; et qui dans nos ports, est quelquefois à « aussi bon marché que celui qui vient de nos mines. Mais l'examen que j'avois « fait des fers du royaume, et que j'avois eu occasion de faire à fond, lorsque « j'ay décrit nos différents fourneaux et forges à fer, et tous les arts qui mettent « en œuvre ce métal, cet examen, dis-je, m'avoit fait connoître que nous avions « des fers de tant de qualités différentes, qu'il me paraissoit hors de doute que « nous en avions de propres à devenir d'excellent acier, de quelque nature que « l'acier le demandât..... Je supposai donc, et je crus pouvoir supposer le fer « propre à être converti en acier tout trouvé, qu'il ne s'agissoit plus que d'avoir « les procédés convenables pour le convertir, sauf ensuite à les éprouver sur « toutes nos espèces. »

« Réaumur commença ses expériences sous l'empire d'une autre préoccupation, celle des idées théoriques qui régnaient à cette époque ; admettant que l'acier se distingue du fer en ce qu'il est plus *pénétré de parties sulfureuses et salines*, il se trouva conduit à insister dans ses expériences sur l'emploi des céments complexes. Méconnaissant la loi fondamentale de la cémentation, l'influence exclusive des corps combustibles carbonisés, il alla même jusqu'à déduire de ses expé-

(1) Louis de Geer établit en 1643 la fabrication des fers à acier dans le district de Danemora dans les mêmes usines et avec les mêmes moyens d'action qui sont encore en usage aujourd'hui.

riences que le charbon de bois employé seul comme cément, opérait plus lentement que les céments salins complexes, et donnait des aciers de qualité inférieure.

« En résumé l'ouvrage que Réaumur publia en 1722 (1) vint complètement égarer l'opinion des savants et des industriels sur les deux bases essentielles de l'art qu'il prétendait enseigner. En premier lieu, sur le choix du cément, Réaumur fut conduit à recommander certaines recettes admettant nécessairement une forte proportion de matières salines : il indiqua que cette recette devait varier avec la nature du fer à cémenter, et que d'autres mélanges, non expérimentés par lui, pouvaient vraisemblablement conduire au même résultat. En second lieu, sur le choix des fers à acier, il énonça comme conclusion définitive que la plupart des provinces du royaume fournissent en abondance des fers éminemment propres à être convertis en acier ; que de tels fers existent notamment dans le Hainaut, le Nivernais, le Berri, la Bourgogne, le Dauphiné, le Béarn, l'Angoumois, le Périgord et la Bretagne.

Ces assertions se présentaient avec l'autorité que donne une haute célébrité scientifique : elles s'appuyaient sur une longue suite d'expériences entreprises par dévouement pour la chose publique, avec l'appui spécial et aux frais du gouvernement : elles flattaient l'amour-propre national et offraient même une brillante perspective aux intérêts particuliers dans toutes les provinces du royaume. A tous ces titres elles furent adoptées sans contestation. L'ouvrage de Réaumur, qui valut à son auteur une pension de douze mille livres, fut dès lors suivi comme un guide infaillible par toutes les personnes qui entreprirent depuis de fabriquer en France l'acier de cémentation. L'autorité que le livre de Réaumur a conservée jusqu'à ce jour, rapprochée des mécomptes auxquels il a constamment donné lieu, est sans contredit un des incidents les plus singuliers que présente l'histoire de la métallurgie française (1). Ce fait serait resté inexplicable pour moi si un grand nombre de documents officiels ne m'avaient permis de suivre les diverses phrases de développement et de décadence des nombreuses aciéries qui se sont établies en France pendant le dernier siècle, et si je ne voyais aujourd'hui les adversaires de la réforme du tarif, regardant le passé comme non avenu, replacer précisément la question dans les termes ou elle était posée au commencement du siècle dernier.

« La seconde période de l'histoire de nos aciéries, de 1722 à 1793, ne fut en quelque sorte qu'un démenti continuel donné aux expériences officielles par la pratique des ateliers. Les désastres qui se multiplièrent dans la voie fausse où Réaumur avait engagé de nouveau l'industrie française ne servirent même pas

(1) L'art de convertir le fer forgé en acier, par M. de Réaumur. — Paris, 1722.

(1) L'influence exercée sur l'opinion par les travaux de Réaumur a subsisté jusqu'à ce jour pour les personnes qui n'ont point eu occasion de se livrer à l'étude ou à la pratique des ateliers. Dans des rapports et dans des traités spéciaux récemment publiés, on a été jusqu'à affirmer que la supériorité des aciéries anglaises, et l'infériorité des aciéries françaises tenaient à ce que les Anglais s'étaient appliqués à mettre en pratique les préceptes de Réaumur tandis que les Français les avaient laissés tomber en oubli. (*Note de Le Play*).

à rectifier l'opinion qu'un appareil expérimental imposant avait vivement fixée. Les savants les plus distingués, les écrivains les plus éloquents n'en persistèrent pas moins à maintenir le principe de la haute propension aciéreuse des fers indigènes. Le gouvernement favorisant en cela l'impulsion qu'il recevait lui-même de l'opinion, ne cessa d'imposer l'emploi exclusif de ces fers comme condition de tous les encouragements accordés aux entreprises naissantes.

« Les entreprises qui furent créées immédiatement par suite des publications de Réaumur, ne répondirent pas à l'attente générale; et cet auteur se vit bientôt obligé de représenter à l'impatience publique que le temps était un élément de succès auquel l'efficacité des préceptes ne pouvait complètement suppléer. Pressé par l'opinion, il dut enfin intervenir pour justifier les espérances que ses travaux avaient fait naître : une compagnie fut établie avec des lettres patentes, sous sa haute direction, avec le nom de *manufacture royale d'Orléans, pour convertir le fer en acier et pour faire des ouvrages de fer et d'acier fondus.* Cette compagnie exploitait en même temps plusieurs secrets relatifs aux mêmes fabrications et qui lui avaient été fournis par Réaumur. La principale usine fut construite à Cosne. La compagnie avait son bureau à Orléans et son magasin général à Paris, rue Saint-Thomas-du-Louvre. Après de longs essais cette compagnie espéra enfin avoir atteint le but qu'elle se proposait, car on lit dans une publication du temps les passages suivants qui prouvent que l'exagération des prospectus ne date pas seulement de l'époque actuelle :

« *Nouvel acier de France.* — L'excellent ouvrage que M. de Réaumur, de l'A-« cadémie royale des sciences, a donné au public depuis peu d'années, a fourni « à la France un nouvel objet de commerce, et cet habile académicien a étudié « et découvert si exactement et si à fond la nature de l'acier, et la manière la « plus parfaite de le fabriquer, que les François ne doivent plus regretter aucun « acier étranger, et sont en état de mettre le leur en parallèle avec ceux qui « jusqu'ici ont été le plus estimés... On se contentera donc de donner avis au pu-« blic qu'il s'est établi en France une compagnie pour travailler d'après les prin-« cipes de l'auteur à la manufacture des fers et des aciers; que cette compagnie « établie avec des lettres patentes fait travailler à ces ouvrages à Cosne... Cette « compagnie, après avoir longtemps travaillé à perfectionner ses ouvrages, et à « en avoir une assez grande quantité pour en fournir le public, a ouvert un ma-« gasin à Paris pour en faire le débit...

« On vend aussi dans le même magasin de l'acier en gros et en détail, qui ne « le cède en qualité à aucun des meilleurs aciers connus : on le donne à 10 sols « la livre : il est marqué de la marque de ladite manufacture. On garantit de « n'en livrer que d'excellent; et s'il y en avoit qui ne parût pas tel à ceux qui « l'ont acheté, on s'engage à rendre l'argent de celui qu'on rapportera, si mieux « on n'aime en reprendre d'autre, poids pour poids ».

« Le public cependant ne ratifia pas le jugement que portait la compagnie sur la valeur de ses produits; le système commercial qu'elle avait imaginé pour attirer la confiance des acheteurs ne produisit pas les résultats qu'elle en attendait. Après avoir épuisé son capital, la compagnie dut se dissoudre, et l'aciérie de Cosne fut abandonnée en même temps que des fabriques d'armes qui y avaient

été annexées. Quinze ans après la publication de l'ouvrage de Réaumur, les aciéries de Cosne étaient détruites, et la France continuait de demander à l'Angleterre l'acier de cémentation qu'elle consommait. Deux fabriques seulement, situées près de la frontière de Suisse, et qui élaboraient les fers de Franche-Comté, livraient au commerce quelques aciers qui furent d'abord assez appréciés ; encore, peu de temps après, cessèrent-elles également leurs travaux.

« *Travaux de G. Jars.* — Ces mécomptes rapprochés des brillants succès qu'obtint l'Angleterre lorsque la mémorable découverte de B. Huntsman (1) eût assuré aux aciéries de cémentation une supériorité décidée, ramenèrent momentanément le gouvernement français dans la seule voie qui pouvait conduire à la solution que l'on cherchait inutilement depuis si longtemps. On pensa avec raison que le parti le plus simple était d'aller étudier dans les aciéries anglaises elles-mêmes, les causes de la haute réputation de leurs produits. Cette mission fut confiée en 1765 à Gabriel Jars, celui de nos savants qui a le plus contribué à propager en France les connaissances métallurgiques, et qui par ses voyages en Saxe, en Bohême, en Hongrie, en Tyrol, etc., avait déjà acquis une connaissance approfondie des usines où se produisent les métaux. Jars observa très bien les deux lois fondamentales qu'avait méconnues Réaumur. Peut-être, dans le mémoire rédigé à la suite de ce voyage, n'appuya-t-il pas sur ces deux points essentiels autant qu'il eût convenu de le faire pour détruire les fausses idées qui s'étaient établies en France. Il semble que dans son mémoire, fort détaillé sous d'autres rapports, Jars se soit appliqué à énoncer sous la forme la plus succincte, les principes essentiels de la cémentation, tels que je les ai observés moi-même un siècle plus tard ; toutefois son laconisme ne fait que relever la netteté de ses assertions. Jars s'exprime ainsi :

« Le seul et unique fer qu'on ait trouvé propre pour la conversion en acier « est le fer de Suède. On fait beaucoup d'expériences sur le fer fabriqué en An- « gleterre, mais on n'a jamais pu obtenir un acier d'aussi bonne qualité.

« On emploie différents fers de la Suède, lesquels, suivant leurs différentes « qualités, font varier les prix de l'acier parce qu'ils ont eux-mêmes différentes « valeurs...

« On emploie uniquement le poussier de charbon pour la conversion du fer en « acier, et l'on ne fait usage ni d'huile ni de sel ».

« L'année suivante, en 1766, Jars reçut mission de visiter les forges de Suède et de Norwège : et ce fut pour lui l'occasion de constater que la propension aciéreuse, si recherchée par les Anglais dans les fers suédois, existait particulièrement dans les fers extraits des minerais magnétiques de Danemora.

« Jars ne crut pas devoir insister sur l'opposition qui existait entre l'expérience des ateliers anglais et les préceptes de Réaumur ; il s'appliqua au contraire à signaler en divers passages de ses mémoires l'autorité dont jouissait l'ouvrage de cet auteur, même auprès des étrangers. L'opinion de Jars semble toutefois percer dans le paragraphe suivant relatif à la situation dans laquelle se trouvait en Suède, en 1766, l'art de la cémentation.

(1) Voir plus loin *Acier fondu*.

«..... J'observerai à cette occasion (au sujet de la composition des céments), « que les différents entrepreneurs ont des additions qui ne sont point égales, à « en juger par les conversations que nous avons eues avec plusieurs personnes ; « ils ont suivi en partie l'ouvrage de M. de Réaumur, qui leur a été de la plus « grande utilité. Ils en conviennent, mais les uns ont augmenté les additions, « les autres les ont changées. Ils auroient mieux fait, et l'expérience le prouve, « de suivre à cet égard uniquement ce que font les Anglois, c'est-à-dire de n'a- « jouter que du poussier de charbon de bois qui donne le phlogistique le plus « fixe. Enfin, quoique depuis longtemps on fasse de l'acier par la cémention dans « plusieurs endroits de la Suède, on n'étoit encore qu'aux expériences, et les « entrepreneurs avouèrent qu'ils n'étoient pas bien sûrs de leur procédé ».

« *Graves inconvénients des erreurs de Réaumur*. — Les mécomptes entraînés en Suède par la recherche des céments, étaient précisément ceux qui jusque-là avaient eu lieu dans les aciéries françaises. Jars relève donc parfaitement dans ce passage les défauts essentiels de l'ouvrage de Réaumur. En recommandant les céments salins complexes, et en reconnaissant que le cément le plus convenable dans chaque cas, devait varier selon la nature du fer employé, Réaumur avait complétement donné le change à l'industrie. Chaque fabricant qui échouait d'abord en cémentant son fer, par la recette de Réaumur, était naturellement conduit à faire un nombre infini d'expériences pour découvrir une recette plus appropriée à la nature de ce métal. Ces expériences devaient infailliblement épuiser les ressources et la patience des industriels, puisqu'on y faisait varier seulement celui des deux éléments qui devait rester invariable. Si l'ouvrage de Réaumur n'était venu égarer l'opinion, celle-ci eût été promptement fixée sur un fait que tout le monde pouvait observer, dès 1722, comme Jars le fit plus tard, en 1765, et comme je l'ai fait moi-même en 1842. Sachant que le cément de charbon de bois était la donnée constante de la cémentation, chaque fabricant eût nécessairement regardé la sorte de fer soumise à l'aciération comme la donnée variable de ses essais, et, dans cette voie, l'expérience eût sûrement conduit à un classement rationnel des fers à acier.

« Au retour de ces voyages, Jars fut chargé par le gouvernement de propager en France les méthodes de travail pratiquées en Angleterre ; mais ici encore se produisit la constante préoccupation des fers indigènes. L'assertion si positive que cet habile observateur avait émise touchant la supériorité des fers suédois fut peu goûtée ; ses écrits montrent qu'il ne crut pas devoir heurter une opinion qui était fortement enracinée en France chez les savants et les hommes d'État. Dans l'usine expérimentale élevée sous sa direction spéciale, dans le faubourg Saint-Antoine, à Paris, il ne fut aucunement question des fers de Danemora, et l'on se borna à employer les fers indigènes. Jars a gardé un silence complet dans ses écrits sur les résultats obtenus dans cette usine ; du moins son frère se borna à publier, sans aucun commentaire, le dessin du fourneau de cémentation qui y fut construit ; mais des documents conservés dans les archives de l'administration des mines rappellent que ces essais eurent le même résultat que ceux de Réaumur, et que 200.000 livres y furent dépensées en pure perte.

« Jars ne put même réussir complètement à détruire l'opinion propagée par

Réaumur, sur l'utilité des céments salins complexes, et sur l'insuffisance du charbon de bois employé seul ; toutefois les indications de ce savant métallurgiste portèrent leurs fruits, et l'on peut constater qu'à dater de cette époque, les aciéries de cémentation qui s'élevèrent en France luttèrent plus efficacement contre les obstacles que leur suscitait la donnée relative aux fers indigènes.

« *Aciéries en Angoumois, en Franche-Comté, en Berri, en Bourgogne.* — A l'époque même où Jars ne pouvait faire prévaloir en France l'idée ou plutôt le fait de la supériorité des fers suédois, le comte de Broglie obtenait de la cour de grands encouragements, pour fonder dans l'Angoumois une fabrique d'acier de cémentation, dont le but spécial était d'élaborer les fers de la province, que Réaumur avait distingués dans ses expériences. Cet établissement, fondé à Ruffec, pourvu de grands privilèges et d'une dotation annuelle de 15.000 livres, lutta pendant 15 ans contre les obstacles qui résultaient de son principe même : vers 1782, le gouvernement se lassa d'accorder des encouragements qui restaient sans résultat, et aussitôt l'aciérie de Ruffec dut subir le sort de toutes celles qui l'avaient précédé.

« D'autres établissements furent créés vers la même époque en vue de convertir en acier les fers indigènes : parmi ceux qui eurent le plus de célébrité, on peut citer : l'aciérie créée par M. Mongenet, en Franche-Comté, à l'aide d'ouvriers étrangers, dans le but spécial d'élaborer les fers de la province ; l'établissement fondé dans le Berri, par M. le duc de Charrost, pour élaborer les fers produits par ses forges ; le fourneau de cémentation que Buffon construisit dans les forges qui ont conservé son nom, et dans lequel ce savant illustre fit de nombreuses expériences pour démontrer la possibilité de convertir en bon acier les fers extraits des minerais de Bourgogne.

« *Aciérie de Nérouville ; travaux de Buffon et de Grignon.* — Mais les faits les plus importants de cette période de l'histoire de nos aciéries, qui caractérisent le mieux la persistance de l'opinion propagée par Réaumur, sont ceux qui se rattachent à l'importante aciérie de Nérouville. Cette usine fut créée vers 1770, trois ans après le retour de Jars, et il est visible que les fondateurs s'appliquèrent à réaliser les conditions anglaises de fabrication telles que les avait décrites ce célèbre métallurgiste : l'usine, placée sur le canal du Loing, qui y amenait les matériaux réfractaires ainsi que les houilles du Forez et de l'Auvergne, employa d'abord exclusivement des fers de Suède. Le succès ne se fit pas attendre : en 1778, Nérouville était le seul établissement qui livrât en grand les aciers fins à la consommation du royaume ; les fourneaux de cémentation y avaient été portés à des dimensions qui témoignent de l'activité et de la régularité de la fabrication, et qui n'ont pas été dépassées depuis, même en Angleterre. L'un de ces fourneaux recevait à la fois jusqu'à 40.000 kilogr. de fer forgé.

« Cette prospérité, fondée sur l'emploi du fer étranger, émut vivement l'opinion publique : Grignon, l'homme de l'époque à qui ses écrits et sa position donnaient le plus d'autorité en semblable matière, crut devoir combattre, dans plusieurs mémoires, la direction où s'engageait l'industrie française ; soutenu par les idées que Buffon avait émises, il reçut du gouvernement, en 1779, la mission de soumettre à des expériences comparatives les fers forgés de France,

de Suède, de Sibérie et d'Espagne. On choisit pour lieu des expériences les aciéries de Buffon et de Nérouville, et on y rassembla des fers préparés dans les principaux groupes de forges du royaume. Ici encore l'expérience officielle vint condamner la pratique industrielle ; et, ce qui est digne de remarque, c'est que l'industrie, doutant du succès même qu'elle avait obtenu, accepta docilement l'arrêt qui fut porté par Grignon : dès ce moment, l'aciérie de Nérouville commença à déchoir et s'éteignit vers 1792. En 1793, l'un des martinets de Nérouville, qui n'avait pas encore été démoli, fut remis en activité dès le début de l'époque remarquable que la Révolution française ouvrit dans l'histoire de nos aciéries.

« Les tendances et les résultats des expériences de Grignon se trouvent suffisamment caractérisés par préambule et la conclusion du mémoire que ce métallurgiste publia en 1782 : je crois utile d'en présenter un extrait. Comme Réaumur l'avait fait 60 ans plus tôt, l'auteur déclare encore ici formellement que son opinion était arrêtée à l'avance sur la haute qualité aciéreuse des fers *indigènes*.

« Ayant présenté à l'administration plusieurs mémoires, dans lesquels j'a-
« vois démontré la nécessité de tenter les moyens d'élever en France des ma-
« nufactures d'acier fin, pour enlever aux étrangers une branche de commerce
« d'importation qui est onéreuse à la nation ; que Nérouville étoit la seule
« manufacture en grand d'acier fin par cémentation, et qu'elle n'employoit
« que des fers de Suède ; et enfin ayant assuré, d'après les essais que j'avois
« faits, qu'il étoit possible de convertir les fers françois en bon acier fin. »

« Le gouvernement, attentif à procurer aux arts et aux manufactures
« nationales, des objets d'émulation et les moyens de faire fleurir le com-
« merce, m'autorisa en novembre 1779 à faire les expériences nécessaires pour
« constater la propriété relative que les meilleures espèces des fers françois
« ont pour être converties en acier fin, par la voie de la cémentation..... Dès
« lors, je me disposai à préparer tous les objets nécessaires. J'écrivis dans les
« différentes provinces du royaume, pour faire rendre à Buffon les fers de
« meilleures qualités qui m'étoient connus. J'en tirai des Pyrénées, des
« Alpes (Dauphiné), des Vosges (Alsace), de Franche-Comté, Lorraine, Cham-
« pagne et Berry.....

. . . . . .

« Il résulte donc des expériences que nous avons fait faire par ordre du gou-
« vernement, qu'il est très possible de faire de très bons aciers fins avec les
« fers des diverses provinces du royaume ; qu'il suffit de choisir parmi ceux qui
« ont le plus de propriété à devenir acier, les fers les mieux fabriqués, et de
« les traiter suivant leur caractère particulier. Il seroit à désirer qu'il s'élevât
« plusieurs manufactures en ce genre dans le royaume, particulièrement dans
« le Roussillon, l'Alsace, la Franche-Comté, le Limousin et la Champagne,
« afin de fournir aux arts les aciers dont ils font une très grosse consommation,
« laquelle forme une branche immense de commerce d'importation qui enri-
« chit nos voisins. »

« *Causes principales des erreurs commises depuis un siècle, dans les expériences offi-*

cielles. — Le détail des expériences faites par Grignon explique très clairement comment il a été conduit à ces conclusions. De telles expériences ne permettent guère d'apprécier la qualité fondamentale, la propension aciéreuse ou le *corps*, des fers à acier. Elles mettent au contraire très aisément en relief les défauts qui tiennent au manque de pureté et qui se peuvent corriger en grande partie, pour chaque sorte de fer, par un travail plus soigné et une plus grande dépense de combustible. C'est sur cette qualité secondaire qu'avaient surtout porté les expériences faites par Buffon pour la préparation des fers à acier (1). Les fers choisis par Grignon, et expérimentés avec le concours et dans les forges de l'illustre naturaliste, se trouvaient donc, sous ce rapport, dans les conditions les plus favorables.

« Les fers étrangers soumis aux mêmes expériences se trouvaient dans les conditions précisément inverses. La supériorité des fers de Danemora, si nettement proclamée par Jars, était parfaitement connue de Grignon, qui rappelle même incidemment ce fait dans son mémoire, et cependant cet auteur ne paraît même pas soupçonner qu'il y eut convenance à expérimenter sur ces fers d'élite. Le but évident de Grignon était de faire ressortir, au moyen de ses expériences, la haute qualité des fers indigènes : les fers de Suède et de Sibérie n'y furent représentés chacun que par un seul échantillon, pris au hasard dans le commerce; Grignon déclare expressément que l'origine de ces fers lui était inconnue ; mais, de l'indication des marques rappelées par Grignon, il résulte que ces deux sortes n'étaient que des qualités ordinaires qui n'ont jamais été classées en Angleterre parmi les fers à acier.

« C'est précisément sur des termes de comparaison aussi peu concluants qu'ont été faites toutes les expériences officielles ; jamais celles-ci n'ont eu réellement pour but d'apprécier la valeur relative des fers suédois et indigènes ; leur but évident était de confirmer une opinion énoncée à l'avance. Je citerai un exemple remarquable de cette singulière préoccupation, en retraçant plus loin l'histoire de la troisième période des aciéries de cémentation. On a toujours pris comme échantillons des fers à acier du nord, les sortes inférieures, importées expressément pour d'autres usages, sur le littoral du royaume. Pendant le dernier siècle, les marques de fer à acier ont été rarement importées en France. Bien que depuis 1814 le tarif français ait considérablement restreint le commerce des fers communs du nord ; bien que récemment un commerce régulier de fers à acier ait été établi en France, les fers du nord importés pour la consommation intérieure, se composent encore, pour les trois quarts au moins, de qualités inférieures, qui, en Angleterre comme en France, sont réputées impropres à la cémentation.

(1) Buffon a résumé la conviction à laquelle ses expériences l'avaient conduit sur ce point, en écrivant :

« Comme je l'ai souvent dit, il ne tient qu'à nous d'avoir d'aussi bon fer que celui de « Suède, dès qu'on ne sera pas forcé, comme on l'est aujourd'hui, de trop épargner le « bois..... »

Appliquée à la pureté aciéreuse des fers, cette conclusion était parfaitement exacte; elle est entièrement conforme aux résultats de l'expérience séculaire des Suédois. (Note de Le Play).

« Aujourd'hui même, malgré les faits précis que j'ai publiés en 1843, touchant le classement des fers à acier du nord, on vient encore chercher des arguments dans la confusion que je signale. L'auteur d'une brochure que je réfuterai plus loin, opposant la pureté des fers à acier français à l'infériorité qu'il attribue aux fers suédois, croit pouvoir affirmer ce qui suit : « Les marques supérieu-« res de Suède sont fabriquées avec du fer oxydulé en roche ; les marques « moyennes et inférieures sont obtenues avec des hydroxydes de marais, ren-« fermant souvent du phosphore. »

« Cette assertion est complètement erronée : j'ai constaté, dans le voyage que je viens de faire en Suède, qu'il n'entre aucune trace du minerai des marais dans les mélanges employés pour la production des fers à acier ; que ce minerai ne joue même qu'un rôle très secondaire dans la fabrication des fers communs destinés à la consommation immédiate.

« *Travaux de Nicolas, professeur lorrain.* — Cette époque de l'histoire de nos aciéries présente encore une particularité curieuse et que je crois utile de mentionner, parce qu'elle caractérise parfaitement la vivacité des prétentions fondées en France sur la propension aciéreuse des fers indigènes. Certaines provinces trouvèrent que les expériences de Réaumur et de Grignon n'avaient pas rendu justice à la qualité de leurs fers : la Lorraine entre autres crut devoir protester contre les travaux de Grignon, parce que ce savant, après avoir fait l'épreuve de certains fers lorrains, n'avait pas signalé cette province au nombre de celles où il lui paraissait désirable de créer des manufactures d'acier. Ce fut M. Nicolas, docteur en médecine, professeur royal de chimie de l'Université de Nancy, qui fut chargé de rétablir, à l'aide d'expériences, la réputation des fers lorrains. L'extrait suivant de son ouvrage, publié en 1783, par ordre du gouvernement, me paraît très curieux à transcrire, parce que l'auteur, en rappelant les protestations que faisait le bon sens public contre la stérilité des expériences officielles, présente une excellente critique des idées qu'il prétendait défendre : il est inutile d'ajouter que les recherches de M. Nicolas démontrèrent la haute propension aciéreuse des fers lorrains.

« Nous sommes obligés d'avouer que les étrangers nous ont devancés dans « cette partie de la métallurgie. Ils ont en quelque sorte créé un corps nouveau, « en trouvant le secret de donner au fer des propriétés qui le transforment pour « ainsi dire en un métal particulier. En vain M. de Réaumur, en 1722, démon-« tra-t-il la possibilité de convertir les fers de France en acier ; en vain ce célè-« bre académicien exposa-t-il de la manière la plus claire les moyens par les-« quels il y étoit parvenu ; toutes ses expériences, toutes ses démonstrations « furent inutiles ; les étrangers continuèrent à jouir exclusivement du fruit de « leurs découvertes, et nous ne nous lassâmes pas de leur porter notre argent, « en échange d'une matière qu'il nous eût été si facile de nous procurer dans « notre païs. Tel a toujours été l'effet de la prévention. Si dans la transmuta-« tion du fer en acier, disoient les uns, la dépense excède le bénéfice, à quoi « bon nous livrer à un travail infructueux ? Que M. de Réaumur soit parvenu « à faire de l'acier, cela peut être, disoient les autres ; mais ce n'est pas avec « des fers semblables aux nôtres. Ils sont trop aigres et trop impurs pour pou-

« voir acquérir les propriétés d'un acier fin. Voilà le préjugé qu'il étoit d'au-
« tant plus essentiel de détruire, qu'il semblait fortifié par le silence de M. Gri-
« gnon. En effet, dans le mémoire qu'il vient de publier sur la possibilité de
« convertir les fers du royaume en acier fin par la cémentation, il n'y parle
« point des fers de la Lorraine, quoiqu'il annonce en avoir tirés.

« A peine les premières recherches sur la conversion en acier des fers de
« quelques provinces du royaume furent-elles connues de M. l'intendant, que,
« frappé des avantages que cette nouvelle découverte pourroit procurer à la
« province dont l'administration lui est confiée, en y créant une nouvelle bran-
« che d'industrie, il voulut bien me faire part de ses vues, et m'engagea à em-
« ployer les ressources de l'art pour les seconder. Pour me mettre en état d'o-
« pérer, il me procura non-seulement des fers de toutes les forges existantes
« dans son département, mais encore des mines et castines, que j'ai soumises,
« en grande partie, à l'expérience. Le résultat de ces expériences a été que
« non-seulement le fer de la Lorraine, dont la fabrication sera soignée, pourra
« se convertir en acier de bonne qualité, mais que quelque dépense que cette
« conversion exige, nous pourrions avoir cet acier à un tiers meilleur marché
« que celui auquel les étrangers nous le vendent..... »

« *Opinion de Diderot.* — Les deux grandes encyclopédies publiées dans la deuxième moitié du XVIIIe siècle ne manquèrent pas de reproduire l'opinion dominante. L'article écrit par Diderot, en 1751, est remarquable en ce que le tableau qu'il trace de l'état du commerce de l'acier en France, s'applique encore à beaucoup d'égards à l'époque actuelle. J'en extrais les passages suivants :

« ... Nos meilleurs aciers se tirent d'Allemagne et d'Angleterre. Celui d'An-
« gleterre est le plus estimé par sa finesse de grain et sa netteté : on lui trouve
« rarement des veines et des pailles...

« ... L'acier de Rive se fait aux environs de Lyon et n'est pas mauvais ; mais
« il veut être choisi par un connaisseur, et n'est propre qu'à de gros tran-
« chants ; encore lui préfère-t-on l'étoffe de Pont, et l'on a raison. C'est cepen-
« dant le seul qu'on emploie à Saint-Etienne et à Thiers. L'acier de Nevers est
« très inférieur à l'acier de Rive : il n'est bon pour aucun tranchant ; on n'en
« peut faire que des socs de charrue.

« Mais le bon acier est propre à toutes sortes d'ouvrages entre les mains
« d'un ouvrier qui sait l'employer. On fait tout ce qu'on veut avec l'acier d'An-
« gleterre. Il est étonnant qu'en France on ne soit pas encore parvenu à faire
« de bon acier, quoique ce royaume soit le plus riche en fer et en habiles ou-
« vriers. J'ai bien de la peine à croire que ce ne soit pas plutôt défaut d'intel-
« ligence dans ceux qui conduisent ces manufactures que défaut dans les matiè-
« res et mines qu'ils ont à travailler.... »

« *Travaux de Duhamel.* — L'article de Duhamel publié en 1786 dans l'Encyclopédie méthodique, produit encore la même opinion appuyée sur les nombreuses expériences auxquelles l'auteur s'était livré pour comparer, aux aciers étrangers, les aciers cémentés provenant de fers forgés indigènes. L'auteur va même jusqu'à affirmer que des fers français qui, eu égard à la propension aciéreuse, ne viennent qu'au second rang, ont donné des aciers préférables aux meilleurs

aciers anglais et allemands. Il me paraît utile de citer textuellement le paragraphe où se trouve cette assertion, afin de montrer jusqu'à quel point les expériences officielles devaient contribuer à égarer l'opinion.

« Ainsi que les Anglois, je me suis aperçu que le fer de Suède me donnoit de « meilleur acier que beaucoup d'autres espèces de fer, mais j'en ai essayé qui « m'en ont fourni d'aussi bons. Parmi ceux de France, les meilleurs que j'ai « trouvés pour être convertis en acier sont ceux qui se fabriquent à la Cata- « lane, dans le pays de Foix, en Roussillon et en Languedoc. Ces fers sont gé- « néralement bons, ainsi que tous ceux des Pyrénées, et lorsqu'ils sont fabri- « qués avec soin, je les préférerois à ceux de la Suède pour en faire de l'acier, « aussi sont-ils liants et nerveux sans être mous.

« Les fers du Périgord, du Berry et de l'Angoumois, tiennent le second rang; « j'en ai cependant fait d'excellent acier qui a subi les épreuves les plus rigou- « reuses dans les ports du roi, et en présence des commissaires de l'Académie « Royale des sciences, par les plus habiles artistes de Paris ; qui a été trouvé « aussi parfait que le meilleur acier d'Angleterre, qui servoit de terme de com- « paraison, et même plus facile à employer, en général supérieur à ceux de « Styrie et de Carinthie, qui sont les meilleurs qui nous viennent d'Allemagne. « Mais pour cet effet, j'avois soin de choisir le fer sans défaut, et si je lui en « connaissois en le faisant fabriquer aux affineries, je faisois refondre la loupe « une seconde fois, lorsqu'elle avoit été formée ; de cette manière, j'étais assuré « que les crudités, ou les parties étrangères qui étoient restées dans la loupe à « la première opération, et qui le vicioient, étoient détruites dans la seconde. « J'avois ainsi d'excellent fer et très-propre à me donner de bon acier. L'on « imagine bien que cette seconde opération rend le fer plus coûteux : 1° en ce « qu'il éprouve un nouveau déchet; 2° en ce qu'il consomme plus de charbon; « 3° en ce qu'il coûte plus de main d'œuvre ; mais, je le répète, sans cette pré- « caution et l'attention qu'il faut avoir en outre dans le choix des gueuses, on « ne parviendra pas à avoir du fer susceptible de donner de bon acier de cé- « mentation, singulièrement lorsque le fer provient des minerais, qui, d'eux- « mêmes, ne donnent que du fer d'une qualité médiocre. »

« *Travaux de Sanche ; aciérie d'Amboise.* — Je terminerai le résumé de la deuxième période des aciéries indigènes par une esquisse sommaire du progrès et de la décadence de l'aciérie d'Amboise, le plus grand établissement qui jusqu'à ce jour ait eu pour objet de fabriquer en France l'acier de cémentation.

« La fabrique d'Amboise fut établie en 1782, à l'époque où s'éteignait l'aciérie de Ruffec, et où l'aciérie de Nérouville dépérissait dans la fausse direction où l'avaient jetée les expériences de Grignon. Le sieur Sanche qui, depuis vingt-cinq ans, dirigeait avec succès des fabriques de bijouterie, de quincaillerie et de taillanderie à la manière anglaise, et dont les travaux avaient été précédemment récompensés par des priviléges et des gratifications annuelles du gouvernement, parvint, après de nombreuses tentatives, à fabriquer les aciers fondus et les aciers fins qu'il tirait précédemment de l'étranger. C'est spécialement en vue de fabriquer ces aciers fins que le sieur Sanche, secondé par les capitaux du sieur Patry, fonda la fabrique d'Amboise, sur l'emplacement d'une ancienne manufacture de limes.

« Les autorités locales ayant pu juger, dans le cours de l'année 1782, des heureux résultats obtenus par le sieur Sanche, appuyèrent vivement, le 9 mai 1783, les mémoires que les sieurs Sanche et Patry adressèrent au gouvernement, afin d'obtenir les privilèges et les capitaux dont ils avaient besoin pour développer leur entreprise. Jusqu'en mai 1783, les sieurs Sanche et Patry n'avaient opéré que sur les fers suédois (1); mais aussitôt que cette négociation fut engagée, ces fabricants se trouvèrent arrêtés par la question des fers indigènes. Dans le même mois où les sieurs Sanche et Patry avaient présenté leur mémoire et exposé que leur fabrication était essentiellement fondée sur l'emploi des fers de Suède, ils comprirent que cette condition leur interdirait tout espoir de succès : ils durent aussitôt changer de langage (2). Des personnes considérables qui s'intéressaient à leurs travaux, leur objectèrent, en effet, que la protection du gouvernement ne leur serait complètement acquise que le jour où leur fabrication serait fondée sur l'emploi des fers du royaume. La vraie solution que les sieurs Sanche et Patry avaient trouvée au prix de tant de sacrifices et d'ef-

(1) « Ils (les sieurs Sanche et Patry) ont même réussi à faire de l'acier que les Anglois appel-
« lent acier fondu, et qui peut servir à toutes sortes d'ouvrages superfins, tels que les tats des
« monnoies et médailles, instruments de chirurgie, rasoirs et coutellerie en tout genre. On n'y
« trouve ny cendrures, ny filandrures, ny grains ferreux, celui-ci plus parfait, ne peut être
« fabriqué qu'avec du fer de Suède, et les Anglois ne s'en servent même pas d'autre. Mais le
« fer de France converti en cet acier superfin, ne donnant qu'un acier trop fier et difficile à
« travailler, les sieurs Patry et Sanche, ne peuvent se flatter de parvenir à faire usage du fer
« de la nation que par une suite de travaux et d'expériences... »

Amboise, 9 mai 1783. — Mémoire adressé à M. l'intendant général des finances.

(2) « J'ai bien de l'empressement à savoir votre façon de penser sur nos aciers et limes.
« Les fonds considérables que j'ai versés dans cette entreprise, justifieront mon impatience...
« M. Sanche fait actuellement préparer, dans les forges de la nation, des fers propres à la
« fabrication de l'acier; il se flatte de pouvoir absolument se passer du fer de l'étranger. »

Paris, 26 mai 1783. — Lettre du sieur Patry à M. l'intendant général des finances.

« Je suis on ne peut plus sensible à l'intérêt que vous voulez bien prendre à cette affaire,
« dont j'avois déjà conféré plusieurs fois avec M. le duc de Choiseul, qui m'objecta toujours
« que le gouvernement seroit bien plus satisfait si je pouvois faire de bon acier avec du
« fer de France, et m'engagea de redoubler d'activité et de soins pour y parvenir; il ne
« falloit pas moins que l'intérêt qu'il parut y prendre pour augmenter mon zèle.... En con-
« séquence, le 28 et le 29 du mois dernier j'ai procédé à des expériences.... Le rapport de ces
« ouvriers est que l'acier marqué *croix de Lorraine*, est supérieur de beaucoup à celui d'An-
« gleterre...., que le seul défaut étoit de manquer un peu de netteté, ce qui provient unique-
« ment du peu d'expérience des ouvriers qui ne sont point habitués à le forger. Je me flatte
« qu'ils ne tarderont pas à acquérir les degrés de perfection désirable. »

Amboise, 5 juin 1783. — Lettre du sieur Sanche à M. l'intendant général des finances.

« Les gersures seroient un défaut qui prouveroit que le fer de France ne seroit point propre
« à être converti en acier; il est vrai qu'il a naturellement ce défaut, mais je suis parvenu à
« lui enlever les parties arsenicales, qui sans doute les occasionnoient. C'est par cette raison
« que je me suis empressé de vous faire passer cette nouvelle épreuve. Dans l'essai que j'en
« ai fait faire, on a remarqué qu'il se forgeoit et se soudoit très bien, ne donnoit pas de ger-
« sures, prenoit la trempe la plus dure possible et formoit un grain de la dernière finesse.
« La seule que j'ai cru y apercevoir, c'est en effet quelques petites cendrures, mais imper-
« ceptibles, qui ne proviennent uniquement que du peu d'attention que l'on porte dans les
« forges à la fabrication du fer. Je me propose bien de rectifier ce défaut important.... »

Amboise, 21 juin 1783. — Lettre du sieur Sanche à M. l'intendant général des finances.

forts, fut donc considérée comme non avenue. Dès le mois de mai de 1783, Sanche dut quitter tout à coup la voie où il travaillait depuis longtemps, d'après les indications qu'il avait puisées dans les écrits de Jars, pour se mettre à la recherche des fers indigènes propres à la fabrication de l'acier. Pendant quatre années, ce courageux fabricant dut lutter contre les difficultés que lui suscitaient le manque de capitaux et l'imperfection des fers indigènes. Pendant cette période difficile, il dut s'appliquer principalement à perfectionner, dans les forges à fers, la fabrication de la matière première qu'on lui imposait, au lieu de se livrer à la question essentielle, la fabrication des aciers bruts et ouvrés. A force d'adresse, de tact et de persévérance, Sanche atteignit enfin son but : en continuant à employer le fer de Suède pour sa fabrication courante, il fonda la réputation commerciale de sa manufacture, et il donna satisfaction aux préoccupations patriotiques de ses protecteurs en faisant constater par des expériences officielles, que les aciers provenant de certains fers du Berri, auxquels des soins tout particuliers avaient donné une grande pureté, égalaient en qualité les meilleures aciers étrangers. Il s'excusa d'avoir employé jusque-là les fers de Suède, en représentant que les forges du royaume ne pouvaient actuellement fournir de bons fers à acier; qu'il suffisait d'avoir prouvé que les fers indigènes, fabriqués par des méthodes particulières, pouvaient être convertis en bon acier; que la fabrique d'Amboise, lorsqu'elle serait enfin constituée et pourvue de capitaux suffisants, pourrait elle-même préparer ses fers à acier dans des forges qu'elle exploiterait à cet effet.

« Enfin à la suite de rapports favorables présentés, vers la fin de l'année 1786, par Sage, Vandermonde, Monge, Berthollet et le baron de Dietrich, le gouvernement accorda les privilèges qui lui étaient demandés. La fabrique d'Amboise prit le nom de *manufacture royale d'acier fin et fondu* : un patronage puissant, d'abondants capitaux lui furent assurés; en moins d'un an, la manufacture pourvue de douze grands fours de cémentation, de quarante martinets et de quatre-vingts forges à ouvrer l'acier, devint le plus grand établissement de l'Europe. Un document imprimé le 17 juillet 1787, au moment où la compagnie achevait les constructions de la manufacture d'Amboise, signale l'importance de l'établissement et la direction qui fut dès lors imposée à l'habile praticien qui l'avait fondé : je crois utile d'en rappeler quelques passages.

... « L'administration voulant encore s'assurer des procédés du sieur Sanche,
« a nommé pour commissaire M. le baron de Dietrick, membre de l'Académie,
« qui s'est transporté à Amboise et a suivi la conversion des fers en acier depuis
« son principe jusqu'à la fin. L'acier a été fondu en sa présence; et l'emploi
« fait au Luxembourg, par les artistes les plus fameux, et sous les yeux d'un
« public instruit, a prouvé que l'acier d'Amboise égale en qualité celui des
« manufactures les plus renommées de l'Europe. C'est d'après son rapport que
« le gouvernement a favorisé cette noble entreprise.

« Des citoyens zélés se sont alors réunis pour former, à Amboise, un établis-
« sement de fabrication d'acier qui, par son étendue et sa perfection, peut être
« regardé comme un établissement national. S. A. R. monseigneur le duc de
« Penthièvre, seigneur propriétaire d'Amboise, l'a honoré de sa protection.

« M. l'archevêque de Tours, M. l'intendant et les chefs de la province s'intéressent à ses succès.

« On s'est occupé de l'établissement en grand ; six fourneaux.... qui contiennent chacun de 32 à 36 milliers, à chaque cuite, ont été construits avec tous les ateliers et les magasins nécessaires ; et six autres fourneaux vont être achevés très incessamment. Six cents ouvriers sont déjà occupés à ces utiles travaux ; le nombre s'en accroît tous les jours en proportion des besoins.

« La compagnie.... a reconnu que le premier avantage que la France pourroit retirer de cet établissement seroit d'y employer ses fers ; mais ceux qui se fabriquent actuellement n'ayant pas, pour la plupart, les qualités requises, la compagnie est au moment de prendre à ferme des forges où elle épurera elle-même ces fers, au point où ils doivent l'être, et leur donnera, par ses dépenses et ses découvertes, toutes les perfections dont ils sont susceptibles.

« .... La compagnie désirant connaître la qualité des fers de France les plus propres à être convertis en acier, se propose de faire, au mois de novembre prochain, une fournée de ceux qui lui seront envoyés ; elle invite, à cet effet, MM. les maîtres de forge qui désireroient faire connaître la qualité de leurs fers, d'en adresser, à la manufacture, à Amboise, environ 100 livres, de 18 lignes de large sur 6 à 7 lignes d'épaisseur. La compagnie vient d'éprouver les fers du comté de Foix, provenant des forges de M. le président de Laage, qui ont été indiqués par M. le baron de Dietrick : il résulte de cette expérience que l'acier qui en est provenu surpasse en qualité celui fait avec des fers étrangers. »

« Engagée, dès sa création, dans la voie des essais et des expériences, lorsqu'il convenait surtout de s'attacher à exploiter les méthodes de travail dont l'efficacité était constatée, la manufacture d'Amboise dissipa inutilement le capital dont elle disposait ; elle perdit la réputation qu'elle s'était acquise par les travaux de Sanche, au point que, pendant la période révolutionnaire, elle se trouva presque effacée par deux autres usines qui s'établirent sur la Basse-Loire, à Angers et à Nantes. Le sieur Ducluzel qui, au commencement de la Révolution, avait succédé au sieur Sanche, et qui avait suivi la direction imposée par l'opinion à l'égard des fers indigènes, avait échoué comme lui contre l'impossibilité d'obtenir des fers de qualité convenable. Découragé, à la suite de tant d'efforts infructueux, et demandant au gouvernement du Directoire quelques secours d'argent pour maintenir sa fabrique en activité, il ne voyait d'autre moyen de salut pour son industrie que dans une intervention directe du gouvernement, obligeant les maîtres de forges à fabriquer de meilleurs fers ; il écrivait le 14 ventôse an VIII :

« Lorsque je commençais à faire des aciers à Amboise, je vis avec douleur que les fers nationaux ne convenoient pas pour la cémentation, et qu'il falloit les faire venir de la Suède ; je fis l'essai de presque tous les fers de France, et, persistant dans mes recherches, j'en fis épurer dans mes usines qui me donnèrent un meilleur résultat ; alors je reconnus qu'il ne manquoit que du soin et du travail dans les forges à fer des différents cantons de la République ;

« j'en obtins provenant des mines du Berry, desquels je fis des aciers aussi bons « que ceux des fers de Suède : il me paroît qu'il seroit maintenant difficile de « porter les maîtres de forge à épurer et martiner leurs fers comme il faudroit « qu'ils le fussent pour faire de bon acier, et qu'il seroit nécessaire que le gou- « vernement prît des mesures à ce sujet pour n'être pas tenu de recourir en « Suède, pour pouvoir faire des aciers en France, bons à tous usages. »

« *3e période des aciéries de cémentation (1793-1814).* — La troisième période de l'histoire de nos aciéries commence en 1793 ; la guerre qui éclata à cette époque, la brusque interruption de toutes les relations commerciales, donnèrent lieu tout à coup à une pénurie d'acier jusqu'alors sans exemple. Sous l'empire de cette nécessité, l'idée de fabriquer l'acier avec des matériaux indigènes se produisit de toutes parts, et le gouvernement révolutionnaire l'appliqua sans délai avec l'énergie qu'il apportait dans tous ses actes. Un volume ne suffirait pas pour rendre compte de ce que le gouvernement fit dans cette voie, et il est vraisemblable que jamais la France ne se retrouvera dans des conditions aussi favorables pour constater les ressources que le sol peut offrir à la fabrication de l'acier : à l'appui de ces assertions, il suffira de présenter ici un résumé très succinct des faits principaux.

« *Mesures révolutionnaires ; création de nombreuses aciéries.* — La mission d'organiser la fabrication des aciers fins fut confiée à une administration spéciale appelée d'abord : *Agence des armes portatives*, et plus tard, *Commission des armes, poudres et exploitation des mines* ; cette administration correspondait directement d'une part avec le *Comité de salut public*, dans lequel étaient concentrés tous les pouvoirs de l'État ; de l'autre avec les *agents nationaux* établis dans chaque district.

« Le Comité de salut public fit rédiger immédiatement par les hommes les plus compétents une instruction (1) qui rappelait tout ce que l'on connaissait alors de plus précis sur l'art de fabriquer l'acier naturel et l'acier de cémentation. L'opinion exprimée par les auteurs concernant le choix des fers à acier n'était que le résumé des faits que l'on avait cru constater en 1786, à l'occasion des expériences officielles de la fabrique d'Amboise. Le préambule de l'instruction et le paragraphe concernant le choix des fers à acier, indiquent très bien les sentiments qui stimulaient l'industrie française et les conditions techniques que celle-ci allait prendre pour point de départ.

« Pendant que nos frères prodiguent leur sang contre les ennemis de la « liberté, pendant que nous sommes en seconde ligne derrière eux, amis, il faut « que notre énergie tire de notre sol toutes les ressources dont nous avons « besoin, et que nous apprenions à l'Europe que la France trouve dans son « sein tout ce qui est nécessaire à son courage. L'acier nous manque, l'acier « qui doit servir à fabriquer les armes dont chaque citoyen doit se servir pour « terminer enfin la lutte de la liberté contre l'esclavage.

(1) *Avis aux ouvriers en fer sur la fabrication de l'acier, publié par ordre du Comité de salut public.* Imp. du département de la guerre. — Le fonds de l'instruction avait été rédigé par Vandermonde, Monge et Berthollet.

« Jusqu'à présent, des relations amicales avec nos voisins, et surtout les « entraves qui faisoient languir notre industrie, nous ont fait négliger la fabri- « cation de l'acier. L'Angleterre et l'Allemagne en fournissoient à la plus « grande partie de nos besoins ; mais les despotes de l'Angleterre et de l'Alle- « magne ont rompu tout commerce avec nous. Eh bien, faisons notre acier.

« Nous allons vous présenter quelques notions qui doivent nous guider dans « une entreprise généreuse pour ce moment, utile à notre industrie pour « l'avenir.

. . . . . .

« Nous répéterons que la bonne qualité du fer est une condition indispensable « pour obtenir un bon acier : il importe de choisir celui de la meilleure espèce, « et les Anglois qui préparent presque exclusivement l'acier de cémentation « retiennent pour cet effet tout le fer de Roslagie, qui est le meilleur qui se « fabrique en Suède, et ils le payent beaucoup plus cher.

« Il ne suffit pas que le fer ne contienne pas de principe nuisible, il faut « encore qu'il soit forgé avec soin.... Nous nous sommes convaincus nous- » mêmes que des fers de France, de bonne qualité, tels que ceux du ci-devant « Berry, ne faisoit que du mauvais acier lorsqu'on les cémentoit dans l'état où « ils sortent ordinairement des forges ; mais les mêmes fers ayant été forgés et « corroyés avec soin, ont formé de l'acier aussi bon que celui qui a été fait en « même temps avec un excellent fer de Suède. Dans une autre expérience, l'acier « préparé avec du fer du ci-devant comté de Foix, qui avoit été bien forgé, a « produit de l'acier d'une qualité égale à celui qu'on a obtenu dans la même « opération avec le fer de Suède.

« Il résulte de là : 1° que le meilleur fer de Suède doit moins la propriété « qu'il a de former du bon acier à une qualité particulière du minerai, qu'au « soin avec lequel il est forgé et soumis à l'action des martinets ; 2° que nous « avons en France des fers qui peuvent nous procurer un bon acier pourvu « qu'on veille à ce qu'ils soient bien forgés ; mais la seule négligence dans cette « opération peut faire échouer une entreprise d'ailleurs bien conduite. Ainsi, le « premier soin que l'on doit prendre pour se procurer de bon acier, c'est de se « procurer du bon fer.... »

« Le 3 floréal an II, l'instruction fut adressée à tous les agents nationaux avec invitation d'agir vivement sur les municipalités et les sociétés populaires de chaque district. La France fut aussitôt couverte de circulaires appelant tous les citoyens à la fabrication de l'acier. Dès le même mois, plusieurs ateliers furent créés : l'agent national près le district de Toulouse, écrivait, par exemple, dès le 17 floréal : ·

« Aux municipalités et sociétés populaires de l'arrondissement de Toulouse, « citoyens frères et amis, l'administration générale des armes m'a adressé une « lettre en date du 3 de ce mois relative aux fabriques d'aciéries, qu'elle se pro- « pose d'établir dans les différentes parties de la République, où les localités « pourront comporter de pareils établissements.

« Elle invite les citoyens qui seroient dans le cas de les former comme pro- « priétaires de fourneaux et de forges, ou qui en auroient le désir, à se mon-

« trer, et me prescrit de les lui faire connoître pour leur offrir aussitôt tous les « secours en instructions ou en avances pécuniaires qui pourroient leur man- « quer...

« Pendant longtemps la France est restée, pour la fabrication de l'acier, sous « la dépendance des Anglois et des Allemands. Cette dépendance honteuse, di- « gne fruit des intrigues et de la basse politique des cours, pouvoit être sup- « portée sous le règne de la tyrannie. Elle seroit un crime, une tache d'infamie « chez un peuple libre, et avec toutes les ressources et matières premières que « nous offre notre territoire.

« Une instruction très détaillée sur la fabrication de l'acier m'a été adressée « par le Comité du salut public... Je suis chargé par le Comité de la communi- « quer aux citoyens qui se présenteront.

« Déjà à Toulouse, un atelier d'aciérie a été établi. Les premiers essais des « artistes qui le dirigent ont été des succès et méritent de rivaliser avec l'acier « le mieux perfectionné de nos voisins. Des échantillons ont été envoyés à la « Convention nationale...

« Que l'œil perçant de votre surveillance force le talent modeste et timide à « se découvrir, en même temps que vous marquerez d'une tache indélébile « l'homme égoïste qui par une insouciance coupable, se refuseroit de concourir « avec nous pour augmenter nos ressources et consolider l'édifice du bonheur « public... »

« Beaucoup de citoyens répondirent à cet appel : de volumineux dossiers témoignent de l'activité et de la persévérance qu'apporta l'agence des armes à s'assurer des garanties qui lui étaient offertes par chacun et à favoriser les ateliers sous la protection spéciale, et même avec les capitaux de l'Etat.

« Les chefs d'aciéries qui ne pouvaient se procurer les ouvriers que la guerre enlevait à leurs travaux, obtenaient par *réquisition* ceux qu'ils désignaient eux-mêmes. Des réquisitions leur procuraient également les matières premières, que le cours forcé des assignats et la loi du *maximum* ne permettaient pas d'obtenir par voie de libre échange. Plusieurs usines furent établies, sans mise de fonds première, sur l'emplacement des propriétés nationales.

« *Essor et décadence rapide des aciéries révolutionnaires.* — Parmi les aciéries qui s'élevèrent alors de toutes parts, celles qui préoccupèrent le plus l'attention de l'agence des armes furent créées : à Paris aux Feuillants et au faubourg Saint-Antoine ; près de Thionville (Moselle) ; au Hâvre (Seine-Inférieure) ; à Caumont (Eure) ; près de Lorient (Morbihan) ; à Nantes (2 usines, Loire-Inférieure) ; à Angers (Maine-et-Loire) ; à Amboise (Indre-et-Loire) ; à Souppes et à Nérouville (Seine-et-Marne) ; à Brienne (Aube) ; à St-Dié (2 usines), à La Hutte et à Droiteval (Vosges) à Mont-sur-Tille (Côtes-d'Or) ; à Nevers et à Bizy (Nièvre) ; à Outrefurens (Loire) ; à Chantemerle (Hautes-Alpes) ; à l'arsenal de Toulon (Var) ; près de Marseille (Bouches-du-Rhône) ; à Alais (Gard) ; à Nogaro (Gers) ; à Eucausse (Basses-Pyrénées) ; à Agen (Lot-et-Garonne) ; à Toulouse (Haute-Garonne) ; à Limoges (Haute-Vienne), etc.

« La plupart de ces usines furent établies spécialement pour élaborer les fers indigènes, et l'on retrouve souvent dans le choix qui fut fait des localités et des

matières premières, la tradition des expériences officielles de la période précédente. C'est ainsi que l'aciérie de Thionville élaborait les fers de la forge de Longuïon, sur lesquels Grignon avait opéré en 1779. Toutefois, quelques usines employèrent aussi concurremment des marques inférieures de Suède ; les usines de Nantes et d'Angers furent de ce nombre, et il est digne de remarque que, nonobstant leur origine récente, ces dernières contribuèrent beaucoup plus à l'approvisionnement des armées de l'Ouest et des arsenaux maritimes de la Bretagne que ne le fit l'aciérie d'Amboise, qui n'employait plus alors que les fers indigènes. L'aciérie de Toulon, créée sous la direction d'un habile officier d'artillerie, et sur laquelle il existe beaucoup de documents, employa d'abord des fers de Suède ; mais, à la suite d'expériences comparatives dont il reste des procès-verbaux détaillés, on se décida à employer exclusivement les fers de Franche-Comté. Ici encore se reproduisit la confusion qui avait toujours conduit à des résultats erronés. Les neufs sortes de fers suédois que l'on employa et qui sont clairement désignées par leurs marques dans les rapports officiels, n'étaient que des qualités ordinaires qui n'ont jamais été classées en Angleterre parmi les fers à acier. L'aciérie de Toulon, comme plusieurs autres construites à cette époque, rendit temporairement de réels services ; c'est par exemple dans cet atelier que furent construits les ressorts des voitures qui amenèrent à Paris les objets d'art conquis en Italie. Aucun de ces établissements, toutefois, ne put surmonter les obstacles qui résultaient de l'imperfection des matières premières : aux époques où toute l'Europe était en armes contre la France, l'agence des armes dut confier à des agents commerciaux la mission d'aller acheter hors de la frontière, les aciers fins dont les arsenaux étaient dépourvus ; lorsque plus tard le retour de la paix eut rétabli les relations commerciales, lorsque surtout les premières guerres de l'Empire eurent mis à la disposition de la France les aciers naturels du Rhin, toutes les aciéries de cémentation créées au prix de tant d'efforts et de sacrifices, mais qui ne tiraient pas du sol même leurs raisons d'existence, cessèrent immédiatement leurs travaux. Comme je le dirai plus loin, la trace de cette industrie ne fut guère conservée dans l'Empire qu'à l'occasion des essais relatifs à la fabrication de l'acier fondu.

« *Quatrième période des aciéries de cémentation* : (1814-1844). — La quatrième période de l'histoire de nos aciéries, commence avec la Restauration : elle offre un contraste remarquable avec les trois périodes précédentes. Dès l'année 1817, des ateliers de cémentation, fondés essentiellement sur l'emploi des fers indigènes et particulièrement de ceux des Pyrénées, commencèrent à se développer et n'ont cessé jusqu'à ce jour de croître régulièrement.

« *Essor des aciéries.* — Dès l'année 1831, la France produisait 24.022 q. m. d'aciers cémentés bruts ; en 1843, ce produit a été 58.121 q. m. L'établissement régulier et le progrès continu des aciéries de cémentation sont donc des faits parfaitement avérés ; mais on en conclurait à tort que notre sol offre à l'industrie des aciers, des ressources qui étaient ignorées aux périodes précédentes. Sur le fait essentiel, la qualité des fers à acier, les conditions techniques sont exactement les mêmes que celles qui existaient précédemment. La différence des résultats ne doit point être attribuée à une propriété qui se serait manifestée

récemment dans les fers du royaume; elle est uniquement due à deux circonstances essentiellement indépendantes des ressources minérales du pays : quelques détails suffiront pour mettre cette vérité dans tout son jour.

« *Modification fondamentale propre à cette période.* — Sous l'ancienne monarchie, sous la République et sous l'Empire, le gouvernement s'est toujours préoccupé, en ce qui le concernait, de procurer à bas prix à l'agriculture et à l'industrie, les fers et les aciers bruts ainsi que les outils fabriqués avec ces métaux. Les droits de douane, toujours très-modérés, se sont souvent réduits à une sorte de droit de balance. Ce système d'administration était poussé à ce point que, pendant le siècle dernier, les droits imposés à l'exportation des fers bruts produits en France, ont été ordinairement plus élevés que ceux qui grevaient l'importation des fers étrangers (1).

« Comme je l'ai déjà remarqué, si Réaumur, en 1722, n'eût pas égaré l'industrie nationale, celle-ci, pourvue des fers de Suède, se fût développée dans la même voie que l'Angleterre; elle l'eût fait vraisemblablement avec succès, puisque, pendant tout la durée du XVIIIe siècle, l'Angleterre, crut devoir frapper de droits assez élevés l'importation des fers étrangers. Par ce seul motif les aciéries françaises, en portant aux marché neutres les aciers fabriqués avec les fers suédois, y eussent trouvé sur les usines Anglaises un avantage qui, dans les conditions actuelles, est au contraire acquis à ces dernières. Les anciens gouvernements n'ont jamais méconnu néanmoins, les avantages que pouvait assurer au territoire l'industrie des fers et des aciers, et, en ce qui concerne les aciéries par exemple, l'histoire dont j'ai reproduit un très court résumé témoigne assez de leur constante sollicitude; celle-ci se manifestait ordinairement par des encouragements accordés directement aux usines naissantes, et non par l'élévation artificielle du prix de vente sur le marché intérieur. Les frais qu'entraînait ce système de protection étaient généralement prélevés d'une manière directe sur le trésor public, et non indirectement sur les contribuables consommateurs du produit.

« *Influence des tarifs de la Restauration.* — La Restauration a cru devoir adopter le système inverse, et en ce qui concerne l'acier, des droits de douane fort élevés furent imposés à l'entrée des produits bruts et des outils. A une protection modérée, variable comme les volontés ministérielles et constamment inquiète du succès, fut substituée une protection considérable, garantie par la loi, peu gênante pour les protégés.

« Dans aucun système assurément, l'aciérie élaborant les fers français ne pourra se soustraire à l'inconvénient résultant de l'imperfection de la matière première ; ses produits, par comparaison avec les produits étrangers similaires, seront toujours de qualité inférieure : elle pourra néanmoins prospérer et se développer constamment, si un tarif de douane invariable et suffisamment élevé rétablit l'équilibre en sa faveur. Pour une matière première aussi indispensa-

(1) De 1701 à 1818, par exemple, le droit d'exportation était de 20 liv. tourn. par millier pesant, tandis que le droit d'importation n'était que de 5 liv.

ble que l'acier, et qui, à la rigueur, ainsi que je l'indique au début de ce mémoire, peut se fabriquer en tout pays et avec tous les fers, un tel système économique fera prospérer des aciéries partout où on le désirera. L'on pourrait, par exemple, rendre chacune de nos provinces à peu près indépendante, sous ce rapport, de tout commerce extérieur : le succès dans cette voie n'aurait d'autres limites que celles qu'on voudrait apporter au tarif imposé à l'importation des aciers fabriqués au dehors.

« On conçoit donc très-bien que, sous une telle influence, les aciéries élaborant les fers indigènes aient pu pendre un essor qui jusqu'alors leur avait été interdit : et s'il est vrai que, dans cette période, le tarif à l'entrée des produits étrangers ait été beaucoup plus élevé que dans les périodes précédentes, il est clair qu'on ne peut tirer de cet essor aucun argument pour établir que des qualités nouvelles auraient été développées tout à coup dans les fers indigènes. Je ne connais jusqu'à ce jour aucun fait qui donne même lieu de soupçonner que la propension aciéreuse de nos fers soit devenue plus prononcée qu'aux époques où Réaumur, Jars, Grignon, Sauche, etc., poursuivaient leurs expériences : sous ce rapport, les conditions techniques de la frabrication de l'acier sont aujourd'hui ce qu'elles étaient précédemment. Le fait essentiellement nouveau et propre à la quatrième période est la modification profonde introduite par les lois de douanes, dans les conditions économiques et commerciales de la fabrication de l'acier.

« *Tarif imposé à diverses époques à l'entrée des aciers.* — Pour faire apprécier la portée des mesures prises par la Restauration, il me suffira de citer les principales modifications du tarif français depuis 1664.

Droits par 100 kilogr. d'aciers importés par navires étrangers ou par terre.

DATES des titres de perception	ACIERS BRUTS		OUTILS D'ACIER DIVERS	
	naturels ou de cémentation étirés	fondus étirés	Droit minimum	Droit maximum
	fr.	fr.	fr.	fr.
18 septembre 1664.	2.90	»	4.14	4.14
25 novembre 1687.	12.41	»	4.14	4.14
3 juillet 1692.	10.41	»	6.21	6.21
2 avril 1701.	6.21	»	6.21	6.21
15 janvier 1704.	2.90	»	6.21	6.21
15 mars 1791.	6.12	6.12	23.15	79.25
1er août 1792.	6.12	6.12	23.15	79.25
20 thermidor an III.	0.61	0.61	4.08	76.50
3 frimaire an V.	3.06	3.06	20.40	prohib.
24 nivôse an V.	0.51	0.51	20.40	prohib.
6 prairial an VII. , ...	0.56	0.56	22.44	84.15
30 avril 1806.	9.90	9.90	22.44	84.15
1814 à 1826. — Tarif existant en 1846	72.05	161.35	95.10	291.50

« *Création d'aciéries élaborant les fers du Nord.* — Les premières aciéries créées à la faveur du nouveau tarif eurent d'abord pour but d'élaborer les fers indigènes; mais, peu à peu, divers fabricants, éclairés enfin sur les véritables causes de la prospérité des aciéries anglaises, commencèrent à employer des fers suédois; c'est seulement à dater de cette époque que l'industrie de l'acier a été constituée en France sur de solides bases. Tant que le fer de Suède conservera la supériorité qui, depuis deux siècles, lui est acquise par comparaison avec les fers indigènes, les aciéries fondées sur l'emploi de ces derniers fers n'auront jamais qu'une existence artificielle. Si l'on veut prendre la peine de s'enquérir des résultats que produirait aujourd'hui une forte réduction dans le tarif imposé à l'entrée des aciers bruts étrangers, on trouvera que cette mesure entraînerait infailliblement la ruine de toutes les aciéries fondées sur l'emploi des fers indigènes; on trouvera aussi que les seules usines qui ont chance de résister à cette crise sont celles qui s'appliquent à élaborer les meilleurs fers du Nord. La raison en est évidente : si l'on admet que les deux classes d'aciéries qui se procurent leurs fers au même prix, soient placées dans les mêmes conditions et opèrent avec la même habileté, le fabricant qui élabore le fer indigène n'obtenant qu'un produit inférieur, ne pourra le placer dans le commerce au prix qui est accordé pour le produit analogue de son concurrent : il devra donc échouer, par le fait de la concurrence intérieure, lors même qu'il ne serait pas atteint par la concurrence étrangère. Ici l'on ne peut attendre du temps et de la conservation des tarifs les heureux résultats qu'on peut espérer dans l'élaboration des cotons, des lins, des autres métaux; dans ces dernières industries, la question de la matière première n'est rien en comparaison des autres questions économiques et techniques : c'était précisément le contraire dans l'industrie de l'acier.

« *Situation faite aux aciéries par le tarif de 1814.* — En résumé, l'essor des aciéries françaises pendant la quatrième période résulte de causes essentiellement étrangères à la propension aciéreuse des fers indigènes; il est dû, en premier lieu, aux tarifs élevés établis par la Restauration; en second lieu, à l'emploi qu'on commence à faire des bonnes sortes de fer à acier du Nord. Dans cette période, comme dans les précédentes, on n'a jamais fait d'aciers fins en France qu'en cémentant les fers du Nord : ce sont les aciers fabriqués d'après ce principe qui seuls peuvent prétendre à lutter un jour contre les aciers étrangers, dans les conditions d'une libre concurrence. Tant que l'infériorité actuelle des fers indigènes subsistera, on pourra sans doute, à l'aide des tarifs, augmenter à volonté la production des aciers entièrement indigènes; mais quelle que soit l'habileté acquise par nos fabricants, l'édifice industriel ainsi créé n'aura jamais d'autre base que le tarif, et s'écroulera infailliblement dès que celui-ci sera supprimé ou notablement réduit.

« En traçant cette histoire de nos aciéries, je me suis seulement attaché au point essentiel pour la question en litige, à la fabrication des aciers bruts de cémentation. L'histoire de nos fabriques d'acier naturel et d'acier fondu prouverait également l'insuffisance des ressources que celles-ci ont tiré jusqu'à ce jour des matériaux indigènes. Il me paraît superflu toutefois d'entrer à ce sujet

dans des détails circonstanciés ; je me bornerai à exposer ici un petit nombre de faits qui me paraissent compléter suffisamment cette appréciation sommaire du passé des aciéries françaises.

« *Indications historiques sur les fabriques d'acier naturel.* — Les fabriques d'acier naturel datent, en France, d'une époque fort antérieure à celle des aciéries de cémentation ; les produits de celles de ces fabriques qui tirent leurs matières premières du sol français ont toujours été de qualité inférieure, par comparaison avec les produits similaires fournis par les fabriques allemandes. Les anciens gouvernements ont cependant accueilli avec faveur toutes les personnes qui prétendaient avoir trouvé les moyens d'améliorer la fabrication, et parfois même ils ont pris l'initiative des améliorations. C'est même sur cette classe de fabriques que se portèrent d'abord les efforts les plus directs de l'agence des armes portatives, au commencement des guerres de la Révolution. Ces fabriques étaient toutes créées ; l'instruction rédigée par l'ordre du Comité du salut public donnait l'espoir de perfectionner leurs produits par de meilleures méthodes de travail : c'est donc à ces usines que l'on demanda la matière première des douze cent mille baïonnettes dont la fabrication préoccupa surtout l'agence des armes. Des écoles pratiques furent immédiatement créées dans les diverses provinces où se fabriquait l'acier naturel ; les meilleurs ouvriers, mis en réquisition, y expérimentèrent les méthodes recommandées par le Comité de salut public, pour propager ensuite, dans les forges de la République, celles de ces méthodes dont la supériorité aurait été ainsi constatée. Des agents d'un ordre plus élevé furent chargés, en qualité d'*inspecteurs d'aciéries*, de diriger ces tentatives ; trois de ces inspecteurs, chacun aux appointements de 6,000 fr., furent créés pour la seule province du Nivernais. Mais tous ces efforts restèrent sans résultat. Une volumineuse correspondance, conservée dans les archives de l'administration des mines, montre comment l'agence des armes dut renoncer peu à peu à toutes les illusions qu'on s'était faites sur les fabriques indigènes d'acier naturel. Pour la province du Nivernais en particulier, deux inspecteurs furent bientôt supprimés ; le troisième fut d'abord conservé sur la recommandation de plusieurs maîtres de forges qui rendirent d'excellents témoignages du zèle et de la capacité de cet agent ; toutefois ses appointements furent réduits à 1,200 fr. Après cinq ou six années, l'emploi fut définitivement supprimé, sur un rapport qui constatait que l'institution des inspecteurs d'aciéries n'avait produit aucun résultat pratique digne d'être signalé.

« En résumé, les fabriques d'acier naturel ont introduit depuis un siècle, dans leurs méthodes de travail, quelques-unes des améliorations que le renchérissement du combustible végétal et le progrès général des arts ont propagées, sur une plus grande échelle, dans l'ensemble des forges françaises, comme dans toutes les usines de l'Europe ; mais aucune modification essentielle n'a été apportée à la qualité des produits. Le jugement que Diderot portait, en 1751, de la valeur relative des aciers naturels du royaume et des aciers allemands et anglais, pourrait être conservé aujourd'hui, mot pour mot, dans une nouvelle édition de l'Encyclopédie.

Acier fondu. — Benjamin Huntsman, né en Yorkshire en 1704, s'adonna

d'abord à l'horlogerie dans la petite ville de Doncaster; il y fit quelques essais pour fabriquer avec l'acier de cémentation des outils nécessaires à son art et divers objets qu'on tirait alors, pour la plus grande partie, des fabriques allemandes.

En 1740, à la suite des succès qu'il obtint dans ses tentatives, il vint s'établir à Handsworth, village situé près de Sheffield, au milieu des riches exploitations de houille. Il y établit le premier atelier où l'acier fondu ait été fabriqué d'une manière régulière; puis, pour se rapprocher de Sheffield qui était déjà le centre de l'industrie de l'acier, il transporta son établissement à Attercliffe où ses descendants directs exploitent encore la même industrie.

D'autres fabricants, parmi lesquels se distinguèrent surtout Walker et John Marshall, s'adonnèrent bientôt à la même fabrication, et créèrent des fonderies à Sheffield et à Grenoside.

Néanmoins la nouvelle industrie, faute de débouchés, ne se développa d'abord que lentement. Pendant toute la durée du siècle dernier elle eut à lutter d'une part contre les difficultés que présente la production de la plus haute température dont on fasse usage dans la métallurgie; de l'autre, contre les préjugés des consommateurs habitués à demander à l'Allemagne les sortes supérieures d'acier que la nouvelle industrie s'efforçait de produire.

Mais peu à peu à peu les difficultés techniques de la fabrication furent surmontées, on apprit à connaître et à préparer les matériaux réfractaires les plus convenables; les frais d'élaboration, d'abord excessifs, diminuèrent chaque année; stimulés par le bon marché de l'acier fondu, les fabricants d'objets d'acier s'appliquèrent avec succès à l'employer pour tous les usages jusque-là réservés à l'acier allemand, bientôt même ils découvrirent que plusieurs qualités utiles y étaient développées à un degré plus élevé que dans ce dernier (Pelouze et Frémy).

« *Aperçu historique sur la fabrication de l'acier fondu.* — Vers le milieu du dernier siècle, dit Le Play, lorsque la fabrication de l'acier fondu commença à se développer en Angleterre, la France n'avait pas réussi encore à fabriquer l'acier de cémentation; elle ne put donc suivre l'Angleterre dans la voie qui lui assurait désormais la supériorité, sur tous les marchés, pour les aciers bruts et ouvrés de qualité supérieure. Dans l'opinion que Réaumur avait fixée en France, les mécomptes éprouvés jusque-là par les aciéries françaises avaient été attribués à ce que celles-ci n'avaient pu encore s'approprier le véritable secret du *cément* d'Angleterre; dans le même ordre d'idées, on persista à méconnaître la cause qui faisait obstacle à la production de l'acier fondu, et l'on crut généralement la trouver dans l'ignorance du *flux* mystérieux employé par les Anglais. J'ai indiqué ci-dessus comment l'ingénieux fondateur de l'aciérie d'Amboise parvint en 1782 à fabriquer de bon acier fondu avec les fers de Suède, et comment les exigences de l'opinion et les expériences officielles qui lui furent imposées empêchèrent le développement de la solution qu'il avait trouvée.

« Les tentatives ayant rapport à la fabrication de l'acier fondu furent peu nombreuses et peu suivies sous le gouvernement de la République; mais elles furent reprises avec une grande activité vers les dernières années de l'Empire. Les

résultats les plus remarquables furent obtenus à Liège par les frères Poncelet ; toutefois ces habiles fabricants ne purent rien fonder de durable, par la même cause qui avait fait échouer Sanche à Amboise. Ici encore le préjugé, prévalant sur l'expérience, rendit stériles les plus louables efforts.

« Les frères Poncelet avaient fait leurs premiers aciers fondus avec les fers suédois de Danemora. Ces aciers furent trouvés de qualité supérieure ; mais on fit comprendre à ces fabricants que pour prétendre au grand prix de 4,000 fr., institué pour la production de l'acier fondu, ils devaient s'appliquer à élaborer des fers indigènes. Les frères Poncelet recommencèrent donc leurs essais sur des fers provenant en partie des Pyrénées, et en partie du département de la Roër ; il en résulta des aciers évidemment inférieurs aux premiers produits. Un rapport officiel rédigé en 1809 fit un grand éloge des nouveaux aciers fondus des frères Poncelet, les encouragea à persévérer dans cette voie, mais conclut toutefois en proposant de reculer de deux années le terme fixé pour l'octroi du prix de 4,000 francs. Je citerai plusieurs passages de ce rapport qui caractérisent parfaitement la persistance avec laquelle l'opinion continuait à repousser les indications de l'expérience. Les contradictions qu'on y remarque signalent très bien l'embarras que donnait aux rapporteurs la contradiction flagrante qui existait entre l'idée fixe et le fait observé.

« D'après ces divers essais, il est constant que les aciers fondus fabriqués en « grand par MM. Poncelet, sont, *à peu de chose près*, égaux en qualité aux plus « parfaits des fabriques étrangères, et qu'avec quelques perfectionnements que « le dernier envoi paraît déjà présenter, ces artistes parviendront bientôt à « remporter cette conquête sur les fabriques les plus renommées... Il est cons- « tant que si MM. Poncelet avaient fabriqué leurs aciers avec des fontes ou avec « de *bons fers durs de Suède* ; tels que ceux de Roslagie que les Anglais emploient « (et comme ces fabricants l'ont fait eux-mêmes lorsqu'ils ont présenté des aciers « fondus au bureau consultatif, qui, alors, furent trouvés d'une qualité supé- « rieure), ils en auraient aujourd'hui obtenu de comparables aux meilleurs « aciers venant d'Angleterre.

« Il eût été sans doute possible à MM. Poncelet de trouver des fers français « analogues à ceux de Suède, parmi ceux proclamés dans le Rapport du Jury na- « tional sur les produits de l'industrie française, présentés à l'exposition de « 1806. Mais ces artistes, empressés de répondre à la demande du ministre, et « de prouver que la France pouvait se passer de secours étrangers pour les « aciers fondus, satisfaits d'ailleurs, à beaucoup d'égards, des aciers cémentés « qu'ils avaient préparés avec les fers du département de l'Aude et de celui de « la Roër, n'ont pas pris le temps nécessaire pour en essayer beaucoup d'autres « qui auraient été peut-être plus avantageux. »

« Une note jointe à ce rapport, rappelle que des expériences faites depuis peu de temps, avaient prouvé la qualité supérieure et la propension aciéreuse des fers indigènes : on y trouve par exemple les assertions suivantes :

« Des essais (faits en 1801 par ordre du premier Consul), ont prouvé que « plusieurs forges françaises avaient donné des fer doux et mous qui ne le cé- « daient en rien aux meilleurs de cette qualité venant de Suède... Lors de l'ex-

« position de 1806, il a été constaté que sept départements avaient fourni des « aciers excellents... A l'égard des fers, seize départements en ont offert de « qualité supérieure, dont plusieurs étaient comparables, pour la dureté jointe « à la qualité, aux fers de Suède les plus propres à faire des aciers : on remar- « quait particulièrement ceux des forges de Clavières (Indre), de Fraisans, Rans, « Dampierre et Bruyère (Jura), de Bèze (Côte-d'Or), de Rambervilliers (Vosges), « et sans doute il en existe dans beaucoup d'autres départements. »

« Il ne paraît pas que l'aciérie de Liége se soit développée dans la direction que lui imposait l'opinion publique, ni que ses procédés aient été appliqués dans les départements que la France a conservés en 1815. La fabrication de l'acier fondu resta étrangère à la France, jusqu'au moment où les aciéries de cémentation de la Loire, introduisant pour la première fois sur notre territoire les habitudes de travail propres au Yorkshire, commencèrent à employer en grand le fer de Suède Les seuls aciers fondus, fabriqués en France qui jusqu'à ce jour aient lutté avec succès contre les aciers supérieurs d'Angleterre, ont été fabriqués dans le département de la Loire, avec des fers de Suède. Cette industrie n'a pris un véritable essor que depuis 1838. En 1844, sur une production totale de 18.602 q. m., le seul département de la Loire a livré 16.127 q. m. La décroissance des importations d'aciers fondus anglais date de 1840, et coïncide exactement avec le développement des aciéries de la Loire.

« *Essais pour fabriquer l'acier fondu avec la fonte de fer.* — L'exposé que je viens de présenter des tentatives faites en France depuis un siècle et demi, pour fabriquer l'acier avec des matières indigènes, resterait incomplet si je ne mentionnais ici une autre classe de recherches qui a donné lieu à de nombreuses déceptions. Les personnes qui ont étudié, dans les forges, la fabrication de l'acier naturel, ont dû être frappées de cette circonstance que l'opération métallurgique où la fonte de fer est convertie en acier, ne produit que du fer ordinaire si les mêmes manipulations sont prolongées plus longtemps. La pratique des affineurs apprend également qu'on accélère la conversion de la fonte en acier, en ajoutant du fer forgé au bain de fonte en élaboration dans le feu d'affinerie. Ces faits, malgré les opinions théoriques qui ont régné successivement, ont dû toujours suggérer la pensée que l'acier est un certain état du fer intermédiaire entre la fonte et le fer forgé, et qu'il y aurait espoir de produire de l'acier en ajoutant, à la fonte en fusion, une dose convenable de fer.

« Dès 1722, Réaumur annonça que l'on pouvait préparer une sorte d'acier en mettant ainsi en présence la fonte et le fer malléable : il donna dans son ouvrage quelques détails sur cette expérience, en rappelant qu'elle avait été faite antérieurement par Vanoccio. Il n'indiqua point alors formellement qu'on pouvait fabriquer l'acier de cette manière ; mais il paraît que cette méthode fut la base de l'un des secrets qu'il essaya, quelques années plus tard, d'appliquer à l'industrie dans la fabrique d'*acier fondu* établie à Cosne, sous sa direction. Beaucoup de personnes ont tenté depuis cette époque de convertir, d'après ce principe et dans des conditions industrielles, la fonte en acier ; elles ont constamment échoué, comme l'avait fait Réaumur.

« Vers la fin du dernier siècle, la mémorable découverte de Monge, Vander-

monde et Berthollet vint ramener dans cette direction les efforts des industriels et des savants : lorsqu'en effet il eut été établi que la fonte est essentiellement composée de fer et de quelques centièmes de carbone, tandis que l'acier n'est que du fer combiné avec un ou deux millièmes de ce même corps, on se trouva naturellement conduit à tenter de fabriquer directement l'acier fondu, en traitant la fonte par une substance oxydante capable d'en séparer toute la proportion de carbone qui n'est pas nécessaire à la constitution de l'acier. On peut dire que cette donnée scientifique a été soumise depuis le commencement de ce siècle à une expérience en quelque sorte permanente ; et pour ma part, depuis que je me suis voué à l'étude de la métallurgie, j'ai eu occasion de suivre, tant en France que dans les pays étrangers, les résultats de vingt tentatives de ce genre. On composerait une très longue liste du seul énoncé des brevets d'invention relatifs à de telles méthodes, des rapports favorables et des distinctions honorifiques auxquels ces inventions ont donné lieu. Au moment même où j'écrivais ces lignes, un habile propriétaire de forges venait m'entretenir d'un procédé nouveau fondé sur le même principe et dont les résultats semblent offrir les plus flatteuses espérances. Plusieurs de ces méthodes m'ont d'abord vivement intéressé : préoccupé depuis longtemps de l'infériorité flagrante de aciéries françaises (1), abusé comme les auteurs mêmes de ces entreprises par les premiers résultats qu'on y avait obtenus, je pensai d'abord que c'était dans cette voie que la France pouvait espérer de balancer la supériorité que certains minerais donnent aux pays étrangers. Mais les mécomptes multipliés que j'ai constatés depuis quinze ans, et les désastres qui ont frappé toutes les entreprises industrielles fondées sur de telles méthodes, ont forcément rectifié mon opinion. L'histoire de toutes ces tentatives se résume invariablement dans les faits suivants. Les produits des premiers essais soumis à l'examen des meilleurs ouvriers en acier donnent toujours les espérances les plus flatteuses; souvent le produit est égal, sinon supérieur, aux meilleurs aciers étrangers ; tout au plus signale-t-on, dans quelques-uns, de légères imperfections qui semblent inhérentes à un travail exécuté sur une petite échelle, et que de plus grands moyens d'action doivent inévitablement corriger. Mais aussitôt que sur ces indications on commence à opérer en grand, cette heureuse perspective s'évanouit; on voit surgir une foule de difficultés jusqu'alors inaperçues : les produits fabriqués perdent toute régularité, et l'on n'y trouve plus que par exception les qualités indispensables aux consommateurs. En vain veut-on remédier à cette irrégularité en opérant sur de plus grandes massés; chaque jour, au contraire, les objets de rebut deviennent plus nombreux, et chaque jour aussi les chances de succès deviennent moins probables. Je le répète, je ne connais pas une seule tentative ayant pour objet de fabriquer directement l'acier fondu avec la fonte de fer, qui n'ait présenté ces phases successives : les seuls inventeurs que cette direction de travaux n'a point ruinés, sont ceux qui ont su s'y arrêter assez tôt.

(1) Observations sur le mouvement commercial des principales substances minérales entre la France et les pays étrangers, etc..... *Ann. des Min.*, 3e série, tome II, page 514, année 1832.

« Beaucoup de savants et d'industriels ont tenté de fabriquer l'acier en prenant d'autres principes pour point de départ de leurs recherches ; mais celles-ci, après avoir fait naître les plus brillantes espérances, ont toujours eu pour résultat définitif une déception. Je citerai, par exemple, les belles expériences faites par Clouet, en 1797, et le rapport que deux illustres savants rédigèrent à ce sujet pour l'Institut national. J'engage les personnes qui veulent s'éclairer sur les difficultés de ces questions, sur le degré de confiance que méritent les expériences officielles, alors même qu'elles sont confiées aux hommes les plus habiles et les plus consciencieux, à lire les divers jugements auxquels a donné lieu la découverte de Clouet ; je me bornerai ici à reproduire quelques passages du préambule et de la conclusion du rapport que j'ai particulièrement signalé.

« Depuis que les recherches de Réaumur avaient éclairé la pratique de la fa-
« brication de l'acier....., la théorie de la conversion du fer en acier n'était pas
« plus avancée, malgré les belles et nombreuses expérieuses de Bergman, de
« Rinman, de Priestley, etc..... Il n'y a pas plus de douze ans que l'on sait
« bien certainement que c'est le carbone qui..... constitue le fer en état de fonte
« grise, de fonte blanche et d'acier.... Cependant les Anglais, qui nous avaient
« longtemps fourni l'acier de cémentation (1), restaient encore en possession
« de fabriquer exclusivement pour toute l'Europe, une troisième espèce d'acier
« connue sous le nom d'*acier fondu*, dont l'invention ne remonte pas au delà de
« 1750.

« ..... Ce n'est pas que l'on ait méconnu l'avantage de la naturaliser parmi
« nous ; sous l'ancien régime, le gouvernement a plusieurs fois accordé des en-
« couragements à ceux qui lui en faisaient concevoir l'espérance. Jars nous
« avait donné, dans son Voyage métallurgique, la manière dont cette opéra-
« tion se pratiquait à Sheffield, à la réserve de la composition du flux, dont on
« faisait un secret ; une foule d'expériences avaient mis sur la voie de le décou-
« vrir ; il est peu de chimistes qui n'aient obtenu dans leurs fourneaux des cu-
« lots de 5 à 6 décagrammes d'acier parfaitement fondu ; nous pourrions citer
« à ce sujet nos propres observations.....; s'il est vrai de dire qu'il y a loin de
« ces expériences de laboratoire à un procédé susceptible d'être introduit tout
« de suite avec avantage dans des ateliers de fabrication, quelques-unes faites
« plus en grand ne donnaient guères plus d'espérances de succès,.... Aussi
« voyons-nous, dans l'Avis sur la fabrication de l'acier, rédigé et publié..... en
« exécution d'un arrêté du Comité de salut public, que les citoyens Vander-
« monde, Monge et Berthollet, bien instruits des tentatives qui avaient pu être
« faites sur ce sujet,..... déclarent qu'ils ne peuvent présenter que des conjec-
« tures sur la manière de donner à l'acier fondu une dureté extraordinaire et
« un grain parfaitement uniforme dans toute la masse.....

« Tel était l'état de nos connaissances et de nos pratiques industrielles sur
« cet objet, lorsque le citoyen Clouet a repris les expériences dont il s'était déjà

(1) Ceci s'écrivait à l'époque où l'on se flattait que les nombreuses aciéries de cémentation, élevées par le gouvernement de la République, avaient enfin soustrait, sous ce rapport, la France à la dépendance de l'Angleterre. (Note de Le Play).

« occupé, et a exécuté plus en grand, à la maison du Conservatoire et de l'É-
« cole des mines, la fusion des diverses espèces d'acier et la conversion immé-
« diate du fer en acier fondu.

. . . . . .

« D'après ces réflexions et les faits exposés dans ce rapport, nous concluons :
« .... que par les travaux du citoyen Clouet, les procédés de ce nouvel art se
« trouvent déjà déterminés de manière à ne laisser aucun doute sur leur réus-
« site dans une grande fabrication ; que l'acier qui en provient, forgé en bar-
« res, a tous les caractères extérieurs et les qualités intrinsèques de l'acier
« fondu anglais des fabriques de *Huntzman* et *Marschall* (1) ; qu'il peut servir
« aux mêmes usages, et être introduit en concurrence dans le commerce, sans
« craindre qu'on puisse en faire quelque distinction à son désavantage ; qu'il
« est à désirer, pour assurer et accélérer les fruits de cette découverte, que le
« gouvernement se détermine à ordonner la fabrication de quinze à vingt my-
« riagrammes de cet acier, dont la valeur, au prix actuel, serait à peu près l'é-
« quivalent de la dépense ; qu'en confiant au citoyen Clouet la conduite des
« premières fontes, il aurait une garantie de plus du succès ; enfin, que dans
« tous les cas, la communication libre et sans réserve que le citoyen Clouet
« vient de faire de cette découverte, lui acquiert des droits à la reconnaissance
« de ses concitoyens et aux récompenses nationales. »

« La découverte dont on portait un tel jugement ne conduisit cependant à au-
cun résultat, et depuis lors il n'en a plus été question.

« L'aciérie de la Bérardière (Loire), créée sous l'influence des tarifs de la Res-
tauration, dans le but spécial de fabriquer des aciers fins avec des matières in-
digènes, parut d'abord obtenir de brillants succès. En 1818, une médaille d'or
lui fut accordée par la Société d'encouragement ; en 1819, un rapport officiel
rédigé, comme tant d'autres, à la suite d'expériences qui semblaient démon-
trer la haute qualité de ses produits, présentait les conclusions suivantes :

« D'après ces faits, il est constant que nos aciéries, avec nos excellents mine-
« rais de fer, préparés dans nos forges, raffinés dans nos fabriques, sont en

(1) On lit dans un autre rapport officiel que les aciers fondus d'Angleterre, marqués *Huntsman* et *Marschall*, se fabriquent avec des mélanges complexes de fontes et de fer ; cette assertion est une erreur. Les fabricants anglais, qui depuis un siècle ont fondé sur l'élaboration des fers de Suède la réputation universelle dont jouissent ces deux marques, se garderaient bien de compromettre, par de telles pratiques, la fortune qui s'attache à leur nom. Ces maisons sont au nombre de celles que je signalais ci-dessus, et qui depuis l'origine de la fabrication n'ont jamais employé, pour ces marques spéciales, d'autres fers que ceux de Danemora. Tous les fabricants de Sheffield peuvent sans doute fabriquer avec les mêmes fers, et au besoin avec les mêmes ouvriers, des aciers de qualité absolument identique ; mais ceux-ci ne se placeraient pas tout d'abord au même prix, et ce n'est que justice. Tel est le résultat de l'admirable régularité des fers de Danemora, et en même temps de la longue probité industrielle des fabricants suédois et anglais. L'acheteur qui, en l'absence de tout moyen de contrôle, paye sans hésiter l'acier *Huntsman* plus cher que toutes les autres sortes, ne cède point, comme on l'a dit injustement, à un aveugle esprit de routine ; il rend l'hommage le plus logique et le mieux mérité à toutes les qualités matérielles et morales que cette marque garantit depuis un siècle. (Note de Le Play).

« état de fournir.... toutes les variétés d'acier dont nous avons besoin, et même « quelques-unes supérieures à celles que nous recevons de l'étranger : il y a « lieu d'espérer que, si le gouvernement continue à protéger la fabrication des « aciers et les manufactures qui sont établies d'après la confiance que leur « donnaient des tarifs sanctionnés pour les droits d'entrée sur les aciers étran- « gers, nous pourrons bientôt mettre le commerce en état de verser au dehors « non-seulement des objets fabriqués avec nos aciers, mais encore des aciers di- « vers non fabriqués. »

« Plus d'un quart de siècle s'est écoulé depuis l'époque où des hommes éminemment consciencieux croyaient pouvoir fonder de telles espérances sur les aciéries françaises alimentées par des matières exclusivement indigènes; cependant aujourd'hui comme alors, les usines placées dans ces conditions n'exportent rien dans les pays étrangers; aucune d'elles ne pourrait même subsister si une réduction considérable était faite dans le tarif qui les protège. L'entreprise dont le rapport fait l'éloge n'ayant pu se soutenir, l'emplacement qu'elle occupait est devenu la propriété de l'habile fabricant qui a importé en France les méthodes de travail du Yorkshire : n'y a-t-il pas un haut enseignement dans cette force des choses qui a substitué à une usine élevée dans le but de démontrer la supériorité des aciers exclusivement indigènes, l'usine de France qui fabrique aujourd'hui avec les fers du Nord nos meilleurs aciers; la seule qui jusqu'à ce jour ait lutté commercialement, sur le marché français, contre les aciéries anglaises ?

« Vers 1820, MM. Faraday et Stodart, à la suite de l'analyse qu'ils avaient faite du Wootz ou acier fondu de l'Inde, furent conduits à développer, par une longue suite d'expériences, l'idée que l'on pouvait fabriquer d'excellents aciers fondus en alliant au fer une faible quantité de divers métaux. Pendant plusieurs années, des recherches, fondées sur la même idée, furent entreprises dans toutes les parties de l'Europe. En France particulièrement, plusieurs industriels se livrèrent dans cette direction scientifique à des travaux remarquables : l'un d'eux répondant à l'appel de la Société d'encouragement, fit avec les fonds de cette société plus de trois cents expériences sur les alliages du fer avec la plupart des métaux. Beaucoup d'alliages préparés en petit de cette manière, et essayés par les meilleurs fabricants d'objets d'acier, furent jugés d'excellente qualité.

« Un rapport adressé en 1821 à la Société d'encouragement, signale les heureux résultats obtenus dans cette voie par quatre savants ou artistes français. Il annonce que les aciers nouvellement découverts paraissent devoir obtenir le plus grand succès dans les arts. Cependant toutes ces recherches qui se continuèrent jusqu'à l'année 1824, ne conduisirent à aucun résultat manufacturier; et depuis ce temps, l'on a rarement renouvelé les tentatives ayant pour objet la fabrication des aciers d'alliage. Les personnes qui voudront s'éclairer sur l'étendue des illusions, que l'on persistait à entretenir touchant la valeur des assertions de Réaumur, et les causes de la supériorité des aciéries anglaises, devront lire toutes les publications qui ont été faites dans cette période de l'histoire de nos aciéries.

« A la même époque, la Société d'encouragement accorda une médaille d'or à un habile fabricant d'aciers, dont les produits ouvrés jouissaient d'une certaine réputation, et qui semblait offrir toutes les garanties du succès. Cet artiste préparait lui-même, dans une fabrique située près de Paris, des aciers fondus qu'il mettait en œuvre, et le rapport, d'après lequel cette distinction honorifique fut accordée, crut pouvoir affirmer qu'il y avait, dans le procédé nouveau, perfectionnement de tous les travaux antérieurs, et amélioration importante pour la fabrication et le travail de l'acier. Vingt ans plus tard environ, le même inventeur n'en était encore qu'aux essais. Je fus chargé avec plusieurs collègues de constater la valeur d'un procédé à l'aide duquel, moyennant une préparation chimique tenue secrète, l'auteur prétendait convertir directement les plus mauvaises fontes en aciers fondus de qualité supérieure. On nous montra à cette occasion des objets ouvrés dont la qualité nous parut être excellente; mais nous n'avons point encore appris que ces essais aient conduit à un procédé manufacturier.

« Il me semble peu utile de développer davantage l'histoire des tentatives faites en France dans le but de fabriquer, avec des matières exclusivement indigènes, des aciers de qualité supérieure. J'aurais à reproduire invariablement, pour chaque cas, les mêmes circonstances : la réussite des premiers essais; la ruine des entreprises fondées sur les rappprts officiels et sur les distinctions honorifiques accordées aux inventeurs. Les détails qui précèdent me paraissent suffire pour mettre au besoin le lecteur sur la voie d'études plus approfondies.

« *Causes des mécomptes dus aux essais relatifs à la fabrication de l'acier.* — Après avoir constaté tous les mécomptes dont je n'ai rapporté ici que le moindre nombre, j'ai souvent cherché à m'expliquer pourquoi tant de personnes, au lieu d'employer les moyens assurés de succès fournis par l'expérience anglaise, persistent à suivre, sans nouveaux moyens d'action, la voie ou tant d'autres ont échoué avant eux. Cette persistance ne s'explique pas seulement par l'importance qui s'attache à la fabrication des aciers supérieurs; elle tient surtout à d'autres motifs. Au premier rang de ceux-ci je trouve les indications d'une science erronée, ignorante des faits, qui, en proposant comme facile l'un des problèmes les plus épineux de la métallurgie, jette encore chaque jour dans la voie des expériences beaucoup de personnes qui ne sont point à la hauteur d'une semblable tâche. Je m'explique encore la persévérance imprudente des inventeurs par l'abus qui a été fait depuis un siècle et demi des expériences officielles, des rapports louangeurs et des distinctions honorifiques. On ne peut sans doute qu'applaudir aux sentiments honorables qui ont motivé ces encouragements; tous ceux qui ont été dans le cas de porter un jugement sur la valeur réelle d'une invention, savent combien il est naturel de céder à l'intérêt qu'excite un artiste dévoué à son œuvre et qui, pendant toute sa vie, a lutté contre des difficultés supérieures à ses forces. Il n'en est pas moins vrai toutefois que l'émission prématurée de ces encouragements est chose regrettable. Les éloges officiels ne peuvent prévaloir contre la force des choses : si donc l'invention n'a point d'avenir, ils nuisent à l'inventeur même en prolongeant ses illusions; ils nuisent surtout à l'industrie en appelant plus tard d'autres

personnes dans une voie que l'expérience doit condamner. Ces réflexions ne s'appliquent pas seulement à l'industrie de l'acier, elles m'ont été suggérées également par nombre de rapports officiels relatifs à d'autres branches de la métallurgie. Ces études me conduisent à penser que les institutions scientifiques et industrielles, qui, en jugeant la valeur des nouvelles méthodes de travail, rendent journellement de si grands services à l'industrie, pourraient accroître considérablement, par un moyen très simple, l'utilité de leur intervention. Je proposerais que chaque recueil périodique où s'impriment les rapports relatifs aux inventions récentes, fût complété à l'avenir par un second recueil, dans lequel, à dix ans de distance par exemple, on constaterait l'état récent des inventions précédemment recommandées à la reconnaissance publique. Le premier volume de ce recueil complémentaire, rédigé une première fois et à grands traits, pour les quarante premières années de ce siècle, porterait, j'en suis convaincu, un haut enseignement à la fois pour la science et pour l'industrie.

« *Résumé sur l'histoire des aciéries françaises.* — L'histoire des aciéries françaises se résume en définitive dans les propositions suivantes : jusqu'à ce jour on n'a pu trouver dans le sol du royaume la matière première de la fabrication des aciers fins. Les mécomptes qu'ont éprouvé pendant un siècle et demi toutes les usines qui se sont établies en France, tiennent essentiellement aux opinions erronées propagées par Réaumur et entretenues par des expériences officielles, touchant la propension aciéreuse des fers indigènes. Les succès réels qui ont été récemment obtenus en France, c'est-à-dire les seuls qui puissent un jour se maintenir dans les conditions d'une libre concurrence, sont dus à l'adoption pure et simple des moyens d'action sur lesquels, depuis deux siècles, est fondée la prospérité des aciéries anglaises, savoir : l'élaboration des fers à acier du et particulièrement des meilleures marques de Suède. »

Tel était l'état de la question de la fabrication de l'acier en 1846.

On ne savait encore à quoi attribuer ce fait étrange, que des minerais en tout semblables, mais provenant de points divers, différaient pourtant en ce que les uns donnaient de l'acier, et les autres n'en fournissaient pas. Certains corps nuisibles à la production de l'acier avaient, en effet, pendant fort longtemps échappé à l'analyse. On fit, en France, comme nous l'avons vu, de louables efforts pour arriver à produire avec les minerais de fer extraits de notre sol, les qualités supérieures d'acier dont nous avions grand besoin, et que les Allemands et les Suédois nous vendaient si chers ; mais on ne put vaincre les défauts mystérieux de nos minerais. « Le Play trouva, dit M. J. Garnier, pour expliquer cette inexplicable influence de la matière première, un mot qui fit école, la *propension aciéreuse* : c'était le « *natura horret viduum* », et l'on se contenta de cette pseudo-explication, qui essayait de sauvegarder l'amour-propre de nos savants. D'ailleurs, M. Le Play était décourageant, il avait passé de longues années à étudier la question de l'acier dans toute l'Europe, ses mémoires sur la matière faisaient foi ; or, il apportait pour conclusion que les seuls minerais oxydulés de la Scandinavie avaient la « propension aciéreuse, laquelle est essentiellement « distincte des autres qualités qui caractérisent actuellement les meilleurs fers »

Partant de là, l'honorable ingénieur pensait que toutes les nations civilisées allaient devenir tributaires de la Scandinavie, que ses immenses amas de minerai aciéreux y seraient tranformés en fer grâce aux bois des forêts qui couvrent la majeure partie des territoires ; enfin, ces fers, emportés par les navires sur tous les rivages du globe, se changeraient en aciers dans les divers pays. M. Le Play considérait même comme heureux que ce concours de conditions naturelles pour la fabrication des aciers se rencontrât précisément dans les Etats de Scandinavie, que leur « position même, la modération du gouvernement et des habitants, plaçaient en dehors des luttes qui peuvent agiter le monde. »

« Si nous rappelons ces paroles d'un auteur respectable, c'est bien moins par esprit de critique que pour montrer combien à vingt-cinq ans de distance les choses ont changé. A l'époque dont je parle, l'acier fin était presque un objet de luxe ; il valait jusqu'à 2 fr. le kilogr., quelques années plus tard, des rails en acier, finis, coupés de longueur, percés aux deux bouts et garantis, se sont vendus 25 centimes le kilogr. et aujourd'hui même 15 centimes.

« Ce perfectionnement venait d'ailleurs à point : ne fallait-il pas couvrir les pays civilisés d'un réseau continu, a mailles aussi serrées que possible, de rails de fer ? Les anciennes méthodes, la Scandinavie, avec ses riches mines et ses vastes forêts, n'y eussent jamais suffi, et c'est à peine, si aujourd'hui, cette contrée qui fabrique toujours assez cher, a pu conserver son ancienne et limitée clientèle ; c'est à peine si elle compte dans l'immense fabrication d'acier du monde que, d'après M. Le Play, elle devait éternellement alimenter ! »

Le Play, se laissant guider par les insuccès du siècle passés, alla plus loin, et se prononça hardiment contre l'opinion qu'un contemporain venait d'émettre, à savoir : que les fers des Pyrénées, ainsi que les nouvelles mines de fer de l'Algérie pourraient fournir de l'acier.

Moins de dix ans après la publication du mémoire de Le Play, Bessemer prit son premier brevet.

« Le haut-fourneau, dit sir Lowthian Bell, fournissait à l'ancien maître de forges de la fonte crue, de telle sorte que, dans son bas-foyer coûteux, il avait maintenant à travailler une matière brute contenant 95 pour 0/0 de métal, au lieu d'un minerai qui n'avait pas même moitié de cette richesse. Quand Cort proposa de marcher avec le mode coûteux du traitement de son invention, on rencontra d'abord de nombreuses difficultés par suite de l'action corrosive sur le four due au silicium qui est toujours présent dans la gueuse, en plus ou moins grande quantité. En conséquence, on jugea plus économique de soumettre le métal cru à l'action partielle de l'ancien appareil, dit feu de finerie, afin d'expulser une notable partie de cet élément nuisible. Depuis les premiers essais sur le four de Cort, le finage a été généralement remplacé par l'expédient qui consiste à saturer par l'oxyde de fer, la silice produite par l'oxydation du silicium. C'est à quoi l'on arrive par le puddlage ; aussi n'est-ce plus qu'exceptionnellement qu'une finerie se trouve maintenant dans le matériel d'une forge moderne.

« Ceux qui ont observé de près l'opération de l'affinage auront remarqué que vers la fin, une violente ébulition et un jet de flamme se manifestent, ce qui est

l'indice d'une grande élévation de température. Elle est due en partie à la combustion du charbon, mais surtout à l'oxydation du silicium contenu dans la fonte. Si l'opération est continuée assez longtemps, les quantités de ces deux substances, qui donnent au métal sa fusibilité, sont graduellement réduites ; bien qu'activée par la combustion du coke, la température développée par leur action est insuffisante pour maintenir le métal réduit à l'état fluide, et il devient demi-pâteux. Dans l'ingénieux appareil imaginé par Henry Bessemer, les conditions déterminées par le dégagement de chaleur sont absolument modifiées par l'introduction très rapide d'un grand volume d'air dans le métal fondu.

« La combustion du charbon et du silicium devient si rapide que la température de la masse s'élève à un degré d'intensité suffisant pour maintenir même le fer malléable dans un état de parfaite liquidité ».

Le procédé imaginé par Bessemer consiste en un affinage fournissant, directement et en quelques minutes, de l'acier fondu par grande masse. Il a pour principe unique, l'action que produit directement sur les éléments de la fonte le passage de courants d'air sous forte pression à travers un bain de fonte liquide.

La fonte en fusion est introduite dans un appareil spécial qui a reçu le nom de *convertisseur*, espèce de cornue à col très court formée de plaques de tôle de fer

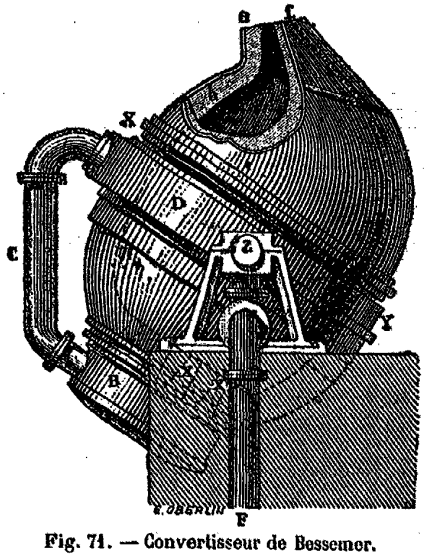


Fig. 71. — Convertisseur de Bessemer.

rivées, garnie intérieurement d'un lut réfractaire, *a.b.c.d.*, dont l'épaisseur est de 15 à 30 centimètres (fig. 71). Le fond de la cornue est occupé par une sorte de bouchon mobile *xx'*, ou boîte à vent, logeant dans son intérieur des tuyères ou canaux en terre réfractaire. La cornue étant mobile, la boîte à vent se meut

avec elle, en sorte qu'on ne peut pas faire arriver directement l'air dans cette boîte. Le conduit porte-vent F doit évidemment déboucher dans une partie de l'appareil qui demeure toujours fixe, et comme il n'y a de fixe que les tourillons, c'est par la partie centrale de l'un d'eux *z* que l'air afflue dans ce compartiment par l'intermédiaire de l'espace annulaire D et du tuyau C. Les tuyères *xx* débouchent verticalement sous le bain de fonte liquide, et pour empêcher la fonte de s'écouler par ces tuyères pendant l'opération, il faut que l'air, lancé par une machine soufflante, ait une pression plus grande que celle de l'atmosphère. Cette pression est, en général, de deux atmosphères.

La capacité totale de l'appareil est ordinairement de 5 à 7 fois le volume de la fonte à traiter ; la partie inférieure de la cornue offre la forme d'un tronc de cône renversé, calculé de manière que le bain de fonte n'ait pas plus de 50 centimètres de hauteur au-dessus des tuyères. Lorsque pour le chargement ou la coulée, on veut, tout en supprimant le vent, empêcher la fonte de traverser les tuyères et de pénétrer dans la boîte à vent, on amène le grand axe de figure de la cornue dans la position horizontale. A cet effet, on renverse l'appareil sur le côté le plus développé de la panse, dont la forme est calculée de manière à pouvoir, dans cette position, contenir toute la masse de fonte, sans que le niveau du liquide puisse s'élever jusqu'à la hauteur qu'occupe alors le débouché des tuyères. Pendant l'opération, la cornue doit être verticale ; le col ou gueule débouche alors sous une hotte surmontée d'une cheminée.

Une heure environ avant le commencement de l'opération, on jette dans la cornue du charbon de bois allumé, qu'on recouvre d'une grande quantité de coke, et on donne le vent faiblement ; l'appareil s'échauffe et finit par atteindre le rouge-blanc. On renverse alors la cornue de manière à faire tomber par la gueule le coke non brûlé et les cendres, puis on la ramène ensuite dans une position horizontale pour y introduire la fonte, qui y arrive en fusion, soit directement du haut-fourneau, soit de la sole d'un four à réverbère. On coule ainsi dans l'appareil une quantité de fonte qui varie de 3.000 à 10.000 kilog.

La fonte s'emmagasine dans la partie la plus développée de la panse de la cornue, sans atteindre encore le fond ; c'est alors qu'on donne le vent, tout en redressant la cornue. Ce dernier mouvement ramène la fonte fondue sur la surface même qui porte les tubes d'arrivée du vent, lequel lancé avec une pression de 1 atmosphère 1/2 à deux atmosphères, traverse le bain de fonte, qu'il brasse et affine d'une manière rapide et énergique. C'est par une centaine d'ouvertures que l'air s'élance au travers de la fonte : le fer s'oxyde d'abord presque seul, puis l'oxyde de fer ainsi formé cède en partie son oxygène au silicium, en sorte qu'il se forme des silicates de fer, des scories d'abord acides, puis de plus en plus basiques ; enfin l'oxyde de fer réagit sur le carbone de la fonte et décarbure cette dernière d'une façon plus ou moins complète. Au bout de 25 minutes environ, l'opération est terminée. Dans la première partie de l'opération, on n'aperçoit que des étincelles brillantes, qui s'échappent de la cornue : c'est la période de combustion du fer et du silicium, dont l'oxydation ne donne naissance à aucun composé gazeux ; mais bientôt, il se dégage une flamme avec dard qui indique la production de l'oxyde de carbone, provenant de la combustion du

carbone de la fonte, puis la flamme pâlit et tombe, quand les dernières parties du carbone ont été éliminées ; il est temps alors d'arrêter l'opération. Le produit final, toujours liquide, est un fer surafliné ; on ajoute alors, au moyen d'une poche de coulée, une certaine quantité de fonte pure, à l'état fluide, en réglant la proportion suivant la nature de l'acier que l'on veut obtenir. Pour recevoir cette addition de fonte, la cornue est amenée dans la position horizontale. L'oxygène dissous dans le fer surafliné réagit sur le carbone de la fonte et le transforme en partie en oxyde de carbone qui produit un bouillonnement, suivi de soubresauts, dans toute la masse liquide.

Après quelques secondes, on renverse le convertisseur, et le métal fondu s'écoule en dehors.

Le procédé Bessemer donne des produits de qualité supérieure et d'un prix relativement peu élevé, mais à condition que les fontes employées ne soient ni phosphoreuses, ni sulfureuses, car l'opération marche trop vite et les scories sont trop siliceuses pour que le phosphore et le soufre puissent être éliminés ; en effet, le métal se trouvant à une température élevée en présence de la silice du pisé réfractaire qui recouvre les parois intérieures du convertisseur, les scories sont très riches en silice ; or l'oxydation du phosphore et du soufre ne peut avoir lieu qu'en présence de scories basiques.

« On reconnut bientôt, dit Lowthian Bell, que le moyen proposé par Bessemer pour l'élimination des subsances étrangères, dont la présence constitue seule la différence entre la fonte et le fer malléable, rencontrait des difficultés pratiques, et cela au point de faire craindre un moment d'arrêt de tout progrès, pour cette découverte qui avait apporté déjà de si grands changements dans la fabrication du fer. On démontra trop à la hâte que le minerai ordinaire produit dans la Grande-Bretagne était tout-à-fait impropre au traitement dans le convertisseur Bessemer, et, pendant quelque temps même, on abandonna tout espoir de tirer parti de ceux de ses minerais qui ne contiennent guère cependant que la millième partie de leur poids en phosphore. Enfin, sur les indications de M. R. F. Mushet, on eut recours à l'influence bien connue du manganèse sur la qualité de l'acier, et l'on écarta ainsi tout obstacle à la fabrication, par la nouvelle méthode, d'un métal ne contenant plus que la proportion indiquée de l'élément nuisible en question. Le succès de cette modification de la grande découverte de sir Henry Bessemer fut si complet que tous ceux qui l'ont étudiée seront surpris si par ce moyen ou par d'autres visant le même objet, on n'en vient à rejeter enfin presque toutes les anciennes formules qui renferment tout ce qui est relatif à la fabrication du fer.

« L'excessive chaleur développée dans le convertisseur Bessemer, dépend de l'oxydation ou combustion du silicium et du carbone contenus de prime abord dans la fonte, ce fait limite donc nécessairement l'emploi du procédé à un métal renfermant une quantité suffisante de ces deux éléments, ou de quelque substance capable de les remplacer, et dont la *combustion* permette la fusion de l'acier. Si dans une méthode de production de l'acier, il n'est pas possible, par suite de la nature des matières employés, de dégager une chaleur comparable à celle du convertisseur Bessemer, il faut de toute nécessité recourir au combus-

tible ordinaire. Ainsi, dans les fours à reverbère, tels qu'on les construit généralement, il serait très difficile de maintenir une température constante au degré convenable. Chaque fois qu'une nouvelle provision de charbon y est jetée, la production du carbure d'hydrogène et l'admission d'un grand volume d'air tendent naturellement à refroidir le foyer. Outre cet inconvénient, il y a une perte immense, due à l'arrivée des produits de la combustion à la cheminée, longtemps avant qu'ils n'aient abandonné une partie sensible de leur chaleur ; et cependant ils sont refroidis à une température inférieure à celle qui convient pour agir sur les matières en traitement. »

Ces difficultés ont été vaincues dans le fourneau régénérateur de Siemens. Le combustible y est employé sous la forme de gaz, et la chaleur qui pourrait s'échapper est récupérée par l'air et le gaz introduits ; par ce moyen, l'intérieur de l'appareil et son contenu sont élevés à une température capable de maintenir toute quantité d'acier ou même de fer doux dans un état de fusion parfaite.

Dans la méthode Siemens-Martin, la fonte est affinée au moyen d'oxyde de fer ou de minerais de fer. Le principe de cette méthode avait déjà été indiqué, en 1722, par Réaumur ; mais son application, d'abord tentée au creuset, n'avait pas donné de résultats satisfaisants, et ce n'est que depuis que MM. E. et P. Martin, de Sireuil, eurent l'idée d'employer des fours à reverbère, que ce principe est devenu fertile en résultats, grâce surtout à l'emploi des régénérateurs Siémens.

Le four chauffé au blanc par les gaz des générateurs reçoit d'abord un certain poids de fonte à affiner ; lorsque la fonte est liquéfiée et le bain très chaud, on y ajoute du fer doux, préalablement chauffé au rouge clair, par charges de 100 à 200 kilogr., composées de paquets de lopins du poids de 10 à 20 kil. Ces additions se font toutes les demi-heures et sont suivies d'un brassage rapide, dès que le fer est dissous par la fonte. Les scories qui se forment à la surface du bain s'appauvrissent sous les influences du carbone de la fonte, des gaz réducteurs du four et de la silice provenant de la sole. Dans cet état, elles ne peuvent plus agir comme agent oxydant sur le bain de fonte, et, par conséquent, éliminer le soufre ou le phosphore ; aussi faut-il les enrichir par des oxydes de fer. Lorsque la nature du grain ou le degré de dureté et de malléabilité des essais indique que l'affinage est terminé, on ajoute au métal de la fonte pure chauffée au rouge, on brasse et on reprend un essai, qui par son aspect, indique la proportion de fonte à ajouter encore ; on fait ainsi deux ou trois additions de fonte jusqu'à ce qu'on ait obtenu le degré voulu de carburation, puis on procède à la coulée. L'opération dure de 7 à 8 heures. On peut, à l'aide de ce procédé, affiner toutes les fontes que l'on traite dans l'appareil Bessemer ; mais lorsque l'on veut avoir des produits supérieurs, il faut employer des fontes manganésifères grises ou blanches miroitantes.

Parmi les modifications apportées au four Siemens, il faut citer le four rotatif de Pernot, qui permet de remplacer le puddlage à la main par un puddlage mécanique.

Avant de terminer, signalons un procédé de déphosphoration des fontes, imaginé par MM. Thomas et Gilchrist, lequel permet d'obtenir de l'acier avec les fontes phosphoreuses.

Grüner avait fait remarquer que si l'élimination du phosphore contenu dans les fontes n'avait pas lieu au convertisseur Bessemer ou au four à reverbère, cela provenait de ce que ces appareils sont pourvus d'un revêtement siliceux, et il avait annoncé que lorsqu'on pourrait les munir d'un revêtement basique, ce corps nuisible serait expulsé. MM. Thomas et Gilchrist suivirent la voie indiquée par le savant métallurgiste français, et arrivèrent à la déphosphoration de la fonte au convertisseur Bessemer, en garnissant intérieurement cet appareil avec un ciment de chaux magnésienne, aggloméré avec du goudron de gaz anhydre.

On peut aussi obtenir, et plus facilement, la déphosphoration au four Martin, en constituant la sole avec un pisé de chaux magnésienne de même nature que celui employé pour les convertisseurs.

Constitution de la fonte et de l'acier. — Théorie du haut-fourneau. — La nature chimique de l'acier n'a été connue que vers la fin du XVIIIe siècle. Il est intéressant à ce sujet, de rappeler les différentes opinions qu'on s'est formées successivement pour expliquer la conversion du fer en acier.

Suivant Aristote « le fer forgé, travaillé même, peut se liquéfier de nouveau, et de nouveau se durcir ; c'est par la réitération de ce procédé qu'on le conduit à l'état d'acier. Les scories du fer se précipitant dans la fusion, elles restent au fond des fourneaux, et les fers qui en sont débarrassés de cette manière, prennent le nom d'acier. Il ne faut pas pousser trop loin cet affinage, parce que la matière qu'on traite ainsi se détruit, et perd considérablement de son poids ; mais il n'en est pas moins vrai que moins il reste d'impuretés, plus l'acier est parfait ».

D'après Pline, l'acier doit ses propriétés particulières à l'eau dans laquelle on le plonge afin de le refroidir. On croit que le nom de *chalybs*, donné par les Romains à l'acier, était originairement celui d'une rivière d'Espagne qui avait la réputation de donner la meilleure trempe à l'acier.

Beccher, dans sa *Physique souterraine*, dit que le feu, en se fixant dans le fer, est l'unique agent de sa conversion en acier.

Réaumur estime que le feu seul ne convertit pas le fer en acier; qu'il n'y parvient qu'en y introduisant des parties salines ou sulfureuses.

Stahl dit que le fer cémenté en vaisseaux clos avec les charbons de bois, les os, les cornes, les poils, acquiert du phlogistique et se change en acier. Cette opinion fut adoptée par Henckel, Neumann, Cramer, Gellert, Buquet, Rinman, etc.

Dans la dernière édition de son *Dictionnaire de chimie*, Macquer donne comme une vérité certaine que l'acier n'est que du fer contenant moins de parties hétérogènes, et une plus grande quantité du principe inflammable (phlogistique).

Ce fut Bergman qui, par son *analyse du fer* publiée en 1781, mit, le premier, sur la voie de la véritable explication de la nature de l'acier. En dissolvant 100 parties de fer fondu (fonte) dans l'acide sulfurique étendu, il obtint 1305 mesures de gaz hydrogène; 100 parties d'acier en produisirent 1491, et 100 parties de fer forgé 1554. Il obtint aussi de 100 parties de fer fondu 2,2 ou $^1/_{45}$ de

plombagine ; de 100 parties d'acier, 0,5 ou $^1/_{200}$, et de 100 parties de fer forgé 0.11 ou un $^1/_{900}$. Il conclut de ces expériences que le fer fondu était celui qui contenait le moins de phlogistique; que la proportion de celui-ci était plus grande dans l'acier, et que c'était dans le fer forgé qu'il en existait le plus ; car le gaz hydrogène était alors considéré comme une indication de la présence du phlogistique dans le métal. Il crut pouvoir également conclure de cette analyse que le fer fondu et l'acier différaient du fer pur par la plombagine qu'ils contenaient. Grignon attaqua l'opinion de Bergman, et s'efforça de prouver que la plombagine ne faisait pas partie essentielle du fer fondu ni de l'acier ; qu'elle ne s'y trouvait qu'accidentellement. Après avoir examiné les objections de Grignon, Bergman écrivit à Guyton de Morveau, le 18 novembre 1783 : « Je reconnaîtrai que je me suis trompé si M. Grignon m'envoie un seul morceau de fer fondu ou d'acier qui ne contienne point de plombagine ; et je vous prie, mon cher ami, de tâcher vous-même d'en trouver et de m'en faire part; car si j'ai tort, je désire être détrompé le plus tôt possible. »

Les expériences de Bergman furent reprises et menées plus loin par Vandermonde.

Monge et Berthollet publièrent, dans les Mémoires de l'Académie pour 1786, une dissertation sur ce sujet. Il résulta de leurs expériences, ainsi que de celles postérieurement faites par Clouët, Vauquelin et Morveau, que le fer forgé parfaitement pur ne contient rien autre chose que du fer, tandis que l'acier est du fer combiné à une petite quantité de carbone, qui, d'après Vauquelin, est de 0,007.

Morveau, en 1799, prépara de l'acier en combinant directement le fer avec du diamant, afin de prouver que l'acier est bien une combinaison de fer avec le carbone.

« Je n'ai pas hésité, dit-il, à destiner à cette expérience un des diamants du cabinet de l'Ecole polytechnique, suivant l'autorisation que j'avais reçue du conseil, persuadé que s'il disparaissait dans cette opération, par la seule exposition à une haute température, en contact avec le fer, sans accession de l'air, ni d'aucun autre oxydant, le fait acquis ne laisserait aucun regret de l'avoir sacrifié, sa forme, sa couleur et l'irrégularité de sa cristallisation lui donnant d'ailleurs peu de valeur, même pour l'instruction.

« Le citoyen Clouët avait préparé lui-même un petit creuset de fer doux, forgé exprès avec des têtes de clous choisis. Sa forme était un solide à huit pans. Il fermait par un bouchon de même fer, bien ajusté.

« Ce creuset devait être placé dans un creuset de Hesse, garni de son couvercle bien luté. Voilà tout l'appareil de cette expérience; je ne puis mieux en faire connaître le résultat que par la lecture du procès-verbal qui en a été rédigé par les citoyens Clouet, Welter et Hachette :

« Le diamant employé pesait 907 milligrammes. Comme il n'occupait pas « toute la capacité du creuset, on acheva de le remplir avec de la limaille du « même fer que celui dont il était formé. Le creuset fut fermé avec son bou« chon de fer, que l'on fit entrer avec force, pour qu'il restât le moins d'air « possible dans l'intérieur.

Le creuset et le bouchon pesaient ensemble . .	55 gr., 8
La limaille qui recouvrait le diamant pesait. . .	2, 0
Poids total du fer environnant le diamant . . .	57, 8

« Après avoir fait partir l'excédant du bouchon, le creuset fut placé seul et « sans addition d'aucune matière environnante, dans un très petit creuset de « Hesse, et celui-ci dans un second creuset de même terre ; mais l'intervalle en- « tre les deux creusets fut rempli de sable siliceux, exempt de toutes parties « ferrugineuses. Enfin le plus grand creuset fut luté avec de la terre provenant « de creusets pilés et d'argile crue, et le tout fut exposé environ une heure au « feu de la forge à trois vents.

« Tout étant refroidi, on a trouvé dans le creuset de Hesse intérieur, le creu- « set de fer converti en un culot d'acier fondu. Il ne formait avec le bouchon et « la limaille qu'une seule masse arrondie et bien terminée, à quelques petits « globules près, qui en étaient détachés, et dont le poids n'était que de 884 mil- « ligrammes.

Le culot d'acier fondu pesait.	55 gr., 500
Les globules détachés	0, 884
Poids total de l'acier obtenu	56, 384

« Le fer et le diamant pesaient avant l'opération 58 gr., 707, d'où il suit qu'il « y a eu une perte de fer d'environ 2 gr., 423. Ce fer, avait donné au creuset « de Hesse la couleur de la plombagine. »

Pendant longtemps les chimistes et les métallurgistes n'ont eu que des idées erronées sur la nature de la fonte et sur les causes de ses différences avec le fer. Les uns croyaient que sa fusibilité, sa nature cassante, sa dureté, son tissu grenu dépendaient de la présence d'une quantité plus ou moins grande de scories qui restaient unies au fer. Les autres pensaient, avec Brandt, que ses différentes propriétés étaient dues à de l'arsenic allié au fer ; d'autres, enfin, que c'était, non de l'arsenic, mais du zinc ou du manganèse qui était en combinaison avec le fer. Mais comme aucune expérience positive n'avait prouvé la généralité de la présence d'aucun de ces trois métaux, ou leur constance dans les diverses espèces de fonte, quelques chimistes regardaient la fonte comme du fer impur, non encore parfaitement réduit, contenant une petite quantité d'oxyde mélangée à la masse. Bergman attribuait les propriétés de la fonte à la présence d'un métal particulier, auquel il avait donné le nom de *sydérite*, qu'on reconnut bientôt comme n'étant qu'une combinaison de phosphore et de fer, qui existe dans un grand nombre de fontes. Mais il suffisait de rencontrer quelques fontes qui ne continssent pas de phosphure de fer, pour cesser d'attribuer à cette combinaison la cause générale des propriétés particulières de la fonte. Bergman trouva, comme nous l'avons dit un peu plus haut, que la fonte attaquée par l'acide sulfurique laissait un résidu de plombagine. Enfin, un peu plus tard, Vandermonde, Monge et Berthollet prouvèrent que la fonte diffère du fer par la présence constante dans celle-ci d'une certaine quantité de carbone, plus grande que celle qui est nécessaire pour former l'acier.

C'est grâce aux travaux d'Ebelmen entrepris en 1842, que la théorie du

haut-fourneau est connue ; elle fut complétée plus tard par Bunsen et Playfair.

En examinant un haut-fourneau en activité, on voit que d'un côté on introduit par le gueulard des couches alternatives de minerai et de combustible, et que de l'autre, on introduit par les tuyères une quantité d'air considérable. On a donc à considérer deux colonnes de nature différente : l'une, qui est une colonne solide et descendante, l'autre, gazeuse et ascendante.

Ebelmen pensa que si on pouvait analyser les gaz des hauts fourneaux, en les prenant à diverses hauteurs, il serait possible d'arriver à des résultats importants; c'est ce qu'il mit à exécution.

Les premières expériences de ce chimiste furent faites sur les gaz d'un haut-fourneau fonctionnant au bois.

Il trouva les gaz du gueulard composés de :

Acide carbonique	12,88.
Oxyde de carbone	23,51.
Hydrogène	5,82.
Azote	57,79.

La quantité de vapeur d'eau contenue dans ces gaz varia de 9 à 4 % en volume, suivant que les gaz étaient puisés lorsque la charge du fourneau s'élevait au niveau du gueulard ou lorsqu'elle se trouvait au-dessous. De 1^m,33 à 2^m,67 au-dessous du gueulard, la quantité de vapeur d'eau diminua rapidement pendant que les proportions des autres gaz restaient les mêmes.

A une distance de 2^m,67 à 5^m,67 l'eau disparaissait complètement, et la proportion d'acide carbonique ainsi que celles de l'hydrogène diminuaient, tandis que celle de l'oxyde de carbone augmentait.

Au bas de la cuve, les gaz étaient composés de :

Oxyde de carbone	35,01.
Hydrogène	1,92.
Azote	63,07.

L'acide carbonique disparaît donc complètement dans cette partie du haut-fourneau, et est transformé en oxyde de carbone.

Les gaz pris au bas des étalages sont formés de :

Acide carbonique	0,31.
Oxyde de carbone	41,59.
Hydrogène	1,42.
Azote	56,68.

et au niveau de la tympe :

Oxyde de carbone	51,35.
Hydrogène	1,25.
Azote	47,40.

A l'aide de ces quatre analyses, on voit les modifications qu'éprouve la colonne gazeuse en traversant les couches de minerai et de combustible, et que si l'air, introduit par les tuyères, brûle le carbone pour se transformer en acide carbonique, il est immédiatement réduit en oxyde de carbone.

L'hydrogène que l'on rencontre jusqu'à la cuve est produit par la vapeur d'eau qui est transformée par le charbon en hydrogène et en oxyde de carbone. A mesure que la colonne gazeuse s'élève, la proportion d'oxyde de carbone diminue de 51 °/₀ à 23 °/₀, tandis que la proportion d'acide carbonique augmente, ce qui est dû à l'action de l'oxyde de carbone sur le protoxyde de fer, d'où il résulte du fer métallique et de l'acide carbonique.

On peut donc déduire des expériences d'Ebelmen que :

1° Dans la cuve d'un haut-fourneau, le minerai et la castine perdent leur humidité et leur acide carbonique : le combustible dégage aussi de la vapeur d'eau et des produits empyreumatiques.

C'est également dans la cuve que l'oxyde de carbone réduit le protoxyde de fer, toutefois la réduction s'opère avec lenteur dans la partie voisine du gueulard. Le minerai ne perd que les $^{28}/_{33}$ de son oxygène dans cette partie du fourneau, les $^{5}/_{33}$ restants sont éliminées depuis les étalages jusqu'à la tuyère, grâce à l'action directe du carbone.

2° L'oxyde de fer qui a perdu, par l'action de l'oxyde de carbone, une grande partie de son oxygène, est réduit complètement par le carbone dans la partie supérieure des étalages ; le fer se carbure au bas des étalages et se liquéfie, ainsi que le laitier, à 30 centimètres au-dessus des tuyères.

Arrivée au bas des étalages, là où règne une température beaucoup plus élevée, la chaux se combine avec la gangue du minerai et avec les cendres du combustible brûlé, et forme les silicates multiples qui fondent plus bas et constituent le laitier. Le fer métallique, se trouvant à une haute température au contact du charbon, et dans une atmosphère peu oxydante, se combine avec une certaine quantité de carbone, et passe à l'état de fonte. Une petite quantité d'acide silicique se réduit également, au contact du charbon et du fer, si la température est très élevée, et le silicium, mis en liberté, se combine avec le métal. Les matières ainsi préparées pénètrent dans l'ouvrage, avec ce qui reste de combustible ; là la combustion est très active, la fonte et les silicates acquièrent une liquidité parfaite et tombent sous forme de gouttes dans le creuset. Mais l'air étant très oxydant, dans l'ouvrage, il faut que les matières y descendent assez vite, sans quoi une quantité notable de fer s'oxyderait et se combinerait avec le laitier. Il est donc nécessaire que l'ouvrage soit très rétréci afin que les matières n'y séjournent pas longtemps. La fonte et le laitier arrivent pêle-mêle dans le creuset et se séparent suivant l'ordre de densité : la fonte occupe la partie inférieure et les laitiers surnagent à sa surface. Lorsque la couche de laitier atteint le niveau supérieur de la dame, il s'écoule par dessus. Le volume du laitier est au moins de cinq à six fois celui de la fonte, et ce n'est qu'au bout de 12 à 14 heures que le creuset est presque rempli de fonte ; il est essentiel du reste de maintenir une couche de laitier au-dessus de la fonte pour empêcher celle-ci d'être oxydée par le vent des tuyères : c'est alors que l'on procède à la coulée.

3° L'hydrogène, qui provient de la décomposition de la vapeur d'eau par le charbon et de la distillation des combustibles hydrogénés, reste sans action sur l'oxyde de fer.

4° Les métallurgistes admettent tous que la zone de fusion est limitée à 0^{m},30

au-dessus de la tuyère. A cette hauteur, la transformation de l'oxyde de carbone est complète. Cette réaction donne lieu à une absorption considérable de chaleur latente, et par suite à un abaissement de température.

Lorsque le fourneau est alimenté par du coke, les gaz pris à 0m,24 au-dessus de la tuyère contiennent des traces d'acide sulfhydrique ; en outre, les différentes régions du fourneau sont à une température plus élevée que les régions correspondantes d'un haut-fourneau chauffé au bois.

La colonne gazeuse ascendante éprouve les mêmes modifications, mais comme le coke résiste plus longtemps à l'oxygène que le charbon de bois et qu'il décompose plus lentement l'acide carbonique en oxyde de carbone, les changements de composition de la colonne gazeuse sont moins rapides, et l'on trouve de l'acide carbonique dans le voisinage de la tuyère, ce qui n'arrive pas avec les fourneaux chauffés au bois. Ces observations expliquent la nécessité où l'on se trouve d'augmenter la hauteur des fourneaux à coke. Voici la composition des gaz puisés à différentes hauteurs dans les fourneaux à coke :

	Près de la tuyère	0m,67 au-dessus	ventre	demi-cuve	gueulard
Acide carbonique	8,11	0,16	0,17	0,68	7,15
Oxyde de carbone	16,53	36,15	34,01	35,12	28,37
Hydrogène	0,26	0,99	1,35	1,48	2,01
Azote	75,10	62,70	64,47	62,72	62,47

Bunsen et Playfair ont trouvé que les hauts-fourneaux à houille produisaient de l'ammoniaque en quantité telle, qu'on peut découvrir la présence de ce corps à l'aide de l'odorat. En faisant passer les gaz du gueulard, avant de s'en servir comme combustible, dans un condensateur renfermant de l'acide chlorhydrique, on peut obtenir ainsi une solution de sel ammoniac, qui évaporée, au moyen des gaz du gueulard, fournit, sans augmenter la dépense, une certaine quantité de ce sel. Ainsi en Angleterre, dans le haut-fourneau d'Alfreton, on a pu produire jusqu'à 122 kilog. de ce sel par jour.

Les gaz dégagés par ces fourneaux contiennent aussi du cyanogène en assez grande quantité pour qu'on ait pu fabriquer, dans la même usine, 112 kilog. de cyanure de potassium par jour.

PRINCIPAUX COMPOSÉS DU FER

Sulfure de fer.—Un mélange de fer et de soufre en poudre, humecté d'eau, donne naissance à du sulfure de fer, avec dégagement de chaleur. Si on enfouit dans la terre un pareil mélange, la chaleur qui se produit est assez considérable pour volatiliser une partie de l'eau ; la vapeur, en s'échappant, projette le sable de tous côtés. Cette expérience célèbre est connue sous le nom de *Volcan de Lemery*. « On fait, dit Lemery, un mélange de parties égales de limailles de fer et de soufre pulvérisé ; on réduit le mélange en pâte avec de l'eau, et on le laisse en digestion sans feu pendant deux ou trois heures. Il s'y fait une fermentation et un gonflement avec chaleur considérable ; cette fermentation fend la pâte en

plusieurs endroits et y fait des crevasses par où il sort des vapeurs qui sont simplement chaudes, quand la matière n'est qu'en une médiocre quantité ; mais qui s'enflamment lorsque la matière d'où elles sont poussées fait une masse considérable comme de trente ou de quarante livres.

« La fermentation accompagnée de chaleur, et même de feu, qui arrive dans cette opération, procède de la pénétration et du frottement violent que les points acides de soufre font contre les parties de fer.

« Cette expérience seule me paraît très capable d'expliquer de quelle manière se font dans les entrailles de la terre les fermentations, les remuements et les embrasements, comme il arrive au mont Vésuve, au mont Etna, et en plusieurs autres lieux ; car il s'y trouve du fer et du soufre qui s'unissent et se pénètrent l'un l'autre, il doit s'en suivre une violente fermentation qui produira du feu, comme dans notre opération. Or, il est aisé de prouver que dans les montagnes dont j'ai parlé il y a du soufre et du fer ; car après que les flammes sont finies, on trouve beaucoup de soufre sur la superficie de la terre, et l'on trouve dans les crevasses où le feu a passé, des matières semblables à celles qui se séparent du fer dans les forges....

« J'ai mis en été cinquante livres du même mélange dans un grand pot, j'ai placé le pot dans un creux que j'avais fait faire en terre à la campagne, je l'ai couvert d'un linge et ensuite de terre à la hauteur d'environ un pied, j'ai aperçu huit ou neuf heures après que la terre se gonflait, s'échauffait et se crevassait, puis il en est sorti des vapeurs soufreuses et chaudes, et ensuite quelques flammes qui ont élargi les ouvertures, et qui ont répandu autour du lieu une poudre jaune et noire ; la terre a demeuré longtemps chaude, je l'ai levée après qu'elle a été refroidie, je n'ai trouvé dans le pot qu'une poudre noire et pesante : c'est la limaille de fer dépouillée d'une partie de son soufre... »

Sulfate de fer. — Le sulfate de fer était connu des anciens, qui le désignaient sous le nom d'*alumen*. Lorsqu'on verse, dit Pline, du suc de grenade sur ce sel, il se colore en noir. Il provenait de l'efflorescence de certaines roches spéciales, et se rencontrait en différents points de la Grèce, de l'Italie, de l'Egypte, de l'Afrique, etc.

C'était probablement un sulfate de fer mélangé de sulfate d'alumine.

A l'époque de Paracelse, on n'établissait encore aucune différence entre le vitriol de fer et le vitriol de cuivre ; il était, en effet, difficile de faire cette distinction à cause de l'isomorphisme de ces deux sels.

Geoffroy, en 1728, a établi la composition du vitriol vert. « J'ai fait, dit-il, dissoudre quatre onces de couperose verte dans une quantité d'eau chaude suffisante. J'ai versé dessus peu à peu de la liqueur de sel de tartre (carbonate de potasse), qui a légèrement fermenté avec l'acide vitriolique. Il s'est formé un *coagulum* qui s'est déposé insensiblement au fond du vaisseau, lorsque le sel de tartre, par son alcali, a eu absorbé tout l'acide : la liqueur a perdu son goût vitriolique à mesure qu'elle s'est éclaircie, et que la déposition du fer s'est faite. J'ai filtré la liqueur pour recueillir le précipité qui a été lavé dans plusieurs eaux afin d'emporter les sels. Cette poudre séchée, qui pesait une once trois gros, était légère, brune et très fine. Quelques chimistes lui ont donné le nom de *soufre mar-*

cotique du vitriol ; mais ce n'est que le fer (oxyde de fer), qui servait de base au vitriol, et qui s'en est séparé, lorsque l'acide vitriolique a quitté le métal pour se joindre au sel alcali fixe (potasse) qui lui a été donné en une proportion assez convenable pour qu'il abandonnât tout le fer qu'il tenait. J'ai fait évaporer ensuite la liqueur claire que j'avais filtrée : elle a formé, en se cristallisant, un sel transparent, figuré en prismes à six faces, terminées par deux pyramides de même nombre de côtés. Ce sel est donc un composé de sel alcali fixe chargé de l'acide du vitriol totalement dépouillé de son fer.

« Ce nouveau sel est un très bon tartre vitriolé (sulfate de potasse), et aussi parfait que celui qu'on peut faire en soûlant le sel de tartre d'esprit de vitriol. »

Depuis longtemps déjà on préparait le vitriol vert au moyen des pyrites, sans connaître la théorie de cette opération, lorsque Lavoisier, en 1777, publia son *Mémoire sur la vitriolisation des pyrites martiales*.

« Si, dit Lavoisier, on distille des pyrites dans une cornue de grès, à un degré de chaleur capable de les faire rougir, on en tire une quantité considérable de soufre, qui se sublime dans le col de la cornue.

« Si, au contraire, ces mêmes pyrites demeurent exposées dans un air humide et chaud, elles se gercent à leur surface, se fendent, se divisent et se couvrent d'effervescences vitrioliques ; enfin, si après avoir été exposées un temps suffisant à l'air, y avoir été divisées et réduites en poudre, on les lessive, on en retire une grande quantité de vitriol martial, tandis que, par distillation, on n'en tire plus un atome de soufre.

« Le concours de l'air est indispensablement nécessaire à la vitriolisation des pyrites, et on les conserve dans leur état primitif, de quelque manière qu'on les défende de son contact ; une simple couche d'huile suffit pour les préserver, et il est démontré, par exemple, qu'on les conserve sans altération sous l'eau.

« Puisque les pyrites, avant l'efflorescence, sont composées de soufre et de fer, et qu'après l'efflorescence elles sont composées d'acide vitriolique et de fer, il est évident que le soufre s'est converti en acide vitriolique par l'effet de la vitriolisation.

« Mais, comme je l'ai annoncé dans un mémoire sur la combustion du soufre et du phosphore, et comme je crois l'avoir prouvé, l'acide vitriolique n'est autre chose que la combinaison du soufre avec l'air éminemment respirable, jusqu'à parfaite saturation ; autrement dit, le soufre est de l'acide vitriolique, moins de l'air éminemment respirable, et l'acide vitriolique, au contraire, est du soufre, plus de l'air éminemment respirable. Donc le soufre des pyrites ne peut s'invertir en acide vitriolique, sans absorber de l'air éminemment respirable.

« La nécessité du concours de l'air pour la vitriolisation des pyrites était déjà une présomption fort en faveur de cette opinion ; mais il était possible de la confirmer par des expériences, et il ne faut jamais, en chimie, conclure par raisonnement ce qu'on peut vérifier par des faits : j'ai donc opéré comme il suit :

« J'ai tenu dans un endroit modérément chaud des pyrites martiales, jusqu'au moment où elles ont commencé à donner des signes d'efflorescence ; alors je les ai enfermées sous une cloche de verre remplie d'air commun et qui était plongée

dans de l'eau. Les progrès de la vitriolisation ont continué, d'abord presque aussi rapidement que si la pyrite eût été exposée à l'air ; ensuite il se sont ralentis peu à peu, et, au bout de dix-huit à vingt jours, la vitriolisation a été entièrement suspendue ; pendant tout ce temps, l'eau n'a pas cessé de remonter sous la cloche, en proportion de la rapidité de la vitriolisation ; c'est-à-dire que l'eau a remonté rapidement les premiers jours, plus lentement ensuite, après quoi elle est devenue stationnaire au bout de dix-huit à vingt jours.

« L'air dans lequel la pyrite avait été ainsi renfermée éteignait les lumières, mais il ne précipitait pas l'eau de chaux et n'était pas susceptible de se combiner avec les alcalis ; il était précisément dans l'état de ce que j'ai nommé dans de précédents mémoires *mofette atmosphérique*, c'est-à-dire que c'était de l'air atmosphérique, auquel il manquait environ un cinquième d'air éminemment respirable ; d'où il suit que la pyrite, en se vitriolisant, avait absorbé la portion d'air éminemment respirable qui était contenue sous la cloche : donc le passage du soufre des pyrites à l'état d'acide vitriolique suit la loi commune ; il ne peut s'opérer qu'autant qu'une portion d'air éminemment respirable s'unit au soufre et le convertit en acide vitriolique.

« Les progrès de la vitriolisation des pyrites sont infiniment plus rapides quand on opère dans l'air éminemment respirable pur ; mais, comme je n'ai pas suivi cette dernière expérience avec assez d'attention, je ne puis en donner les détails à l'Académie.

« Pour résumer en peu de mots, les pyrites sont un combiné de soufre et de fer ; l'acte de la vitriolisation n'est autre chose qu'une addition d'air éminemment respirable à cette combinaison, addition qui convertit le soufre en acide vitriolique : or, cet acide se trouvant en contact avec le fer dans un grand état de division, ne peut manquer de l'attaquer et de le dissoudre à mesure qu'il est formé, et il en résulte du vitriol de mars. »

Bleu de Prusse. — D'après Stahl, la découverte du bleu de Prusse est due au hasard. Un chimiste de Berlin, nommé Diesbach, voulant précipiter une décoction de laque de cochenille, prit de la potasse chez Dippel, fabricant de produits chimiques, lequel avait trouvé l'huile animale particulière qui porte son nom ; comme il y avait du vitriol de mars (sulfate de fer) dans la décoction de laque, la liqueur donna immédiatement un précipité d'un beau bleu, au lieu d'un précipité rouge. Très étonné de ce résultat, Diesbach fit part de ce phénomène à Dippel, qui se rappela alors que la potasse qu'il venait de lui fournir avait été calcinée avec du sang, et avait servi à la préparation de son huile animale. Cette découverte fut annoncée en 1710 dans les Mémoires de l'Académie de Berlin, mais sans aucune description du procédé, que les inventeurs se réservèrent sans doute pour tirer plus d'avantages de la fabrication de ce nouveau bleu. La préparation de cette couleur, qui, sous le nom de *bleu de Prusse*, de *bleu de Berlin*, était devenu un objet lucratif de commerce, demeura secrète jusqu'en 1724, époque à laquelle Woodward publia, dans les *Transactions philosophiques*, un procédé qui lui avait été envoyé d'Allemagne par un de ses amis. La méthode indiquée par Woodward consiste à préparer extemporainement un alcali (carbonate de potasse) en faisant détoner un mélange de quatre onces de nitre et de quatre onces

d'alcali du tartre, à ajouter au résidu quatre onces de sang de bœuf bien desséché, à calciner le tout à un feu modéré jusqu'à ce que le sang soit absolument réduit en charbon, et à augmenter le feu vers la fin jusqu'à faire rougir médiocrement le creuset. On jette ensuite la matière toute rouge dans l'eau et on la fait bouillir pendant une demie-heure ; après avoir décanté cette première eau, on en jette de nouvelle sur le résidu charbonneux que l'on fait de même bouillir ; on répète ces opérations jusqu'à ce que la dernière eau soit insipide ; on réunit alors toutes les liqueurs et on les rapprooche par l'évaporation. D'un autre côté, on prépare une dissolution de deux onces de vitriol vert (sulfate de vert) et de huit onces d'alun dans deux pintes d'eau bouillante ; on mêle cette dissolution toute chaude avec la lessive alcaline que l'on a fait chauffer ; il y a une grande effervescence, les liqueurs se troublent, prennent une couleur verte, tirant plus ou moins sur le bleu, et il se forme un précipité bleu. Il ne reste plus qu'à aviver cette couleur ; à cet effet, on verse sur le précipité, recueilli sur un filtre, de l'acide muriatique, et on mêle avec soin ; on en ajoute jusqu'à ce que l'intensité du bleu n'augmente plus par une nouvelle addition d'acide. On lave ensuite à l'eau, jusqu'à ce que l'eau qui passe soit insipide, puis on fait sécher doucement.

C'est à l'emploi du sang, dans ce mode de préparation, qu'est due l'expression de *lessive de sang*, qui servit pendant longtemps à désigner toute dissolution utilisée pour produire le précipité de bleu de Prusse.

La même année que Woodward publia ce procédé, Brown entreprit une série d'expériences pour en déterminer les conditions ; il découvrit que la chair de bœuf pouvait être substituée au sang, dans la préparation de l'alcali ; il pensait que le bleu de Prusse était la partie bitumineuse (phlogistique) du fer, développée par la lessive du sang de bœuf, et transportée sur la terre de l'alun. Geoffroy (1725) pour se rendre compte de la formation du bleu de Prusse, supposa que le sang ou toute autre matière animale communiquait à l'alcali le phlogistique nécessaire pour révivifier le fer du vitriol vert ; de là le nom d'*alcali phlogistique* donné primitivement au cyanure de potassium. Il trouva que la laine, la corne de cerf, etc., pouvaient remplacer le sang de bœuf.

Macquer, en 1752, commença une série de recherches sur le bleu de Prusse.

« J'ai observé d'abord, dit-il en rendant compte dans son *Dictionnaire de chimie* du mémoire qu'il avait présenté à l'Académie des sciences, que les sels alcalis bien purs séparent, suivant les règles générales des affinités, le fer, comme toutes les autres substances métalliques, d'avec les acides ; que le fer précipité par de tels alcalis n'a qu'une couleur plus ou moins jaunâtre, et qu'il est dissoluble par les acides.

« Si, au contraire, on fait cette précipitation du fer par le moyen d'un sel alcali qui ait été calciné avec une matière inflammable, alors on a un précipité dont la couleur approche d'autant plus du vert ou du bleu, que cet alcali a plus retenu de la matière inflammable.

« Si l'on verse un acide sur ce précipité vert, l'expérience a démontré que cet acide en dissout une partie, et ne touche point à l'autre ; ce qui prouve que le précipité vert en question n'est point homogène, mais qu'il est un assemblage

de deux sortes de précipités, dont l'un est dissoluble par l'acide et l'autre ne l'est point.

« Comme le précipité qui résiste à l'action de l'acide paraît très bleu, lorsqu'il est séparé d'avec celui que l'acide a dissous, et que le vert, couleur du précipité mélangé, est un assemblage du jaune et du bleu, j'en ai conclu que la partie qui est dissoute par l'acide est jaune, et par conséquent que cette portion du précipité vert est en tout semblable au fer que les alcalis purs séparent d'avec les acides.

« A l'égard de la partie bleue, comme elle résiste non seulement à l'action des acides, mais même à celle de l'aimant, on pourrait la méconnaître pour du fer, si une légère calcination, en même temps qu'elle lui enlève sa couleur bleue, ne la rendait très facilement et absolument semblable à tout autre fer.

« Ces faits prouvent que le bleu de Prusse n'est autre chose que du fer uni à quelque matière qui lui donne, avec la couleur bleue, la propriété de résister à l'action des acides et à celle de l'aimant...

« Ces faits paraissent démontrer que le bleu de Prusse n'est autre chose que du fer, qui devient bleu en se chargeant d'une matière que l'alcali est capable de lui transmettre ou de lui enlever, suivant les circonstances ; c'est-à-dire que, lorsque l'alcali est imprégné de cette matière, et qu'on lui présente du fer uni avec un acide, alors il se combine avec l'acide qui tient le fer dissous, et précipite le fer auquel il transmet en même temps la matière qui transforme ce métal en bleu de Prusse ; mais si au contraire on présente du bleu de Prusse à de l'alcali pur, alors cet alcali dissout entièrement la matière colorante du bleu de Prusse, l'enlève au fer et le réduit à sa condition de simple fer ou de terre ferrugineuse ».

En 1772, Guyton-Morveau présenta une nouvelle théorie ; suivant lui, l'alcali phlogistiqué serait combiné avec un acide particulier, qui jouerait le principal rôle dans la formation du bleu de Prusse. D'après Sage, cet acide était l'acide phosphorique. Lavoisier réfuta cette théorie, en faisant remarquer que, si cette supposition était vraie, le sel formé par l'acide phosphorique et l'alcali devrait précipiter la dissolution du vitriol vert en bleu, ce qui n'a pas lieu.

Voilà tout ce qu'on savait sur la nature du bleu de Prusse jusqu'en 1782, époque à laquelle Schéele fit paraître un *Essai sur la matière colorante du bleu de Prusse*, qui fut suivi, en 1783, d'un second essai sur le même sujet. Dans ces deux mémoires, Schéele montra que le bleu de Prusse renferme un produit subtil qui peut être extrait de l'alcali phlogistiqué par les acides, même par l'acide aérien (acide carbonique), et que c'est ce produit qui contribue essentiellement à la formation de la couleur bleue. Il donna à ce corps le nom de *materia tingens*, auquel Guyton-Morveau substitua celui d'*acide prussique*. Après un grand nombre d'essais, Schéele parvint à isoler l'acide prussique en employant le procédé suivant : « Sur deux onces de bleu de Prusse pulvérisé et une once de chaux de mercure (oxyde de mercure), dit-il, je versai dans une cucurbite six onces d'eau ; je fis bouillir ce mélange quelques minutes en le remuant continuellement ; alors il prit une couleur jaune tirant au vert ; je versai le tout sur un filtre, et je jetai sur le résidu deux onces d'eau chaude pour en faire la lixi-

viation complète. Cette dissolution mercurielle filtrée fut versée sur une once et demie de limaille de fer non rouillée, dans un flacon, et j'y ajoutai trois drachmes d'acide vitriolique concentré. Le tout fut bien secoué pendant quelques minutes, après lesquelles le mélange devint tout noir par la réduction du mercure, et il avait entièrement perdu son goût mercuriel. Il prit alors sur-le-champ l'odeur particulière qu'a ordinairement la matière colorante. Je la laissai reposer quelque temps, je décantai ensuite la liqueur claire dans une cornue, et j'en distillai le quart dans un récipient bien luté. J'eus alors la matière colorante (acide prussique). Il suffit d'en faire passer le quart à la distillation, parce que cette matière est de beaucoup plus volatile que l'eau, et qu'elle s'élève en conséquence la première.

« Comme il y a dans le produit de cette distillation une petite partie d'acide vitriolique, il convient de le séparer de la matière colorante. J'ai fait voir déjà que l'acide méphitique (acide carbonique) était en état de dégager cette matière de l'alcali ou de la lessive de sang : la même chose arrive quand cette matière est unie à la chaux ; par conséquent, il n'est pas difficile d'en retirer l'acide vitriolique. J'ai mêlé un peu de craie pulvérisée dans l'eau de la distillation imprégnée de cette matière, et j'ai distillé une seconde fois le mélange à un feu doux ; l'acide vitriolique s'est attaché à la craie, et la matière colorante s'est élevée dans sa plus grande pureté. Pour empêcher qu'il ne passât trop de cette matière à travers le lut pendant la distillation, et que l'air du récipient n'en prît aussi une trop grande quantité, je me sers maintenant toujours d'un petit récipient; j'y mets un peu d'eau distillée, et je le place de manière que la plus grande partie de ce qui passe se fixe dans le vaisseau avec l'eau froide. Cette matière a une odeur particulière qui n'est pas désagréable, un goût qui tire un peu au doux, qui est brûlant dans la bouche et excite la toux. »

Schéele conclut de plusieurs de ses expériences que cette *materia tingens* devait être un composé d'ammoniaque et d'huile ; mais, comme la synthèse ne confirma pas sa théorie, il supposa alors que c'était un composé d'ammoniaque et de charbon. Afin de vérifier cette hypothèse, il versa dans un creuset un mélange de parties égales de charbon pulvérisé et de potasse, qu'il maintint pendant un quart d'heure à une chaleur rouge ; il ajouta ensuite à ce mélange du muriate d'ammoniaque par petits morceaux, et continua à le chauffer jusqu'à ce qu'il ne se dégageât plus de vapeurs ammoniacales.

L'opération terminée, il fit dissoudre la masse dans une certaine quantité d'eau, et trouva que cette dissolution présentait toutes les propriétés du prussiate alcalin (cyanure de potassium).

En 1787, Berthollet crut reconnaître que le bleu de Prusse est composé d'acide prussique, d'alcali (potasse) et d'oxyde de fer, et qu'on peut l'obtenir sous forme de cristaux octaédriques. Par une suite d'expériences ingénieuses, il conclut que si l'acide prussique ne contient pas d'ammoniaque toute formée, il en renferme au moins les éléments, l'hydrogène et l'azote, combinés avec du carbone, dans des proportions qu'il n'avait pu déterminer. « Schéele, dit Berthollet, a cherché quels étaient les principes de l'acide prussique, et il conclut de ses expériences ingénieuses qu'il est formé d'ammoniaque unie à une matière charbon-

neuse subtile..... Il ne me paraît pas plus naturel de regarder l'ammoniaque comme existante dans l'acide prussique que dans les substances animales elles-mêmes. L'expérience suivante m'a paru propre à déterminer d'une manière positive quels étaient les principes de l'acide prussique. Lorsque cet acide a été mis par l'acide muriatique oxygéné (chlore) en état de former un précipité vert avec le fer, il a la propriété de se changer en ammoniaque, dès qu'on le mêle avec un alcali fixe ou avec la chaux; de sorte qu'aussitôt qu'on a fait ce mélange, il se dégage abondamment des vapeurs alcalines ; et si après cela, on verse un acide, l'odeur de l'acide prussique n'est plus rétablie, ce qui prouve qu'il a été détruit. Si l'on fait cette expérience avec l'alcool de potasse qui est entièrement privé d'acide carbonique, on aperçoit une effervescence très sensible lorsqu'on y ajoute un acide. Il s'est donc produit de l'ammoniaque et de l'acide carbonique ; mais cette production n'a pas lieu si l'on fait la même épreuve avec l'acide prussique de Schéele. » Il semble qu'il ait entrevu l'existence du radical qui, plus tard, reçut le nom de cyanogène. Clouet confirma la théorie de Berthollet en formant de l'acide prussique par le passage du gaz ammoniac à travers un tube de porcelaine contenant du charbon et chauffé au rouge.

Mais jusque-là on n'avait eu que des dissolutions plus ou moins étendues d'acide prussique. Ittner, en 1809, l'obtint à l'état anhydre par l'action de l'acide chlorhydrique sur le cyanure de mercure; cependant il ne put le liquéfier,et le regarda comme un gaz permanent.

En 1815, Gay-Lussac étudia l'acide prussique,et établit sa composition.

« J'ai fait passer lentement environ deux grammes de vapeur prussique dans un tube de porcelaine, à une bonne température rouge, sur 0 gr. 806 de fil de fer de clavecin, roulé en forme de cylindre très court. J'ai obtenu deux produits : un mélange gazeux composé de volumes égaux d'azote et d'hydrogène, et du charbon, dont une partie était déposée sur le fer, et dont l'autre était intimement combinée avec lui. Le mélange gazeux ne renfermait pas de carbone ; car, après sa détonation avec l'hydrogène, la potasse n'y a produit aucune diminution. J'ai remarqué que le charbon était seulement déposé dans l'endroit du tube où était le fer, quoique ce dernier, par son petit volume, n'en occupât qu'une petite partie, et que la vapeur prussique éprouvât une température très élevée avant d'arriver jusqu'à lui. Il est vrai que le carbone étant combiné avec le fer, on peut attribuer la décomposition de l'acide à l'affinité du métal pour le carbone ; mais comme il y en a une grande quantité qui n'est qu'adhérente, cette explication n'est plus suffisante. La vapeur prussique me paraît se comporter de même que le gaz ammoniacal, qui, suivant la belle remarque de M. Thénard, supporte une très haute température dans un tube de porcelaine sans se décomposer, et qui se décompose avec la plus grande facilité, même à une chaleur très inférieure, aussitôt qu'il a le contact d'un métal, auquel il ne cède cependant rien.

« Le fer, dans notre expérience, était devenu extrêmement aigre. Etant combiné avec le carbone, et en étant de plus entièrement enveloppé, il n'était pas probable qu'il dût contenir de l'oxygène. Pour m'en convaincre, je l'ai dissous dans l'acide hydrochlorique, comparativement avec un poids déterminé du

même fil de fer. J'ai obtenu un volume de gaz hydrogène égal aux $^{101}/_{111}$ de celui que m'aurait donné le même fil de fer pur; il est resté du carbure de fer pesant, 0 gr. 155,et seulement 0 gr., 076 après avoir été calciné avec l'oxyde rouge de mercure. Cette quantité d'oxyde représente $^{6}/_{111}$ d'hydrogène. Ainsi j'en retrouve $^{100}/_{111}$; et la perte, $^{5}/_{111}$, trop petite pour indiquer la présence de l'oxygène dans l'acide prussique, peut bien être due en partie à l'expérience même.

« Ces résultats me paraissent donc démontrer que l'acide prussique renferme l'hydrogène et l'azote à volume égal, et qu'il ne contient point d'oxygène. Pour déterminer la proportion du carbone combiné avec ces deux corps, j'ai fait passer la vapeur prussique sur de l'oxyde brun de cuivre à une température presque rouge ; la vapeur a été entièrement décomposée, le cuivre a été réduit, et l'eau ruisselait dans le tube. Les gaz qui se sont dégagés, et qui ont été recueillis sur le mercure, étaient un mélange de 2 parties de gaz carbonique et de 1 de gaz azote. Ce résultat réuni au précédent démontre sans aucune incertitude la nature de l'acide prussique, et il confirme l'analyse faite dans l'eudiomètre. Ce procédé, que je n'ai employé qu'après le premier, est tellement simple qu'on peut le répéter aisément dans un cours.

« Ainsi, d'après ces analyses, il me paraît évident que l'acide prussique est composé de :

« 1 volume de vapeur de carbone ;

« $^{1}/_{2}$ volume d'hydrogène ;

« $^{1}/_{2}$ volume d'azote ;

condensés en un seul, ou en poids de :

« Carbone	44,39
« Azote.	51,71
« Hydrogène.	3,90
	100,00

« Cet acide, comparé aux autres substances animales, s'en distingue par la grande quantité d'azote qu'il renferme, par moins d'hydrogène, et surtout par l'absence de l'oxygène. Ses propriétés acidifiantes ne peuvent dépendre de l'hydrogène, qui est très alcalifiant, mais bien du carbone et de l'azote. On doit le considérer comme un véritable hydracide, dans lequel le carbone et l'azote remplacent le chlore dans l'acide hydrochlorique, l'iode dans l'acide hydriodique, et le soufre dans l'acide hydrosulfurique, mais cette assertion exige de plus amples développements.....

« En recherchant les propriétés de l'acide prussique, je ne m'astreindrai point à un ordre rigoureux, j'exposerai mes expériences dans l'ordre où elles se prêtent mutuellement plus de lumière. L'acide prussique renfermant trois éléments, doit nécessairement jouir d'une assez grande mobilité. Pour se faire une idée de sa constitution, on peut le comparer à l'acide hydrosulfurique (hydrogène sulfuré); mais, au demeurant, cette mobilité n'est que relative ; elle dépend des circonstances dans lesquelles on le place.

« En conservant cet acide dans des vases bien fermés, même sans qu'il ait le

contact de l'air, il se décompose quelquefois en moins d'une heure; souvent je l'ai gardé quinze jours sans altération; mais il est assez rare de le conserver un plus long espace de temps sans qu'il donne des signes de décomposition. Il commence par prendre une couleur d'un brun rougeâtre, qui se fonce de plus en plus, et bientôt il laisse une masse charbonneuse considérable, qui colore fortement l'eau ainsi que les acides, et qui exhale une odeur très vive d'ammoniaque; si le flacon qui contient l'acide ne ferme pas hermétiquement, il ne reste qu'une masse charbonneuse sèche qui ne colore plus l'eau.

« Pour connaître exactement les résultats de cette décomposition, j'ai introduit de l'acide prussique dans un tube barométrique bien purgé d'air, et j'ai attendu que les parois du tube fussent couvertes d'un enduit charbonneux qui les rendait opaques. La hauteur à laquelle le mercure se soutenait était peu considérable, mais en inclinant le tube, le mercure le remplissait, ce qui prouve qu'il ne s'était développé aucun fluide élastique permanent. Ayant renversé le tube, j'ai reconnu l'odeur de l'acide prussique; l'eau que j'y ai introduite a pris une forte couleur brune; la potasse et la chaux en ont dégagé de l'ammoniaque, et l'acide sulfurique a rendu l'odeur de l'acide prussique très sensible, mais il ne s'est pas dégagé d'acide carbonique. D'après cela, il est évident que l'acide prussique, en se décomposant, donne naissance à de l'ammoniaque qui reste combinée avec une portion d'acide. La substance charbonneuse doit être nécessairement azotée; car l'ammoniaque étant composée de trois volumes d'hydrogène et de un d'azote, tandis que l'acide prussique renferme ces deux éléments à parties égales, les deux tiers de l'azote doivent rester avec le charbon, et former par conséquent un azoture de carbone.

« Le phosphore et l'iode que j'ai volatilisés dans la vapeur prussique ne m'ont paru lui avoir fait éprouver aucune altération; le soufre traité de même l'absorbe très bien; on obtient un composé solide de soufre et d'acide prussique, que je crois de même nature que celui que l'on forme avec l'acide hydrosulfurique et le radical de l'acide prussique, et dont je parlerai plus bas. Je remets aussi l'examen de la combinaison particulière que l'on obtient avec le chlore et l'acide prussique.

« Parmi les corps simples métalliques, le potassium est un de ceux dont l'action est le plus propre à éclairer sur la vraie nature de l'acide prussique. Lorsqu'on le chauffe dans la vapeur prussique mêlée avec l'hydrogène ou avec l'azote, il y a absorption sans inflammation, et le métal se convertit en une substance spongieuse grise, qui se fond ensuite et prend une couleur jaunâtre. En supposant que la quantité de potassium que l'on emploie dégage de l'eau un volume d'hydrogène de 50 parties, on trouvera, après l'action du potassium :

« 1° Que le mélange gazeux a éprouvé une diminution de volume de 50 parties;

« 2° En traitant ce mélange par la potasse et analysant le résidu par l'oxygène, qu'il s'est produit 50 parties d'hydrogène;

« 3° Et, par conséquent, que le potassium a absorbé 100 parties de vapeur prussique; car il y a eu une diminution de volume de 50 parties, et elle aurait été évidemment double, s'il ne se fût dégagé 50 parties d'hydrogène.

« Si l'on met dans l'eau la matière jaunâtre, elle s'y dissout entièrement sans faire la moindre effervescence, et elle présente alors tous les caractères du prussiate simple de potasse obtenu en combinant directement l'acide et l'alcali. En supposant que l'eau se décompose, ce qui est très probable, mais ce qui arrivera nécessairement par le concours d'un acide, le potassium s'empare de l'oxygène, et l'hydrogène, qui est précisément égal en volume à celui que le potassium a dégagé de l'acide prussique, reproduit cet acide avec toutes ses propriétés.

« Voilà donc une très grande analogie entre l'acide prussique et les acides hydrochlorique et hydriodique : comme eux il contient la moitié de son volume d'hydrogène, et comme eux il a un radical qui se combine avec le potassium, et forme un composé tout à fait analogue au chlorure et à l'iodure de potassium : seulement ce radical est composé, au lieu que le chlore et l'iode sont simples.

« Puisque l'acide prussique contient :

« 1 volume de vapeur de carbone,

« $^1/_2$ volume d'azote,

« $^1/_2$ volume d'hydrogène,

et que je viens de prouver que le potassium en dégage la moitié de son volume d'hydrogène, il est clair que ce qui se combine avec le métal, et qu'on devrait désigner par le nom de radical prussique, est un composé de carbone et d'azote dans la proportion de

« 1 volume de vapeur de carbone,

« $^1/_2$ volume de gaz azote.

« Le radical, combiné avec le potassium, constitue un véritable prussiure de ce métal. On doit donc considérer l'acide prussique ordinaire comme un *hydracide*, et avec d'autant plus de certitude qu'un grand nombre d'autres faits conduisent à la conclusion.

« D'après cela, la dénomination d'acide prussique ne lui conviendrait plus, mais bien celle d'acide hydroprussique. Il faudrait aussi en créer une nouvelle pour son radical dont celle-ci peut être dérivée : enfin, en conservant le mot prussique, qui n'est point adopté en Allemagne, et qui ne peut l'être, on serait obligé de lui attacher un sens différent de celui qu'il a eu jusqu'à ce jour. D'après ces considérations, il m'a paru nécessaire de créer un nom nouveau pour désigner le radical de l'acide prussique. Celui de *cyanogène*, ayant paru très convenable aux chimistes de cette capitale, je l'ai adopté et j'en ferai déjà usage dans les cours de ce mémoire. L'acide prussique ordinaire recevra le nom d'acide *hydrocyanique*, et les prussiates celui d'*hydrocyanates*. Les combinaisons du cyanogène avec les corps simples, quand il y jouera le même rôle que le chlore dans les chlorures, seront désignés par le nom de *cyanures*. Il serait difficile de donner au radical prussique une dénomination plus convenable, car on verra qu'il joue à la fois le rôle de corps composé et celui de corps simple, et si on voulait le désigner par le nom d'azote carboné qui lui convient comme corps composé, il faudrait des périphrases pour désigner ses nombreuses combinaisons. »

L'histoire des prussiates (cyanoferrure et cyaniferrure de potassium) se confond avec celle du bleu de Prusse. En 1772, Sage, dans son traité de *minéralogie docimasique*, mentionna, le premier, la propriété que possède la lessive de sang d'abandonner, par cristallisation, un sel particulier, bien défini. Peu de temps après, Bergman constata cette même propriété. Ce sel est le cyanoferrure de potassium, qui a conservé, dans le vocabulaire des ateliers, le nom de *sel de lessive de sang*. Gay-Lussac, en 1823, montra, par des expériences irréfutables, que la lessive de sang était une combinaison de cyanogène et d'un acide hydrogéné.

L'histoire du cyanogène a sa place toute marquée à la suite de celle du bleu de Prusse et de l'acide prussique : aussi nous a-t-il paru plus logique de la donner ici que dans le premier volume, à la suite des composés du carbone.

CYANOGÈNE

Le cyanogène a été découvert, en 1815, par Gay-Lussac dans le bleu de Prusse, dont il est une des parties essentielles. (κυανος *bleu*, et γίννομαι, *j'engendre*). Il a fourni le premier exemple d'un radical composé, c'est-à-dire d'un corps composé se comportant dans la plupart des réactions comme un corps simple. Par l'ensemble de ses propriétés, le cyanogène vient se ranger à côté du chlore, du brome et de l'iode, avec lesquels il offre les plus grandes analogies. Il donne, en effet, comme ces éléments, en s'unissant à l'hydrogène, un hydracide, l'acide cyanhydrique, comparable aux acides chlorhydrique, bromhydrique et iodhydrique ; avec les métaux, il forme des cyanures analogues aux chlorures, bromures et iodures métalliques. La découverte du cyanogène a exercé la plus grande influence sur les progrès de la chimie, en montrant qu'un corps composé peut, dans certaines circonstances, jouer le rôle d'un élément. La découverte du cyanogène est si important, que nous n'hésitons pas à reproduire ici les principaux passages du *Mémoire* de Gay-Lussac.

« C'est en décomposant le cyanure de mercure par la chaleur, que j'ai découvert le gaz particulier que j'ai désigné sous le nom de cyanogène ; mais comme le cyanure de mercure varie dans sa composition, et qu'alors il ne donne pas les mêmes produits, je commencerai par indiquer comment on doit le préparer.

« En faisant digérer l'oxyde rouge de mercure avec le bleu de Prusse, on obtient un cyanure parfaitement neutre, cristallisant en longs prismes quadrangulaires, coupés obliquement. On peut, par des évaporations et des cristallisations successives, le débarrasser du fer qu'il contient ; mais je préfère le faire bouillir comme l'a indiqué M. Proust avec le deutoxyde de mercure, qui précite complètement l'oxyde de fer, et je sature ensuite l'oxyde de mercure avec un peu d'acide hydrocyanique, ou même d'acide hydrochlorique. C'est ce cyanure, ainsi préparé, que je décompose par la chaleur pour obtenir le radical prussique ; cependant pour des expériences ordinaires on pourra se dispenser de ces précautions.

« En faisant bouillir ce cyanure avec le deutoxyde de mercure, il en dissout une quantité considérable, de neutre qu'il était, il est devenu très alcalin, il ne cristallise plus en prismes, mais en très petites houppes, et sa solubilité paraît un peu augmentée. En l'évaporant à siccité, il se charbonne très aisément, ce qui oblige de n'employer que la chaleur du bain-marie. Cette combinaison, qu'on aurait pu désigner par le nom de sous-prussiate, a été aperçue par M. Proust (*Ann. de chm.*, tom. LX, p, 228). En la décomposant par la chaleur, elle donne bien du cyanogène, mais il est mélangé de gaz carbonique et d'azote. M. Proust dit qu'on obtient de l'ammoniaque, de l'huile en assez grand abondance, du gaz carbonique, de l'azote et de l'oxyde de carbone. Pour moi, quoique je me sois attaché à reconnaître la présence de l'huile et de l'ammoniaque, je n'ai pu en découvrir la plus légère.

« L'exactitude de M. Proust m'étant trop connue pour douter des résultats qu'il avait obtenus, j'étais porté à croire que le cyanure qu'il avait employé était très différent du mien. Enfin, après quelques recherches, je suis parvenu à reconnaître la cause de la différence qui existait entre nos résultats ; M. Proust a employé un cyanure humide, et moi un cyanure très sec, et sans la présence de l'eau, il eût été difficile que la découverte du cyanogène pût lui échapper. Le cyanure de mercure neutre et parfaitement sec ne donne que du cyanogène ; mais s'il est humide, il fournit seulement de l'acide carbonique, de l'ammoniaque et beaucoup de vapeur hydrocyanique. En employant le cyanure alcalin et humide, on obtient les mêmes produits dans des proportions différentes, et de plus de l'azote et un liquide brun, que M. Proust a pris pour de l'huile, mais qui n'en est point.

« Ainsi pour obtenir du cyanogène pur, il suffira de prendre un cyanure de mercure neutre, et surtout parfaitement sec. Si j'avais connu plutôt l'influence de l'humidité, l'analyse du cyanogène m'aurait coûté beaucoup moins de temps, parce que la présence variable de l'hydrogène dans ce gaz et les anomalies qui en résultaient ne m'auraient pas autant embarrassé.

« Comme je crois avoir démontré que la combinaison neutre qu'on désigne par le nom de prussiate de mercure est un cyanure, il semblerait que la combinaison alcaline dont je viens de parler est un sous-cyanure ; mais il n'en est pas ainsi ; c'est un composé d'oxyde de mercure et de cyanogène analogue à beaucoup d'autres composés de ce genre qu'on n'a pas encore suffisamment signalés, et sur lesquels j'appelle l'attention des chimistes. Ainsi, lorsqu'on décompose le deutochlorure de mercure par la potasse, on obtient, pourvu que l'alcali ne soit pas en excès, un précipité de couleur de brique, qui est une combinaison triple de chlore, d'oxygène et de mercure, ou une combinaison binaire de l'oxide de mercure avec le chlorure de ce métal. On ne doit point évidemment lui appliquer la dénomination de sous-chlorure de mercure. L'oxide d'antimoine sulfuré, qu'on devrait aussi désigner par le nom d'oxisulfure d'antimoine, et une foule d'autres combinaisons, sont dans le même cas. Je ferai remarquer à cette occasion, que les combinaisons complexes, résultant de la réunion de deux composés binaires, exigent en général qu'il y ait un élément commun à chacun de ces composés. Les sels en fournissent un grand nombre

d'exemples, surtout les sels triples, qui sont constamment formés par deux sels du même genre, et il serait difficile de citer des combinaisons entre un chlorure ou un sulfure et un sel proprement dit. Je viens maintenant à la manière de préparer le cyanogène.

« En exposant à la chaleur le cyanure de mercure, dans une petite cornue de verre ou dans un tube fermé à l'une de ses extrémités, il commence bientôt à noircir; il paraît se fondre comme une matière animale, et alors le cyanogène se dégage en abondance. Ce gaz est pur depuis le commencement de l'opération jusqu'à la fin, pourvu, toutefois, que la chaleur ne soit pas très élevée; car si elle était portée jusqu'au point de fondre le verre, il se dégagerait un peu d'azote. Il se volatilise du mercure avec une assez grande quantité de cyanure, et il reste un charbon de couleur de suie, aussi léger que du noir de fumée; je reviendrai plus bas sur sa nature. Le cyanure d'argent donne aussi du cyanogène quand on l'expose à la chaleur, mais celui du mercure est préférable à tout autre.

« Le cyanogène est un fluide élastique permanent, son odeur qu'il n'est point possible de définir, est extrêmement vive et pénétrante; sa dissolution dans l'eau a une saveur très piquante : il est inflammable, la flamme est de couleur bleuâtre mêlée de pourpre. Sa densité, comparée à celle de l'air, est 1,8064 : je l'ai obtenue en pesant à la même température et sous la même pression un ballon d'environ deux litres et demi de capacité, dans lequel le vide a été fait au même degré et alternativement plein d'air et de cyanogène; voici les données de l'expérience :

« Poids du ballon vide, A + 0^{g},086;
plein d'air, A + 2^{g},824;
plein de cyanogène, A + 5^{g},032.

« En divisant le poids du cyanogène par celui de l'air, on trouve le rapport 1,8064. J'ai négligé l'effet de l'humidité, parce que ne le connaissant pas exactement, la correction en eût été incertaine; il est d'ailleurs assez petit pour qu'il soit permis de le négliger.

« Le cyanogène supporte une très haute température sans se décomposer; l'eau avec laquelle je l'ai agité pendant quelques minutes, à la température de 20°, en a dissous à peu près quatre fois et demi son volume; l'alcool pur en prend vingt-trois fois son volume. L'éther sulfurique et l'essence de térébenthine en dissolvent au moins autant que l'eau, mais je n'ai pas cherché à en déterminer exactement la quantité.

« La teinture de tournesol est rougie par le cyanogène. En faisant chauffer la dissolution, le gaz se dégage, mêlé avec un peu d'acide carbonique, et la couleur bleue du tournesol reparaît. L'acide carbonique provient sans doute de la décomposition d'une petite portion du cyanogène et de l'eau. Il décolore la dissolution du sulfate rouge de manganèse, propriété que ne possède point l'acide hydrocyanique : c'est une preuve que ses éléments ont plus de mobilité que ceux de ce dernier. Par la voie sèche, il dégage l'acide des carbonates.

« Parmi les corps simples que j'ai mis en contact avec le cyanogène à la

température produite par la lampe à esprit de vin, qui n'est point capable de fondre le verre, j'ai trouvé que le phosphore, le soufre et l'iode peuvent être volatilisés dans ce gaz sans en éprouver aucun changement ; son mélange avec l'hydrogène n'a pas été altéré à la même température, pas plus qu'en y faisant passer quelques étincelles électriques. Le cuivre et l'or ne se combinent point avec lui ; mais le fer à la température d'un rouge presque blanc, le décompose en partie ; il se recouvre d'un charbon très léger, et devient cassant ; la portion qui a échappé à la décomposition est mêlée d'azote ; dans une épreuve, l'azote faisait les 0,44 du mélange, mais en général, il était en proportion moindre. Du platine que j'avais mis à côté du fer, n'a éprouvé aucune altération ; sa surface et celle du tube n'étaient point recouvertes de charbon comme celle de ce dernier métal.

« A froid, le potassium n'exerce qu'une action lente sur le cyanogène, parce qu'il se forme à sa surface une croûte qui met un obstacle à leur action mutuelle. En chauffant avec la lampe à esprit de vin, le potassium devient bientôt incandescent ; l'absorption du gaz commence, le disque enflammé diminue peu à peu, et lorsqu'il disparaît entièrement, ce qui arrive au bout de quelques secondes, l'absorption cesse aussi d'avoir lieu. En supposant que l'on emploie une mesure de potassium, qui dégagerait de l'eau 50 parties d'hydrogène, on trouve qu'il disparaît de 48 à 50 parties de gaz. En traitant le résidu par la potasse, il reste ordinairdment de 4 à 5 parties d'hydrogène ; quelquefois jusqu'à 10 à 12. J'ai fait un grand nombre d'essais pour découvrir l'origine de ce gaz, et je crois enfin l'avoir trouvée ; elle est dans l'eau que retient le cyanure de mercure, lorsqu'il n'a pas été désséché convenablement. Il se produit alors de la vapeur hydrocyanique, qui, en se décomposant par le potassium, laisse la moitié de son volume d'hydrogène. Avant de connaître cette cause, j'avais conclu à la variation même de l'hydrogène, qu'il était étranger au cyanogène ; mais il est bien plus satisfaisant de savoir à quelle source on doit l'attribuer. Ainsi je tirerai de cette expérience la conséquence, que le potassium absorbe un volume de cyanogène égal à celui de l'hydrogène qu'il dégagerait de l'eau.

« La combinaison du potassium avec le cyanogène est jaunâtre ; elle se dissout dans l'eau sans effervescence, en manifestant une forte alcalinité ; sa saveur est la même que celle de l'hydrocyanate de potasse dont elle possède toutes les propriétés.

« Cette expérience est sans doute très instructive ; mais elle ne suffit pas pour faire connaître la vraie nature du cyanogène. Ce gaz étant très inflammable, je l'ai fait détoner dans l'eudiomètre de Volta, avec environ deux fois et demie son volume d'oxygène. La détonation est très vive, et il m'est arrivé d'avoir un eudiomètre de brisé : la flamme qui l'accompagne est bleuâtre, comme celle du soufre brûlant dans l'oxygène.

« En supposant que l'on opère sur 100 parties de cyanogène, on trouve après l'inflammation une diminution de volume qui s'élève de 4 à 9 parties ; en traitant le résidu par la potasse ou la baryte, il diminue de 195 à 200 parties, qui sont du gaz carbonique. Le nouveau résidu analysé sur l'eau avec l'hydrogène, donne de 94 à 98 parties d'azote, et l'oxygène qu'il contient ajouté à celui que

représente l'acide carbonique, est égal, à 4 ou 5 centièmes près, à celui qui a été employé.

« En négligeant les petites différences qui empêchent ces nombres d'être dans des rapports simples, et qui dépendent comme la présence de l'hydrogène, de ce qu'il se trouve dans le cyanogène employé une portion variable de vapeur hydrocyanique due à l'eau qu'on a laissée dans le cyanure de mercure, on peut admettre que le cyanogène contient assez de carbone pour produire deux fois son volume d'acide carbonique, c'est-à-dire, deux volumes de vapeur de carbone et un volume d'azote condensés en un seul. Si cette supposition est exacte, il faut que la densité du radical qu'on peut en conclure soit égale à celle que donne l'expérience. Or, en prenant la densité de l'air pour unité, deux fois celle de la vapeur de :

« Carbone =	0,8320
« Celle de l'azote =	0,9691
« Dont la somme est.	1,8011

« La densité du cyanogène, calculée d'après les données de l'analyse précédente, serait donc de 1,8011 ; et comme par l'expérience j'ai trouvé 1,8064, on doit conclure de l'accord de ces deux nombres, que cette analyse est exacte, et qu'on peut négliger les petits écarts que j'ai signalés, et dont la véritable cause me paraît connue.

« En comparant l'analyse du cyanogène à celle de l'acide hydrocyanique, on verra qu'en ajoutant un volume d'hydrogène avec un volume de cyanogène, on obtient exactement deux volumes de vapeur hydrocyanique ; d'où il suit que la densité de cette dernière est égale à la moitié de la somme de celle du cyanogène et de l'hydrogène. Ce résultat est analogue à celui que nous offrent le chlore et l'iode ; car ils se combinent chacun à volume égal avec l'hydrogène pour produire deux volumes de gaz hydrochlorique et de gaz hydriodique.

« Maintenant il est aisé de s'assurer que l'action du potassium sur le cyanogène est d'accord avec celle qu'il exerce sur l'acide hydrocyanique. Nous venons de voir qu'il absorbe 50 parties du premier, et nous avons aussi reconnu qu'il décompose 100 parties du dernier, dont il sépare 50 parties d'hydrogène. Or, 100 parties de vapeur hydrocyanique moins 50 d'hydrogène, représentant exactement 50 parties de cyanogène, les deux résultats sont parfaitement d'accord, et les deux combinaisons qu'on obtient doivent être identiques ; ce qui est parfaitement confirmé par l'expérience.

« L'analyse du cyanogène me paraissant de la plus grande importance, je l'ai tentée encore par d'autres moyens. Ayant introduit au fond d'un tube de verre du cyanure de mercure, j'ai mis par dessus de l'oxide brun de cuivre, que j'ai porté ensuite à la température d'un rouge obscur. En chauffant alors successivement la partie du tube où était le cyanure, le cyanogène s'est dégagé peu à peu, et a passé sur l'oxyde qui l'a décomposé en totalité, en lui cédant son oxygène. En lavant le produit gazeux avec de la potasse, à diverses époques de l'opération, j'ai obtenu seulement de 0,19 à 0,30 d'azote ; au lieu de 0,33 qui auraient dû rester d'après mon analyse. Présumant qu'il s'était formé quelque combinai-

son nitreuse, j'ai recommencé la même expérience, en mettant sur l'oxyde une colonne de grosse limaille de cuivre que j'ai tenu à la même température que l'oxyde. Avec cette nouvelle disposition, les résultats ont été très réguliers; car la plus petite quantité d'azote que j'ai obtenue pendant tout le cours de l'expérience, s'est élevée à 32 7 sur 100 de mélange gazeux, et la plus grande à 34.4. Mais la moyenne de toutes les épreuves a été de :

« Azote.	33.6
« Gaz carbonique.	66.4

résultat qui montre avec la plus grande évidence, que le cyanogène contient deux volumes de vapeur de carbone, et un volume d'azote.

« Dans une autre expérience, au lieu de faire passer le cyanogène sur l'oxyde de cuivre, j'ai fait un mélange d'une partie de cyanure de mercure et de dix d'oxyde, et après l'avoir introduit dans un tube de verre, fermé à l'une de ses extrémités, j'ai mis par dessus de la limaille de cuivre, que j'ai commencé par porter au rouge obscur. En chauffant ensuite successivement le mélange, la décomposition s'en est opérée avec la plus grande facilité. Les épreuves du mélange gazeux qui s'est dégagé pendant le cours de l'opération, ont été un peu moins régulières que dans l'expérience précédente : leur moyenne est de

« Azote.	34.6 au lieu de 33.3
« Gaz carbonique.	65.4 au lieu de 66.6

« Dans une autre expérience, j'ai obtenu :

« Azote.	32.2
« Gaz carbonique.	67.8

et si on prend la moyenne de ces résultats, on aura :

Azote.	33.4
Gaz carbonique.	66.6

« J'ai porté mon attention sur l'eau qui aurait pu se former dans ces analyses; mais il ne s'en manifeste point en quantité appréciable; ce qui confirme de nouveau que ce qu'on désigne par le nom de prussiate de mercure est un cyanure de ce métal. Il paraît démontré par ces expériences, que dans ce dernier composé, le carbone est à l'azote dans la même proportion que dans le cyanogène. Cependant, s'il en est ainsi, pourquoi reste-t-il une matière charbonneuse lorsqu'on décompose le cyanure par la chaleur ? Cette difficulté m'a embarrassé pendant quelque temps ; mais je crois être parvenu à la résoudre. J'ai remarqué que, lorsque le cyanure de mercure était exposé à une chaleur trop élevée, le cyanogène était mêlé vers la fin de 7 à 8 centièmes d'azote ; il ne reste donc plus qu'à analyser la matière charbonneuse pour voir si elle contient de l'azote, et dans quelle proportion. Son poids, pour une quantité de cyanure, qui m'a donné 3 litres de gaz, est d'environ 0 gr. 25 : une portion de cette matière calcinée avec l'oxyde rouge de mercure, n'a laissé aucun résidu ; l'autre portion a été mêlée avec un grand excès d'oxyde de cuivre et chauffé dans un tube de verre. Comme je n'avais pas mis de cuivre sur le mélange, le gaz qui s'est dégagé avait une

odeur nitreuse, et il devenait sensiblement rutilant en y introduisant de l'air, quoique la portion du gaz nitreux ne s'élevât pas au-delà de 5 à 6 centièmes, 100 parties du mélange gazeux, lavées avec une dissolution de potasse, ont laissé un résidu de 32 parties, lequel conservait encore une légère odeur nitreuse; de sorte que la proportion d'azote doit être un peu plus faible. Mais si on ajoutait à cette quantité d'azote celle qui se dégage à la fin de la distillation du cyanure de mercure, son rapport à la quantité du gaz carbonique approcherait beaucoup de celui de 1 à 2, comme l'ont donné les autres analyses. Je regrette cependant de n'avoir pas déterminé plus exactement la proportion de ces divers produits.

« Maintenant que nous connaissons la nature du cyanogène, nous allons examiner comment il se comporte avec les bases alcalines.

« Lorsqu'on introduit une solution de potasse bien pure dans ce gaz, l'absorption en est rapide; si l'alcali n'est pas trop concentré et qu'on ne le sature pas entièrement, il se colorera à peine en jaune-citron. Si au contraire le cyanogène est en excès, on obtiendra une dissolution brune, et comme charbonnée. En versant la potasse combinée avec le cyanogène dans une dissolution de fer peu oxydée, et en y ajoutant un acide, on obtiendra du bleu de Prusse. Il semblerait, d'après ces phénomènes, que le cyanogène se décompose au moment où on le combine avec la potasse; mais cette conclusion serait prématurée. En effet, je vais démontrer que, lorsque ce corps se décompose au moyen d'une dissolution alcaline, il se produit constamment de l'acide carbonique, de l'acide hydrocyanique et de l'ammoniaque. Or, en versant de la baryte dans la dissolution du cyanogène dans la potasse, il ne se fait point de précipité; ce qui prouve qu'elle ne contient pas d'acide carbonique. En surchargeant cette dissolution de chaux vive, il ne se manifeste aucune trace d'ammoniaque. Si donc il ne se forme pas d'acide carbonique et d'ammoniaque, c'est une preuve évidente que l'eau n'a pas été décomposée, et qu'il n'a pu par conséquent se produire d'acide hydrocyanique. Mais comment se fait-il alors que la dissolution du cyanogène dans la potasse produise du bleu avec la dissolution de fer et un acide. Voici la solution de cette difficulté.

« Au moment où on verse un acide dans la dissolution du cyanogène avec la potasse, il se produit une vive effervescence de gaz carbonique, et il se manifeste en même temps une forte odeur d'acide hydrocyanique. Il se forme aussi de l'ammoniaque qui reste en combinaison avec l'acide employé, et on la rend très sensible à l'odorat, au moyen de la chaux vive. Or, comme on est obligé d'ajouter un acide pour obtenir du bleu de Prusse, sa formation ne présente aucune difficulté.

« La soude, la baryte et la strontiane se comportent comme la potasse, et l'on doit par conséquent admettre que le cyanogène forme avec les alcalis des combinaisons particulières qui se maintiennent, jusqu'à ce que quelque circonstance détermine la formation de nouveaux produits. Ces combinaisons sont de véritables sels que je crois analogues à ceux formés par les acides. En effet, le cyanogène a les caractères qui caractérisent ces derniers: il renferme deux éléments, l'azote et le carbone, dont le premier est éminemment acidifiant; il

rougit la teinture de tournesol et il neutralise les bases. D'un autre côté, cependant, il se comporte comme un corps simple dans sa combinaison avec l'hydrogène, et c'est ce double rôle de corps composé et de corps simple qui rend sa nomenclature si embarrassante.

« Quoi qu'il en soit, les combinaisons du cyanogène avec les alcalis, que je désignerai par le nom générique de cyanures, ne se divisent point dans l'eau comme les chlorures alcalins qui produisent des chlorates et des hydrochlorates; mais lorsqu'on ajoute un acide, il se produit: 1° de l'acide carbonique qui correspond à l'acide chlorique; 2° de l'ammoniaque et de l'acide hydrocyanique qui correspondent à l'acide hydrochlorique.

« Comme on peut obtenir des cyanures d'alcali incolores, il était nécessaire de rechercher dans quelle proportion l'acide carbonique, l'ammoniaque et l'acide hydrocyanique se forment, lorsqu'on décompose ces cyanures par un acide. Mais l'absorption de l'acide carbonique par le mélange de potasse et d'acide que l'on est obligé d'employer, rendant cette recherche un peu incertaine, j'ai éludé cette cause d'erreur de la manière suivante. J'ai fait deux petites mesures de verre, l'une pour l'alcali et l'autre pour l'acide ; de manière qu'en mêlant la mesure d'acide avec la mesure d'alcali, tout l'acide ne fût pas neutralisé. Après cette disposition, j'ai mis dans un tube gradué 149 parties de gaz carbonique que j'ai absorbées par une mesure de potasse ; puis j'ai introduit dans le tube une mesure d'acide hydrochlorique. Il s'est dégagé seulement 140 parties de gaz, et il en est resté par conséquent 9 en dissolution dans l'hydrochlorate acide de potasse.

« J'ai alors pris 147 parties de cyanogène ; je les ai absorbées par une mesure de potasse, et j'ai ajouté ensuite une mesure d'acide hydrochlorique. J'ai obtenu 141 parties de gaz carbonique ; mais comme je savais qu'il contenait un peu de vapeur hydrocyanique, je l'ai mis en contact avec l'oxyde rouge de mercure et les 141 parties ont été réduites à 137. Ce nombre diffère si peu de 138, que j'aurais dû obtenir, d'après la première expérience, qu'on peut admettre avec certitude que, lorsque le cyanure de potasse se décompose par le concours d'un acide, il se produit un volume de gaz carbonique justement égal à celui du cyanogène employé. Il reste donc à déterminer ce que devient l'autre volume de vapeur de carbone ; car le cyanogène en contient deux, et de plus un volume d'azote.

« Puisqu'il s'est produit aux dépens de l'oxygène de l'eau un volume de gaz carbonique qui représente un volume d'oxygène, il doit aussi s'être produit deux volumes d'hydrogène. Ainsi, en ne faisant plus attention à l'acide carbonique, il nous reste :

1 volume de vapeur de carbone ;
1 volume de gaz azote ;
2 volumes de gaz hydrogène ;

et il faut remplir cette condition, que ces trois éléments se combinent en totalité, de manière à ne produire que de l'acide hydrocyanique et de l'ammoniaque.

« Or, le volume de vapeur de carbone avec un demi-volume d'azote et un

demi-volume d'hydrogène, produit exactement un volume de vapeur hydrocyanique et le volume et demi d'hydrogène, plus le demi-volume d'azote qui restent produisent un volume de gaz ammoniacal ; car on se rappelle que ce dernier résulte de la combinaison de trois parties d'hydrogène et d'une d'azote condensées de moitié.

« En résumant, un volume donné de cyanogène, combiné d'abord avec un alcali, et traité ensuite par un acide, produit exactement :

Un volume de gaz carbonique ;

Un volume de vapeur hydrocyanique ;

Un volume de gaz ammoniacal.

« Il est assez remarquable de voir une expérience, en apparence très compliquée, donner un résultat aussi simple.

« Les oxydes métalliques ne paraissent pas propres à produire dans le cyanogène les mêmes changements que les alcalis. Ayant précipité du protosulfate de fer par la potasse, de manière qu'il ne restât pas d'alcali libre, j'ai absorbé le cyanogène par l'oxyde de fer mêlé nécessairement avec beaucoup d'eau, et j'ai ajouté ensuite de l'acide hydrochlorique ; mais je n'ai pas obtenu la moindre trace de bleu, quoique le même oxyde, auquel j'ai mêlé un peu de potasse avant d'ajouter l'acide, en ait produit abondamment.

« Je serais porté à croire, d'après ce résultat, que l'oxyde de fer ne se combine pas avec le cyanogène, d'autant plus que l'eau chargée de gaz ne produit jamais de bleu avec les dissolutions de fer, si on ne commence par y ajouter un alcali. Le peroxyde de manganèse, celui de mercure, et le deutoxyde de plomb absorbent le cyanogène, mais très lentement. Si l'on ajoute de l'eau, la combinaison est beaucoup plus rapide. Avec le peroxyde de mercure, on obtient un composé d'un blanc grisâtre un peu soluble dans l'eau. Je n'ai point suffisamment examiné ce qui se passe dans ces diverses circonstances.

« Le cyanogène décompose rapidement les carbonates à une chaleur obscure, et il se forme des cyanures d'oxyde. Lorsqu'on le fait passer sur du sulfate de baryte, il se combine avec lui sans dégager le soufre, et le rend très fusible et d'un brun-noir. En le mettant dans l'eau, on obtient une dissolution sans couleur, mais qui colore l'hydrochlorate de fer en brun-marron foncé. Ce qui ne se dissout pas contient beaucoup de sulfate, qui s'est sans doute formé pendant la préparation du sulfure de baryte.

« En dissolvant le cyanogène dans l'hydro-sulfate sulfuré de baryte, il en précipite le soufre, qui rentre ensuite en dissolution lorsqu'on sature la liqueur de cyanogène, et on obtient un liquide d'un brun-marron extrêmement foncé. Ce gaz ne décompose pas le sulfure d'argent, ni celui de potasse.

« Le cyanogène et le gaz hydro-sulfurique se combinent entre eux, mais lentement : on obtient une substance jaune, en aiguilles très fines entrelacées, qui se dissout dans l'eau, ne précipite pas le nitrate de plomb, ne produit pas de bleu, et qui est composée d'une partie en volume de cyanogène, et de 1,5 de gaz hydrosulfurique.

« Le gaz ammoniacal et le cyanogène commencent à agir l'un sur l'autre au moment où on les mêle ; mais il faut plusieurs heures pour que l'effet soit

complet. On aperçoit d'abord une vapeur blanche, épaisse, qui disparaît promptement : la diminution de volume est considérable, et les parois du tube de verre où on fait le mélange deviennent opaques en se couvrant d'une matière brune solide. En mettant 90 parties de cyanogène et 227 de gaz ammoniacal, elles se sont combinées à fort peu près dans le rapport de 1 à 1,5.

« Cette combinaison colore l'eau en orangé brun-foncé ; mais elle ne s'y dissout qu'en petite quantité ; la liqueur ne produit point de bleu avec les sels de fer. Je ne l'ai pas soumise à d'autres épreuves.

« En faisant connaître les propriétés de l'acide hydrocyanique, je n'ai point parlé de la manière dont la pile agit sur lui, parce que les produits qu'on obtient ne pouvaient pas alors être interprétés. En soumettant cet acide liquide à l'action d'une petite pile de vingt paires, il se dégage beaucoup de gaz hydrogène au fil négatif de platine, et il ne se manifeste rien au fil positif ; c'est parce qu'il se produit vers ce dernier fil, du cyanogène qui reste en dissolution dans l'acide ; c'est un moyen de tenter la combinaison des métaux avec le cyanogène, en les employant au pôle positif.

« Il est facile maintenant de déterminer quel est le produit que l'on obtient lorsque l'on calcine une matière animale avec la potasse caustique ou sous-carbonatée ; c'est un cyanure de potasse qui se forme, et en voici la preuve.

« J'ai prouvé qu'au moyen de la chaleur la potasse sépare l'hydrogène de l'acide hydrocyanique ; on ne peut donc supposer que cet acide se forme pendant que le mélange de la potasse avec les matières animales est exposé à une haute température. Je dis, de plus, que c'est un cyanure de potasse que l'on obtient, et non un cyanure de potassium ; car ce dernier, en se dissolvant dans l'eau, ne donne que de l'hydrocyanate de potasse, qui est décomposé par les acides, sans produire de l'ammoniaque et de l'acide carbonique, tandis que le cyanure de potasse se dissout dans l'eau sans éprouver de décomposition, et ne donne de l'ammoniaque, de l'acide carbonique et de la vapeur hydrocyanique, que lorsqu'on ajoute un acide. C'est là le véritable caractère qui distingue un cyanure métallique d'un cyanure d'oxyde. M. Berthollet remarque cependant dans sa *Statique chimique*, t. II, 268, que lorsqu'après avoir calciné la potasse avec une substance animale, on la jette dans l'eau, il s'en exhale à l'instant des vapeurs d'ammoniaque. Plusieurs autres chimistes partagent la même opinion, et, comme elle est contraire aux résultats que j'ai établis, il est bien important de faire connaître la cause de cette différence.

« J'ai calciné de la potasse avec une substance animale dans un creuset bien luté, et j'ai laissé refroidir entièrement le produit de la calcination. J'en ai alors dissous une partie dans l'eau, et je n'ai pu reconnaître la plus légère trace d'ammoniaque en mettant un excès de chaux dans la dissolution, qui d'ailleurs donnait beaucoup de bleu. J'ai échauffé l'autre portion à une chaleur fort éloignée du rouge, et en y versant un peu d'eau, il s'en est exhalé à l'instant des vapeurs blanches très abondantes de sous-carbonate d'ammoniaque. Il est donc hors de doute que la production de l'ammoniaque n'a lieu, dans l'expérience de M. Berthollet, que par le concours de l'eau, à une température élevée ; mais à une température ordinaire, il ne s'en forme pas la plus petite quantité : il faut abso-

lument le concours des acides, comme je l'ai déjà dit, et comme je m'en suis assuré de nouveau par la potasse calcinée avec les substances animales.

« Ainsi il se forme effectivement un cyanure de potasse lorsqu'on calcine l'alcali avec des matières animales, comme M. Berthollet et Carandau l'avaient avancé ; mais leur opinion était fondée sur deux faits inexacts, savoir la destruction du prussiate de potasse à une haute température, et la formation de l'ammoniaque au moment où on dissout le cyanure de potasse dans l'eau.

De la substance que l'on forme en traitant l'acide hydrocyanique par le chlore.

« M. Berthollet a découvert que, lorsque l'acide hydrocyanique est mêlé avec du chlore, il acquiert des propriétés nouvelles. Son odeur est très exaltée ; il ne forme plus du bleu avec les dissolutions de fer, mais un précipité vert, qui devient bleu par le mélange de l'acide sulfureux. L'acide hydrocyanique, ainsi altéré, avait reçu le nom d'acide prussique oxygéné, parce qu'on supposait qu'il avait acquis de l'oxygène. Les recherches précédentes m'ayant conduit à m'occuper de sa nature, je me suis livré à quelques essais, et je suis parvenu à reconnaître qu'il est un composé, à volume égal, de chlore et de cyanogène.

« Pour préparer ce composé, que je propose de désigner par le nom d'acide *chlorocyanique*, je fais passer un courant de chlore dans une dissolution d'acide hydrocyanique, jusqu'à ce qu'elle décolore l'indigo dissous dans l'acide sulfurique, et je la prive de l'excès de chlore qu'elle contient en l'agitant avec du mercure. En la distillant ensuite à une chaleur modérée, il s'en dégage un fluide élastique qui jouit des propriétés attribuées à l'acide prussique oxygéné. Cependant ce n'est point de l'acide chlorocyanique pur ; car ce dernier n'est pas un gaz permanent, et il ne peut exister seul sous la pression de l'atmosphère, à la température de 15 à 20 degrés : c'est un mélange d'acide carbonique et d'acide chlorocyanique dans des proportions variables, qu'il est même très difficile de déterminer avec précision. Voici comment je m'en suis assuré.

« Lorsqu'on a sursaturé de chlore l'acide hydrocyanique, et qu'on a enlevé l'excès du premier, au moyen du mercure, le liquide contient de l'acide chlorocyanique et de l'acide hydrochlorique. En le saturant de baryte, il ne se fait pas de précipité, et en y ajoutant un excès de chaux vive, il ne dégage pas d'ammoniaque. Cette dernière épreuve faite au contraire après la distillation, donne beaucoup d'alcali volatil, et le fluide élastique qu'on a obtenu précipite avec la dissolution de baryte.

« Convaincu par ces expériences que la chaleur décompose l'acide chlorocyanique, j'ai essayé de le dégager de sa dissolution par un autre moyen. Ayant mis du mercure dans un flacon de verre, jusqu'aux trois quarts de sa capacité, j'ai achevé de le remplir avec la dissolution concentrée d'acide chlorocyanique et d'acide hydrochlorique, et je l'ai renversé sur un bain de mercure. En faisant le vide sur ce bain, le mercure n'a pas tardé à se déprimer dans le flacon, à cause du fluide élastique qui s'est dégagé. Bientôt le liquide lui-même en a été entièrement expulsé, et il est venu surnager le mercure à l'extérieur. En rétablissant la pression atmosphérique, le liquide n'a pu rentrer dans le flacon, mais seule-

ment le mercure, et tout le fluide élastique s'est condensé à l'exception d'une petite bulle. Il me paraît donc que l'acide chlorocyanique n'est point un fluide élastique permanent, et que, pour l'obtenir à l'état gazeux, sous la pression et à la température ordinaires de l'atmosphère, il faut qu'il soit mêlé avec une autre substance gazeuse. Dans une expérience, il était mêlé avec l'acide carbonique. Il eût été sans doute plus avantageux que ce dernier eût été remplacé par un gaz insoluble ; mais après avoir terminé mon analyse sur le mélange de l'acide chlorocyanique avec l'acide carbonique. je n'ai pas cru qu'elle pût acquérir plus de certitude en la recommençant sur un autre mélange. Voici maintenant les propriétés de l'acide chlorocyanique.

« Il est incolore ; son odeur est si vive, qu'à une très petite dose il irrite la membrane pituitaire, et détermine le larmoiement; il rougit le tournesol, n'est point inflammable et ne détonne point lorsqu'on le mêle avec une portion double d'oxygène ou avec l'hydrogène. Sa densité déterminée par le calcul est de 2,111. Sa dissolution aqueuse ne trouble point le nitrate d'argent, ni l'eau de baryte; les alcalis l'absorbent rapidement, mais il en faut un excès pour faire disparaître complètement son odeur. En ajoutant alors un acide, il se produit une vive effervescence d'acide carbonique, et l'odeur de l'acide chlorocyanique ne se manifeste plus. Si l'on ajoute un excès de chaux à la dissolution acide. il s'en dégage de l'ammoniaque en abondance. Cette décomposition de l'acide chlorocyanique en acide carbonique et en ammoniaque a été observée par M. Berthollet ; mais, suivant ce savant chimiste, elle a lieu au moment où on le mêle avec un alcali, tandis que je n'ai pu reconnaître la présence de l'acide carbonique et de l'ammoniaque qu'au moment où on ajoute un acide. On peut se convaincre aisément que la dissolution aqueuse de l'acide chlorocyanique ne précipite pas la baryte avant d'être distillée, et que la chaux n'en dégage point d'ammoniaque. On peut encore s'assurer que sa dissolution dans la potasse n'exhale point d'ammoniaque ; or, comme la formation de cet alcali et celle de l'acide carbonique sont nécessairement simultanées, il faut aussi qu'il ne se forme pas d'acide carbonique au moment où l'on ajoute l'alcali à l'acide chlorocyanique. Cependant, si les éléments de ce dernier ne se séparent pas au moment où on ajoute un alcali, ils éprouvent déjà une modification telle qu'on ne peut plus obtenir un précipité vert avec les dissolutions de fer au minimum. Je me suis en effet assuré, par des essais répétés, que, pour obtenir du vert, il faut commencer par mêler l'acide chlorocyanique avec la dissolution de fer, on ajoute ensuite un peu de potasse, et enfin un peu d'acide. Si, au contraire, on mettait l'alcali avant la dissolution de fer, on n'obtiendrait point de vert.

« J'ai déjà dit que l'on n'obtenait pas de précipité en versant du nitrate d'argent dans la dissolution aqueuse d'acide chlorocyanique ; si l'on fait la même épreuve après avoir ajouté à cette dernière de la potasse, il se précipitera aussitôt du chlorure d'argent en quantité considérable. Ainsi l'acide chlorocyanique contient évidemment du chlore, et comme, d'après les expériences de M. Berthollet, il renferme aussi de l'azote et du carbone, on doit admettre ces trois corps au nombre de ses éléments ; mais dans quelle proportion sont-ils combinés, et n'en renferme-t-il pas d'autres ?

« Son analyse par l'oxygène ne m'a pas donné des résultats aussi satisfaisants qu'on pourrait le désirer. Son inflammation avec l'oxygène n'a lieu qu'en ajoutant un peu d'hydrogène; elle est très vive, d'un blanc bleuâtre et accompagnée d'une vapeur blanche extrêmement épaisse, dont l'odeur a quelque chose de nitreux, et dont la saveur est mercurielle. Le mercure adhère aux parois de l'eudiomètre, comme lorsqu'on l'agite avec du chlore. D'après les résultats de plusieurs expériences j'ai trouvé :

« 1° Qu'un volume quelconque d'acide hydrocyanique, mêlé à une plus ou moins grande quantité d'acide carbonique, produit par sa combustion un pareil volume de ce dernier gaz; par conséquent, on doit admettre qu'un volume quelconque d'acide chlorocyanique pur produit un volume égal d'acide carbonique;

« 2° Que l'oxygène employé se retrouve entier, à deux ou trois centièmes près, dans l'acide carbonique et dans l'eau qui se forment; ce qui prouve que l'acide chlorocyanique ne renferme point d'hydrogène;

« 3° Que le volume de l'azote qu'on obtient est à peu près égal à la moitié de l'acide chlorocyanique employé, et que la différence est assez petite pour qu'il soit permis de conclure que ce corps renferme :

« 1 volume de vapeur de carbone;

« 1/2 volume d'azote.

« Comme nous savons que l'acide chlorocyanique contient en outre du chlore, il s'agit de déterminer quelle en est la proportion. Il n'est pas facile de résoudre directement cette question; c'est par une considération particulière que j'y parviens.

« Lorsqu'on traite l'acide chlorocyanique par la potasse, puis par l'acide hydrochlorique, on obtient un volume de gaz carbonique égal à celui de l'acide chlorocyanique employé. Ce résultat est évidemment indépendant de la quantité de gaz carbonique mêlé primitivement avec l'acide chlorocyanique; et comme l'analyse dans l'eudiomètre nous a appris que ce dernier ne produit dans sa combustion qu'un volume égal de gaz carbonique, il faut qu'il ne se produise point d'acide hydrocyanique lorsque l'acide chlorocyanique est décomposé par l'action successive d'un alcali et d'un acide; c'est aussi ce qui est confirmé par l'expérience, et M. Berthollet l'a reconnu depuis longtemps. Enfin, le chlore, en se séparant de l'azote et du carbone, produit, en se combinant, avec l'alcali, ou un hydrochlorate ou un chlorure métallique; ce qui est absolument indifférent, mais je supposerai ici que c'est un hydrochlorate. Si donc on n'obtient que de l'acide carbonique, de l'ammoniaque et de l'acide hydrochlorique, je dis que l'acide chlorocyanique contient la moitié de son volume de chlore. En effet, puisqu'en décomposant l'eau par l'action successive d'un alcali et d'un acide, il produit un volume d'acide carbonique, il se dégagerait deux volumes d'hydrogène. Nous venons de voir qu'il contient $^1/_2$ volume d'azote, qui, en se changeant en ammoniaque, prend $^3/_2$ volumes d'hydrogène; il restera donc $^1/_2$ volume de ce dernier, qui exige, pour former l'acide hydrochlorique, un égal volume de chlore. L'acide chlorocyanique est donc composé de :

« 1 volume de vapeur de carbone;

« 1/2 volume d'azote :
« 1/2 volume de chlore ;

et en se décomposant par l'action successive d'un alcali et d'un acide, il produit :

« 1 volume de gaz hydrochlorique ;
« 1 volume de gaz carbonique :
« 1 volume de gaz ammoniacal.

« Il reste à savoir encore quelle est la condensation qu'éprouvent ces trois éléments en se combinant, et je vais faire voir, par un autre mode d'analyse, qu'elle est de la moitié de la somme de leur volume.

« En chauffant l'acide chlorocyanique avec l'antimoine dans une petite cloche de verre, au moyen de la lampe à esprit de vin, le gaz diminue peu à peu de volume ; il se produit en même temps des vapeurs de chlorure d'antimoine qui cristallisent en se condensant. Lorsque l'action est terminée, le gaz restant est, comme il l'était avant, entièrement absorbable par les alcalis ; son odeur et ses propriétés sont celles du cyanogène. L'acide chlorocyanique que j'ai employé a diminué de 0,344 par l'action de l'antimoine ; il contenait de l'acide carbonique, comme je l'ai déjà dit, de sorte que la diminution eût été plus considérable s'il eût été pur, et se serait sans doute élevée à la moitié de son volume. En admettant cette supposition, il est facile de connaître la quantité réelle d'acide chlorocyanique mélangée avec le gaz carbonique ; elle serait alors évidemment double de la diminution observée, c'est-à-dire de 0,688, et celle du gaz carbonique, de 0,312. Or, en calculant, d'après ce résultat la quantité de l'acide chlorocyanique dans son analyse, par le moyen de l'oxygène, et celle du cyanogène dans l'analyse du résidu obtenu en traitant l'acide chlorocyanique par l'antimoine, on trouve une quantité d'azote égale à celle que donne l'expérience ; par conséquent, la supposition que cet acide se réduit de moitié lorsqu'on lui enlève son chlore est fondée. Nous admettons donc qu'il est composé de :

« 1 volume de vapeur de carbone ;
« 1/2 volume d'azote :
« 1/2 volume de chlore ;

et que la condensation qu'éprouvent ces trois éléments est de la moitié de leur volume total ; ou autrement, qu'un volume de chlore et un volume de cyanogène produisent, en se combinant, deux volumes d'acide chlorocyanique. Ce résultat est le même que pour l'acide hydrocyanique, qui résulte aussi de la combinaison à volume égal de l'hydrogène avec le cyanogène, sans qu'il y ait condensation ; de sorte que le chlore, dans l'acide chlorocyanique, remplace l'hydrogène dans l'acide hydrocyanique. Il est bien remarquable que deux corps, dont les propriétés sont si différentes, jouent cependant le même rôle en se combinant avec le cyanogène.

« Puisqu'un volume de chlore et un volume de cyanogène produisent deux volumes d'acide chlorocyanique, la densité de ce dernier doit être égale à la moitié de la somme de celles des deux premiers :

« Densité du chlore. 2,421.
« — du cyanogène. 1,801.

dont la demi-somme est 2,111, comme je l'ai déjà indiqué.

« L'acide chlorocyanique présente avec le potassium à peu près les mêmes phénomènes que le cyanogène ; l'inflammation est également lente, et le gaz diminue aussi de volume. En employant une mesure de potassium qui dégagerait de l'eau 50 parties d'hydrogène, la diminution de volume est d'environ 50 parties, et le résidu gazeux, lavé avec la potasse, donne de 10 à 12 parties de gaz oxyde de carbone. La matière solide et d'un jaune sale, en laquelle le potassium s'est converti, donne avec l'eau une dissolution alcaline qui précipite le nitrate d'argent, après avoir été neutralisée par l'acide nitrique, et qui donne du bleu avec les dissolutions de fer. La présence de l'acide carbonique dans l'acide chlorocyanique portant de l'incertitude dans les résultats, je n'ai pas donné plus d'attention à cette expérience.

« Je n'ai pas fait un plus grand nombre d'essais sur l'acide chlorocyanique : j'ai seulement cherché à l'obtenir par d'autres moyens ; mais celui que j'ai indiqué me paraît encore préférable.

» En mettant dans le chlore de l'acide hydrocyanique ne contenant que peu d'eau, il se produit à l'instant une grande quantité de gaz hydrochlorique et de l'acide chlorocyanique qui se dépose en partie sur les parois du flacon sous la forme de petites gouttes huileuses. Si l'on fait un mélange de vapeur hydrocyanique et d'air, et qu'on y ajoute du chlore, il ne se fera aucun changement dans l'obscurité, pourvu que les gaz ne contiennent point d'humidité ; mais si on expose leur mélange à la lumière solaire, il se produira promptement, sans détonation, une vapeur épaisse, qui se condensera en partie sur les parois du vase, comme dans l'expérience précédente. Quand on aura agité le mélange gazeux avec du mercure, les gouttes huileuses auront disparu, et le résidu gazeux, contenant évidemment de l'acide chlorocyanique, conservera cependant une odeur particulière de chlore, quoique ne détruisant pas la couleur du tournesol.

« J'ai aussi conservé à l'ombre, pendant plusieurs jours, du chlore avec du cyanure de mercure bien desséché, mais il ne s'est manifesté entre eux aucune action : à la lumière solaire, au contraire, la couleur du chlore a disparu complètement en 12 heures de temps, et le cyanure de mercure adhérait aux parois du flacon, comme s'il eût été humide. En ouvrant le flacon sous le mercure, le métal a rempli environ la moitié de sa capacité, et le gaz restant, qui était un mélange d'air et d'acide chlorocyanique, avait néanmoins une odeur marquée de chlore, quoique ne décolorant pas le tournesol. Ayant achevé de remplir le flacon de mercure, j'y ai ensuite introduit un volume déterminé d'air, et en le mesurant de nouveau, j'ai trouvé qu'il avait augmenté de 9 centièmes. Mais si ces diverses expériences prouvent que l'acide chlorocyanique n'est point un fluide élastique permanent, elles ne nous offrent aucun moyen commode pour l'obtenir. Enfin j'ai encore tenté de le produire avec un mélange à volume égal de chlore et de cyanogène ; comme après plusieurs jours d'exposition à une faible clarté, il ne s'était manifesté aucun changement, j'ai exposé le mélange à la lumière solaire. Il s'est encore produit une vapeur blanche, et j'ai aperçu un grand nombre de gouttelettes huileuses ; cependant, après avoir agité les gaz avec du mercure, il n'est resté que du cyanogène. Ne semblerait-il pas qu'il se produit, dans ces cir-

constances, une substance particulière qui se détruit en l'agitant avec le mercure ?

Des combinaisons de l'acide hydrocyanique.

« L'acide hydrocyanique forme, comme on sait, avec les bases, des combinaisons simples et des combinaisons triples, dont les propriétés sont encore très difficiles à expliquer : je commencerai par les premières.

« On ne peut nier l'existence des hydrocyanates, car on a vu précédemment qu'en faisant passer de la liqueur hydrocyanique sur la baryte ou sur la potasse à une température d'un rouge obscur, il se dégageait de l'hydrogène ; ce qui prouve évidemment que la réduction de l'alcali n'a pas lieu. Or, si elle n'a pas lieu à une température élevée, elle ne se fera pas, à plus forte raison, à une température ordinaire, et de plus, l'acide se réunira à l'alcali, sans qu'il y ait dégagement d'hydrogène. Les hydrocyanates ont pour caractère d'être alcalins, lors même que l'on aurait employé, pour les former, un grand excès d'acide ; ils sont décomposés par les acides les plus faibles, et sous plusieurs rapports, ils ont beaucoup d'analogie avec les hydrosulfates. Lorsqu'ils sont privés d'eau, ils supportent une haute température, sans cesser de produire du bleu avec les dissolutions de fer, ou, pour mieux dire, ils se changent en cyanure ; mais s'ils ont le contact de l'air ou de l'eau, ils finissent par se décomposer entièrement et se changer en carbonates. Pour concevoir l'alcalinité constante des hydrocyanates, il faut se rappeler que le potassium dégage de la vapeur hydrocyanique un volume de gaz égal à celui qu'il dégagerait de l'eau, et que le cyanure que l'on obtient donne avec l'eau une dissolution alcaline. On voit, en effet, que la potasse qui se forme ou qui pourrait se former au moyen de l'oxygène de l'eau, doit exercer une affinité très forte sur la portion d'acide qui contient assez d'hydrogène pour saturer son oxygène ; mais que l'action de l'alcali sur la portion d'acide, dont l'hydrogène ne pourrait pas être saturé par son oxygène, doit être nécessairement beaucoup plus faible que la première. Le chlorure de potassium donne, avec l'eau une dissolution neutre, parce que la quantité de chlore qu'il renferme peut absorber tout l'hydrogène correspondant à l'oxygène que prend le potassium ; au lieu qu'avec le cyanure, et même le sulfure de potassium, la quantité d'oxygène que prend le métal est plus petite que celle qui correspond à tout l'hydrogène de la quantité d'acide hydrocyanique ou hydrosulfurique, que l'oxyde pourrait réellement neutraliser. Je crois que ce phénomène d'alcalinité est général.

« Parmi les hydrocyanates simples, celui d'ammoniaque est très remarquable : il cristallise en cubes, en petits prismes entrelacés ou en feuilles de fougère. Sa volatilité est telle qu'à la température de 22° la tension de sa vapeur est d'environ 45 centimètres ; de sorte qu'à 36° elle ferait équilibre à la pression de l'atmosphère. Malheureusement ce sel se décompose et se charbonne avec une extrême facilité ; sa grande volatilité m'a empêché de déterminer le rapport de ses éléments.

« Si l'existence des hydrocyanates est incontestable, celle des cyanures ne l'est pas moins. J'ai fait voir que l'oxyde de mercure était réduit par la vapeur hydrocyanique ; qu'il se formait de l'eau, et par conséquent un cyanure. Le composé qu'on avait désigné par le nom de prussiate d'argent est aussi un véritable cyanure. A une douce chaleur, il laisse dégager du cyanogène, et il se fond en un liquide rouge-brun, qui devient solide, et prend une couleur grisâtre en se refroidissant. Cette dernière combinaison résiste à une température élevée ; mais si elle a le contact de l'air, il ne reste que de l'argent : je la considère comme un sous-cyanure. Je donne pour caractère aux cyanures secs, au moins à ceux dont l'existence est bien constatée, de laisser dégager du cyanogène quand ils sont exposés à l'action de la chaleur. Je regarde comme très probable que le précipité blanc, qu'on obtient en mêlant une dissolution d'or avec l'hydrocyanate de potasse, est un cyanure métallique. En fondant de l'hydrocyanate de potasse et de fer dans un creuset de platine, et en le tenant exposé pendant quelque temps à une chaleur rouge, j'ai obtenu une masse brune, qui, en se dissolvant dans l'eau, a laissé précipiter en abondance une poudre grise, qui ne se dissout que dans l'eau régale, et qui, à la température de deux à trois cents degrés, s'embrase à l'air comme du pyrophore : elle contient beaucoup de platine, et sans doute c'est un sous-cyanure de ce métal. La dissolution aqueuse surnageant cette poudre m'a donné, par l'évaporation, d'abord, de l'hydrocyanate ordinaire de potasse, et ensuite une grande quantité de cristaux prismatiques, aciculaires et parfaitement incolores.

« M. Porrett a analysé le cyanure de mercure, qu'il considérait, avec tous les chimistes, comme une combinaison de l'oxyde rouge de mercure avec l'acide prussique ordinaire, et il a obtenu pour ce résultat :

« Acide prussique ordinaire (acide hydrocyanique). . .	13,2
« Oxyde rouge de mercure	86,8
	100,0

« En corrigeant l'analyse de cette combinaison d'après la considération que le mercure y est à l'état métallique, et que 125,5 parties absorbent 10 d'oxygène pour former l'oxyde rouge, on trouve :

« Mercure	79,9
« Cyanogène.	20,1

« En calculant cette proportion d'après le nombre qui exprime la capacité de cyanogène, et que j'ai déjà donné, on a :

« Mercure.	79,91
« Cyanogène.	20,09

résultat qui est parfaitement d'accord avec celui de M. Porrett. Je ne rapporterai pas les proportions des autres cyanures et des hydrocyanates, parce que les capacités de saturation que j'ai données pour le cyanogène et pour l'acide hydrocyanique suffisent pour les obtenir toutes.

« En général, il n'est point douteux qu'on peut former des cyanures avec les métaux peu oxydables; mais en est-il de même pour les métaux qui ont une

forte affinité pour l'oxygène ? Quelle est particulièrement la nature du bleu de Prusse ?

« Je pense, avec M. Proust, qu'il ne renferme point d'alcali, et que c'est par conséquent une combinaison simple ; car, après en avoir préparé sans alun, et l'avoir bien lavé, le résidu de sa calcination n'a cédé à l'eau que des traces d'alcali : c'est donc un cyanure ou un hydrocyanate de fer. La question, ainsi réduite, n'est pas encore facile à résoudre, et je ne puis qu'exposer les motifs qui sont en faveur de chacune des deux opinions qu'on peut se former.

« En distillant le bleu de Prusse après l'avoir fortement desséché, et en éprouvant à toutes les époques de la distillation les fluides élastiques qui se dégagent, on y reconnaît constamment la présence de l'acide carbonique et de l'acide hydrocyanique, mais jamais celle du cyanogène. Or, si on obtient constamment de l'acide carbonique, de l'acide hydrocyanique, et même de l'ammoniaque, il faut que le bleu de Prusse contienne de l'oxygène et de l'hydrogène, et alors il est naturel de supposer que c'est réellement de l'hydrocyanate de fer. Cependant, si on se rappelle que le cyanure de mercure ne donne, par la chaleur, que du cyanogène quand il est sec, et qu'il fournit exactement les mêmes produits que le bleu de Prusse quand il est humecté, on peut aussi supposer que ce dernier est un cyanure de fer, mais qu'il retient de l'eau, d'après les belles recherches de M. Proust, sur les combinaisons de l'eau, comme un cyanure hydraté. Cette supposition acquiert de la probabilité, lorsqu'on fait attention que le bleu de Prusse est très volumineux au moment de sa formation ; qu'en se desséchant il se comporte exactement comme l'alumine, et que, comme elle, il retient l'eau avec opiniâtreté. De plus, si le bleu de Prusse est un hydrocyanate, ne serait-il pas très extraordinaire que l'acide hydrocyanique cédât aux acides les plus faibles, les alcalis, qui sont bien plus énergiques que l'oxyde de fer, tandis qu'il ne céderait point cet oxyde aux acides les plus puissants ? On conçoit beaucoup mieux pourquoi les cyanures sont difficilement décomposés par les acides ; c'est ainsi que le cyanure de mercure est décomposé par les hydracides, mais ne l'est point par les acides formés par l'oxygène, quand ils sont étendus d'eau, parce que le mercure est peu oxydable ; c'est encore ainsi que le cinabre et le carbure de fer ne sont point attaqués par l'acide sulfurique mêlé avec l'eau.

« D'ailleurs, la même théorie explique beaucoup mieux pourquoi le bleu de Prusse est décomposé par l'oxyde rouge de mercure ; car, en considérant le premier comme un cyanure, sa décomposition par le second est le résultat de la grande affinité du fer pour l'oxygène ; tandis qu'en le considérant comme un hydrocyanate, il faudrait que l'oxyde de mercure enlevât un acide à l'oxyde de fer ; ce qui est contre toute analogie.

« En admettant que le bleu de Prusse est un cyanure de fer, il faudrait expliquer la différence qu'il y a entre le précipité blanc obtenu par l'acide hydrocyanique et les sels de fer au minimum, et le précipité bleu, que donnent les sels au maximum ; ce qui revient à expliquer le passage du précipité blanc au précipité bleu, par le concours de l'oxygène. J'avoue que je n'ai pas fait assez d'expériences pour donner une explication satisfaisante : mais les changements de

couleur dont je viens de parler ne me paraissent pas incompatibles avec la supposition que les précipités de fer sont des cyanures.

« Ces précipités pourraient bien, suivant l'opinion de M. Berthollet, ne différer en partie que par leurs proportions, de même que les deux chlorures de mercure ; mais je regarderai comme plus probable que le précipité blanc est une combinaison de sous-cyanure de fer et d'acide hydrocyanique, analogue à celle du sulfure de potassium et de l'acide hydrosulfurique dont j'ai parlé plus haut. Lorsqu'on enlèverait l'hydrogène de l'acide hydrocyanique par l'oxygène ou le chlore, on aurait un cyanure de fer renfermant la somme des deux quantités de cyanogène qui se trouvaient, l'une dans le cyanure, l'autre dans l'acide. Dans ce cas, le précipité vert formé par l'acide chlorocyanique et les dissolutions de fer au minimum serait une combinaison de sous-cyanure de fer et d'acide chlorocyanique.

« Quant au résidu ochreux que laisse le bleu de prusse, quand on le fait digérer avec une dissolution alcaline, et que M. Berthollet a considéré comme un sous-prussiate de fer, ce serait une combinaison d'oxyde de fer et de bleu de Prusse.

« J'ai encore obtenu un précipité vert sans la présence du chlore, et à ce qu'il me paraît, par le concours seul de l'oxygène. Ayant laissé du cyanogène avec de l'eau sur du deutoxide de plomb et sur du peroxide de manganèse, il a été absorbé peu à peu en totalité, et l'eau elle-même est devenue inodore. Après l'avoir filtrée, elle était d'un jaune-citrin, et sensiblement neutre. La chaux en a dégagé de l'ammoniaque en abondance ; mais l'acide hydrochlorique n'y a pas manifesté la présence de l'acide hydrocyanique, ni celle de l'acide carbonique, et la baryte n'y a point produit de précipité. C'est ce liquide qui a donné un précipité vert avec le sulfate de fer au minimum. Il est bien évident que ce vert est différent de celui que forme l'acide chlorocyanique, et ce qui le caractérise, c'est qu'il ne devient pas bleu, au moyen de l'acide sulfureux. Il est sans doute identique avec celui en lequel se change le bleu de Prusse, par une longue exposition à l'air.

« Puisqu'il se forme de l'ammoniaque pendant que le cyanogène agit sur le minium humide, il faut que l'eau soit décomposée ; mais dans ce cas, que devient son oxygène ? quelle est la nature de l'acide qui sature l'alcali ? se serait-il formé de l'acide cyanique ? cela ne paraît pas impossible, et je compte m'en assurer, en opérant plus en grand que je ne l'ai fait. En évaporant la dissolution ammoniacale dont j'ai parlé, j'ai obtenu un résidu déliquescent, qui m'a donné, par la distillation, du carbonate d'ammoniaque.

« Les combinaisons triples de l'acide hydrocyanique avec les bases, présentent des difficultés qui ne sont pas moins grandes que celles qui offrent ses combinaisons binaires. M. Porrett, pour expliquer leur permanence, admet l'existence d'un acide hydrocyanique particulier, dont l'oxyde de fer serait un des éléments, et qui aurait des propriétés neutralisantes très prononcées. Il cite, à l'appui de son opinion, une expérience très curieuse. En faisant plonger les deux fils de la pile voltaïque dans la dissolution de l'hydrocyanate de potasse et de fer, l'alcali seul s'est manifesté au pôle négatif ; l'acide hydrocyanique et l'oxyde

de fer se sont montrés au pôle positif. Je ne conteste point le résultat de cette expérience que je n'ai pas répétée ; mais suffirait-elle pour faire admettre l'opinion de M. Porrett, et n'est-il pas possible d'expliquer autrement, d'une manière satisfaisante, la permanence des hydrocyanates simples ?

« L'acide hydrocyanique est dégagé de sa combinaison avec la potasse, par l'acide carbonique, et lorsqu'à cette combinaison on ajoute de l'oxyde de fer, il faut le concours d'acides plus puissants pour le séparer. C'est une vérité reconnue de tout le monde, mais il faut remarquer que les hydrocyanates triples sont analogues aux sels triples ordinaires, dont la formation suppose une affinité réciproque entre les sels qui leur servent d'éléments. L'alumine en offre un exemple remarquable, car sa combinaison avec l'acide sulfurique est moins neutre et moins stable, que celle qu'elle forme avec cet acide et la potasse. Le fer, dira-t-on, n'est précipité de l'hydrocyanate triple de potasse, ni par les alcalis, ni même par les hydrosulfates qui le précipitent de toutes ses autres combinaisons, Mais la magnésie est bien précipitée par la potasse ou l'ammoniaque de ses combinaisons simples, et elle l'est plus, ainsi qu'une foule d'autres corps, lorsqu'elle est à l'état de sel triple. Admettra-t-on cependant que, combiné avec les acides, elle augmente leur propriété acidifiante, quand on sait, d'ailleurs, que la neutralité des sels neutres ne change pas la combinaison ?

« Nous avons vu que l'hydrocyanate de potasse est alcalin, et nous avons cherché à en assigner la cause. Cette alcalinité même annonce une tendance à former des combinaisons triples, lorsque ce sel sera en contact avec des combinaisons opposées, ayant déjà avec lui un élément commun. C'est ainsi que les hydrosulfates dissolvent un grand nombre de sulfures ; et si ces combinaisons étaient mieux étudiées, on trouverait sans doute qu'elles ont de grands rapports avec les hydrocyanates triples. . . . . .

. . . . . .

« Pendant l'impression de ce Mémoire, j'ai fait quelques essais sur l'hydrocyanate triple de potasse et d'argent, que je vais communiquer, parce que je les crois propres à jeter du jour sur les hydrocyanates triples.

« J'ai préparé de l'hydrocyanate de potasse avec un excès d'acide, et en l'évaporant jusqu'à siccité je l'ai ramené à un terme constant de saturation, qui est le même que celui que l'on obtient en dissolvant le cyanure de potassium dans l'eau. Après l'avoir délayé dans une certaine quantité de ce liquide, je l'ai divisé en deux parties, et j'ai ajouté à l'une d'elles du cyanure d'argent récemment préparé et bien lavé ; la dissolution s'en est opérée rapidement ; mais l'alcalinité est restée sensiblement la même que celle de l'autre portion que j'avais conservée pour terme de comparaison. J'ai alors ajouté de l'acide hydrocyanique ; il s'est dissous une nouvelle quantité de cyanure d'argent, et la combinaison est devenue parfaitement neutre. Par l'évaporation, j'ai obtenu des lames hexagonales groupées confusément, qui sont très solubles dans l'eau ; leur dissolution précipite en blanc les sels de fer et de cuivre. L'hydrochlorate d'ammoniaque ne les trouble point ; l'acide hydrochlorique en dégage de l'acide hydrocyanique, et il se précipite du chlorure d'argent. L'acide hydrosulfurique y produit un changement analogue.

« Cette combinaison est évidemment de l'hydrocyanate triple de potasse et d'argent, et sa formation doit être entièrement analogue à celle des autres hydrocyanates triples.

« Or, on vient de voir que le cyanure d'argent, en se combinant avec l'hydrocyanate de potasse, ne diminuait point son alcalinité ; mais qu'à la faveur de la combinaison triple qui se forme, la potasse peut se saturer complètement d'acide hydrocyanique, tout comme on voit le gaz ammoniacal et le gaz carbonique former un sel neutre au moyen de l'eau, qui n'a cependant pas de propriétés saturantes, tandis que, sans la présence de ce liquide, ils ne produisent jamais qu'un sel alcalin ; tout comme on voit, enfin, un grand nombre d'oxydes former des combinaisons triples plus neutres et plus stables que leurs combinaisons binaires. Ainsi, la comparaison que j'avais faite des hydrocyanates triples avec les sels triples ordinaires me paraît parfaitement juste.

« Comme on ne peut douter que l'hydrocyanate de potasse et d'argent ne soit une combinaison de cyanure d'argent et d'hydrocyanate neutre de potasse, je pense que l'hydrocyanate de potasse et de fer est aussi une combinaison d'hydrocyanate neutre de potasse, et du sous-cyanure de fer que je crois combiné avec l'acide hydrocyanique dans le précipité blanc. On peut l'obtenir parfaitement neutre, et alors elle ne décompose point l'alun ; mais l'hydrocyanate de potasse, qui est constamment alcalin, y produit un précipité léger et floconneux qui est sans doute de l'alumine. C'est à ce même excès d'alcali qu'il faut attribuer la couleur ochreuse des précipités que forme l'hydrocyanate de potasse dans les sels de fer au maximum : ce sont des combinaisons de cyanure de fer, ou, pour ne pas trop m'avancer, de bleu de Prusse et d'oxyde de fer. En se servant d'un hydrocyanate parfaitement neutre, on n'obtient plus alors que des précipités bleus. Néanmoins, ils ont encore cette couleur, lors même que l'on emploie un hydrocyanate un peu alcalin, parce que les dissolutions de fer étant toujours acides, saturent l'excès d'alcali. Ainsi, le fait remarquable qui doit fixer l'attention des chimistes, et qui me paraît renverser la théorie que M. Porrett a embrassée après plusieurs autres chimistes, c'est que l'hydrocyanate de potasse ne peut devenir neutre qu'à la faveur de sa combinaison avec des cyanures.

« L'affinité du cyanure de fer pour l'hydrocyanate de potasse est au moins aussi grande que celle du cyanure d'argent, car, en faisant bouillir ce dernier avec une dissolution d'hydrocyanate de potasse et de fer, il ne m'a paru en être résulté aucun changement. »

Nous avons tenu à donner les principaux passages de l'important mémoire de Gay-Lussac, qui paraît aujourd'hui un peu vieilli, parce qu'il montre bien les idées que cet illustre chimiste s'était formé sur le cyanogène et ses combinaisons, dès qu'il eut découvert ce corps.

Gay-Lussac a très bien compris l'importance de la découverte du cyanogène ; vers la fin de son mémoire, il dit en effet : « On voit par les observations qui ont fait l'objet de ce Mémoire, que la connaissance du cyanogène ouvre un nouveau champ de recherches qui sera très long à parcourir.

« Ce gaz, en se combinant avec l'hydrogène, nous présente un exemple remar-

quable et jusqu'à présent unique d'un corps qui, quoique composé, joue le rôle d'un corps simple dans ses combinaisons avec l'hydrogène et les métaux. Enfin il remplit une lacune en chimie, en nous offrant une combinaison d'azote et de carbone qui manquait encore... »

Paracyanogène. — Ce composé a été observé pour la première fois par Gay-Lussac dans la décomposition du cyanure de mercure par la chaleur (Voir les passages cités de son Mémoire). Brown montra ensuite qu'on l'obtenait en plus grande quantité en chauffant le cyanure de mercure dans des tubes scellés. Mais c'est à MM. Troost et Hautefeuille qu'on doit les expériences les plus précises sur le paracyanogène et sur ses rapports avec le cyanogène.

Le paracyanogène se forme toujours lorsqu'on décompose par la chaleur le cyanure d'argent ou de mercure, en quantité d'autant plus considérable que la température à laquelle on opère la décomposition de ces sels est plus basse.

Le cyanogène chauffé en vase clos se transforme en paracyanogène ; réciproquement, le paracyanogène solide chauffé à l'abri du contact de l'air émet, à partir de 500° environ, une vapeur qui est du cyanogène, et qui cesse de se produire dès qu'elle exerce sur le paracyanogène une pression déterminée. Cette tension de transformation varie avec la température et augmente en même temps qu'elle ; mais elle est constante pour une température donnée. Le tableau suivant indique cette tension de transformation pour quelques températures :

Températures.	Tensions de transformations.
502°	54mm
559°	123
575°	129
587°	157
599°	275
601°	318
629°	868
640°	1310

Chauffons en vase clos de paracyanogène, à la température de 599 degrés par exemple, il donnera naissance à du cyanogène jusqu'à ce que la pression de ce gaz soit égale à 275mm, puis tout s'arrêtera. Si à ce moment on enlève le cyanogène formé au moyen d'une machine pneumatique, l'équibre sera rompu, et une nouvelle quantité de cyanogène prendra naissance, jusqu'à ce que la tension de celui-ci ait atteint de nouveau 275mm. Faisons maintenant l'opération inverse, et, au lieu d'extraire du cyanogène, introduisons au contraire dans l'appareil une certaine quantité de ce gaz ; la pression deviendra supérieure à 275mm, le cyanogène se condensera et se transformera en paracyanogène, tant que la pression du gaz n'aura pas repris cette valeur de 275mm, qui est la tension de transformation à la température de 599.

La transformation isomérique du paracyogène en cyanogène est donc tout à

fait comparable à la transformation allotropique du phosphore rouge en phosphore blanc.

Elle se fait encore, dans ce cas, suivant une loi analogue à celle qui régit la vaporisation d'un liquide ou la condensation d'une vapeur.

Le paracyanogène est une poussière brune, insoluble dans l'eau, soluble dans l'acide sulfurique concentré. On le prépare à l'état de pureté en chauffant en vase clos à 440°, pendant 24 heures, du cyanure de mercure. On ouvre ensuite par ses deux extrémités le tube dans lequel on a opéré, et on y fait passer, en maintenant la température à 440°, un courant de cyanogène qui entraîne le mercure.

CHAPITRE IX

Manganèse. — Chrome. — Cobalt. — Nickel. — Uranium.

MANGANÈSE

Depuis bien longtemps on se servait dans les verreries, à cause de sa propriété de blanchir le verre, d'un minéral de couleur brune; on le désignait sous le nom de savon des verriers, de magnésie noire (*magnesia nigra*), ou de manganèse. Vargas, à la fin du XVIe siècle, dit « que le manganèse est de couleur de rouille noire, ne se fond point seul ; mais, qu'étant mêlé et fondu avec les éléments du verre, il communique à cette substance une couleur d'eau limpide et transparente; qu'il purifie le verre vert ou jaune, et le rend blanc ; que les verriers et potiers se servent de ce demi-métal avec profit. » Cependant on ne connaissait rien de sa nature intime. Glauber, en 1656, et Waiz, en 1705, firent quelques expériences sur ce minéral, auquel les chimistes ne semblaient pas apporter grande attention. La plupart des minéralogistes le regardaient comme une mine de fer pauvre et réfractaire ; mais Pott, qui publia, en 1740, le premier examen chimique de cette substance, s'assura que souvent elle ne contient pas de fer ; aussi Cronstedt, la regarda t-il, dans son *Système de minéralogie*, qui parut en 1758, comme consistant principalement en une terre particulière. Rinman examina de nouveau ce minéral, en 1765 et 1770. Westfeld publia, en 1767, une dissertation sur la magnésie noire, dans laquelle il essaya de faire connaître ses parties constituantes ; mais ses expériences étaient si peu exactes que son ouvrage n'est qu'une série d'erreurs. Kaim fit connaître, à Vienne, les résultats des expériences qu'il avait faites pour prouver qu'on en pouvait extraire un métal différent de tous ceux qui alors étaient connus. C'était aussi l'opinion de Bergman. « Le minéral que l'on appelle *magnésie noire* ou *des verriers*, n'est presque autre chose que la chaux d'un nouveau métal, qu'il ne faut pas confondre avec la chaux ni avec la magnésie blanche. J'ai entrevu, il y a plusieurs années, que la magnésie noire devait contenir un métal différent des autres métaux connus, soit par sa pesanteur spécifique, soit par la propriété qu'elle a de teindre le verre, soit enfin parce qu'elle est précipitée par le prussite de potasse ou alcali phlogistiqué, qui ne précipite que les métaux et non les terres. J'en avais tenté la réduction de plusieurs manières, mais toujours

sans succès ; car, ou la masse entière passait en scories, ou je n'obtenais que de très petits globules séparés et chargés de tant de fer, qu'ils étaient attirés par l'aimant. » Cette difficulté de fusion le porta à penser que le métal qu'il cherchait, avait beaucoup d'analogies avec le platine.

Engagé par Bergman, qui pressentait toute l'importance d'un pareil travail, Schéele entreprit une série d'expériences, suivie pendant trois années, sur la *magnésie noire*, et fit connaître en 1774, à l'Académie de Stockholm, le résultat de ses recherches, dans un Mémoire intitulé *De la manganèse et de ses propriétés*. Pendant le cours de ses expériences sur ce minéral, Schéele découvrit le chlore, la baryte, et peut-être l'oxygène ; il fut, en outre, conduit à le regarder comme la terre d'un métal particulier, différent de tous les autres. « Dans le Mémoire de Schéele, intitulé *De la manganèse et de ses propriétés*, dit M. Moissan, les expériences sont relatées avec une honnêteté scrupuleuse et rapportées dans un style d'une très grande simplicité. Schéele donne des faits, et rien de plus : peu d'explications, peu de théorie, mais quelle belle récolte de faits importants ! Dans un seul mémoire, Schéele caractérise le bioxyde de manganèse, démontre que ce composé est un oxyde métallique ; il découvre en même temps la baryte se trouvant comme impureté dans le minerai, et enfin il isole un nouvel élément, le gaz chlore. Cette étude du manganèse, faite par des mains expérimentées, conduit son auteur à la découverte de trois nouveaux corps simples : le chlore, le manganèse et le baryum. Un tel résultat a été rarement atteint. Et que l'on ne vienne pas dire qu'à cette époque tout était à faire. On verra par le passage suivant de Bergman que le bioxyde de manganèse était étudié à la même époque par d'autres chimistes qui n'ont pas su en découvrir la véritable nature.

« Voici les remarques faites par Bergman en présentant le mémoire de Schéele à l'Académie des sciences de Stockholm :

« M. Schéele, après avoir examiné la composition du spath fluor, entreprit, à ma prière, des recherches sur le manganèse ; et l'excellent mémoire qu'il a envoyé à l'Académie contient les expériences multipliées, et la plupart très délicates, qui l'ont occupé pendant trois ans. Je lui ai mandé, depuis, que M. Sage donnait la manganèse pour un mélange de cobalt et de zinc minéralisé par l'acide muriatique ; il a fait sur-le-champ différentes expériences, mais dont aucune n'a pu lui donner le plus léger indice d'une pareille composition.

« Presque tous les minéralogistes placent la manganèse dans les mines de fer. Pott, le premier, trouva par hasard qu'elle contenait du fer, et Cronstedt ensuite la classa parmi les terres. Il faut avouer cependant que plusieurs phénomènes indiquent assez clairement ses propriétés métalliques.

« Aucune espèce de terre pure ne colore le verre, et toutes les chaux métalliques le colorent. Le manganèse a bien plus de rapports avec celles-ci, à n'en juger que par sa pesanteur et sa grande affinité avec le phlogistique ; mais l'expérience suivante me confirme de plus fort dans cette opinion.

« On sait que l'alcali fixe peut être presque complètement neutralisé, en le traitant par la voie sèche avec le sang desséché, ou, ce qui réussit encore mieux, avec le bleu de Prusse par la voie humide. Cela provient à la vérité du phlogistique ; mais un acide animal paraît en être la cause principale ; du

moins est-il certain que lorsqu'on emploie du bleu de Prusse, il y a une effervescence sensible, et la dissolution se cristallise régulièrement. Cet alcali ainsi transformé et dissous dans l'eau, est ce qu'on appelle liqueur prussienne; elle précipite tous les métaux dissous dans les acides, mais pas le moindre atome des terres, si ce n'est qu'il y eût excès d'alcali, à quoi l'on remédie par du vinaigre distillé. Si donc on éprouve une dissolution de manganèse avec cet alcali, il se précipite sur-le-champ une terre légère d'un gris jaunâtre, qu'aucun acide minéral ne peut dissoudre : deux circonstances qui n'ont lieu qu'avec les métaux et qui indiquent ici clairement la qualité du précipité. Mais, quel est le métal que contient la manganèse ? c'est ce qui n'est pas aussi aisé à déterminer. La dissolution de cobalt ne perd pas sa couleur par l'addition du sucre ou d'une autre substance phlogistique, et le zinc ne colore pas les acides ; conséquemment il n'y a aucun de ces métaux dans la manganèse, qui, de plus, n'a point de rapport avec toutes les autres terres métalliques connues. Cependant j'ai bien des motifs d'y soupçonner le platine ou or blanc dont la terre n'est pas connue jusqu'ici, ou un nouveau métal qui lui ressemble, du moins par la propriété de résister à la fusion. Il y a pour ces recherches bien des expériences à faire, qui, si elles fortifient mes conjectures, rendront le manganèse encore plus intéressante. » (*Transactions de l'Académie des sciences de Stockholm*, année 1774).

En chauffant un mélange de nitre et de manganèse, Schéele découvrit le *caméléon minéral*. « La manganèse pulvérisée, dit-il, mêlée avec le nitre et poussée à un grand feu dans un creuset, dégage l'acide du nitre, et s'unissant avec son alcali, forme une masse d'un vert sombre, qui se dissout dans l'eau et la colore en vert..... Dans cette dissolution la manganèse n'est que très faiblement unie avec l'alcali; car l'eau seule la précipite. Ce mélange paraît d'abord violet, puis rouge..... Le même effet a lieu lorsqu'on ajoute quelques gouttes d'acide à la dissolution, ou qu'on l'expose quelques jours à l'air libre ; car alors cet alcali caustique attire l'acide méphitique (acide carbonique). »

Gahn, qui avait fait des expériences, de son côté, sur le même minéral, parvint à isoler le manganèse, par le procédé suivant. Il enduisit l'intérieur d'un creuset de poussière de charbon humectée d'eau ; il mit dans ce creuset un peu du minéral dont il forma une boule avec de l'huile, puis le remplit de poussière de charbon. Il luta un autre creuset sur celui-ci, et exposa le tout pendant environ une heure à une chaleur très intense. Il trouva au fond du creuset un bouton métallique, ou plutôt un certain nombre de petits globules métalliques, dont le poids correspondait aux 0,33 de celui du minéral employé.

Le manganèse fut ensuite l'objet de recherches plus étendues. Champy est le premier qui ait extrait le manganèse des oxydes de manganèse de Romanèche, et qui l'ait obtenu sous la forme de culot bien formé. Ilsemen, en 1782, a publié, dans le *Journal de Crell*, une série d'expériences sur ce métal. Engestroem et Rinman ont donné, dans les Mémoires de l'Académie de Stockholm, des détails sur plusieurs mines de manganèse, et ont confirmé tous les résultats de Schéele. Enfin signalons encore les recherches de Hielm, en 1785, de Bindheim, en 1789, de John, en 1807, sur l'oxyde de manganèse natif, sur le manganèse, et sur ses combinaisons.

CHROME

Lehmann, dans une lettre adressée à Buffon en 1766, donna, le premier, la description d'un minéral d'un beau rouge, avec une nuance de jaune, cristallisé en prismes, qui se trouvait dans la mine de Beresof, près d'Ekaterimbourg en Sibérie. Ce minéral, connu sous le nom de *plomb rouge de Sibérie*, était alors employé en peinture; mais depuis longtemps il est devenu très rare. Peu après, Pallas l'examina et le considéra comme un composé de plomb, d'arsenic et de soufre. Macquart, qui avait été envoyé, en 1783, en expédition minéralogique dans le nord de l'Europe, en rapporta une certaine quantité à Paris, où il en fit l'analyse, en 1789, en collaboration avec Vauquelin. Ces deux chimistes annoncèrent que c'était un composé d'oxyde de plomb suroxygéné, de fer et d'alumine. De son côté, Bindheim, de Moscou, assurait y avoir trouvé de l'acide molybdique, du nickel, du cobalt, du fer et du cuivre.

C'est cette discordance dans le résultat des analyses qui engagea Vauquelin à faire, en 1797, de nouvelles recherches sur ce minéral. Il trouva que c'était un composé d'oxyde de plomb et d'un acide à base métallique inconnu jusqu'alors. Il fut amené à cette découverte par les expériences suivantes :

« 1° J'observai, dit-il, qu'en faisant bouillir le plomb rouge, réduit en poudre, avec deux parties de carbonate de potasse, le plomb se combinait avec l'acide carbonique de la potasse, et que cet alcali se trouvait uni ensuite avec un acide particulier qui lui donnait une couleur jaune orangé, et la propriété de fournir des cristaux de la même couleur;

« 2° Que cette nouvelle combinaison était décomposée par les acides minéraux, et qu'en faisant ensuite évaporer la liqueur dans laquelle on avait opéré la décomposition, on obtenait, d'une part, le sel formé par l'acide minéral ajouté; et de l'autre, l'acide du plomb rouge, sous la forme de prismes allongés d'une couleur de rubis ;

« 3° Que la combinaison de l'acide du plomb rouge avec la potasse formait, avec le nitrate de mercure, un précipité d'un rouge de cinabre; avec le nitrate de plomb, un sédiment d'un jaune orangé; avec le nitrate de cuivre, un précipité d'un rouge maron, etc.;

« 4° Que cet acide, isolé, devenait vert par le contact de la lumière, par la dissolution d'étain et de la plupart des métaux;

« 5° Que le même acide, soit libre, soit en combinaison, se combinait au borax, au sel microcosmique, au verre, et leur communiquait une belle couleur verte d'émeraude. »

Le Conseil des mines ayant fourni à Vauquelin une assez grande quantité de plomb rouge, il continua ses recherches et parvint à isoler le métal particulier, contenu sous forme d'acide, dans ce minéral (1798).

Après avoir précipité le plomb par l'acide chlorhydrique, il fit évaporer la liqueur filtrée pour obtenir l'acide métallique mis en liberté. Il mit 72 parties

de cet acide dans un creuset de charbon placé dans un creuset de terre rempli de poussière de charbon, et chauffa pendant une demi-heure à un feu de forge. Après l'opération, il trouva dans le creuset de charbon une masse métallique d'un blanc gris, formée d'aiguilles entrelacées les unes dans les autres, et qui pesait 24 parties.

Sur l'avis de Fourcroy et d'Haüy, Vauquelin donna à ce nouveau métal le nom de chrome (de χρωμα, couleur), parce que ses combinaisons sont toutes plus ou moins colorées.

Les expériences de Vauquelin furent répétées et confirmées par Klaproth, par Gmelin et Mussin-Puschkin.

En 1819, Vauquelin publia un second mémoire sur le chrome, dans lequel il a examiné les propriétés de l'acide chromique, et décrit plusieurs de ses combinaisons.

Plus tard, Berzélius s'occupa de déterminer la composition des oxydes de ce métal.

COBALT

Quelques-unes des pierres bleues artificielles fabriquées par les Egyptiens, et désignées sous le nom de *chesbet* ou *chesteb*, sont à base de cobalt comme l'a dit le Dr Hœfer : « Les pierres bleues figurent des scarabées, des perles, et nous paraissent avoir été obtenues par la fusion d'une masse vitreuse opaque avec l'oxyde de cobalt. Ce qu'il y a de certain, c'est que ce ne sont pas des pierres naturelles ». Les analyses de Clemmer ont prouvé qu'Hœfer avait raison. Davy a reconnu que certains verres bleus grecs et romains étaient colorés par l'oxyde de cobalt. Théophraste semble même parler explicitement du bleu de cobalt, sous le nom de bleu mâle. (Berthelot, *Origines de l'alchimie*).

Le mot *cobalt* se trouve pour la première fois dans les écrits de Paracelse ; mais il n'est pas certain qu'il ait voulu désigner ainsi le métal qui porte aujourd'hui ce nom. Il dit cependant que c'est un métal qui a la couleur du fer, qu'il est sans éclat, et qu'il ne se laisse guère travailler.

Quoi qu'il en soit, on employait depuis le seizième siècle, dans plusieurs contrées de l'Europe, pour donner au verre une coloration bleue, un minéral gris très pesant, dont on ignorait la composition. Preussler, en 1571, Jenitz et Harren, en 1575, établirent les premières manufactures de verre de cobalt en Bohême et en Saxe.

Le cobalt métallique aurait été connu, suivant M. Berthelot, avant le treizième siècle. « En effet, dit cet éminent chimiste, on dit dans le *Lexicon Alchemiæ Rulandi*, ouvrage publié à Francfort, en 1612, p. 271, un texte latin, suivi d'un texte allemand équivalent, dont voici la traduction : « Kobolt, kobalt ou collet : c'est une matière métallique, plus noire que le plomb ou le fer, grisâtre, ne possédant pas l'éclat métallique ; elle peut être fondue ou laminée (au marteau). » Puis viennent des indications relatives au minerai, exprimé par le même nom. « C'est un

soufre donnant des fumées, et sa fumée entraîne le bon métal. C'est aussi une cadmie fossile d'où l'on tire un airain utile en médecine, etc. » La première phrase désigne évidemment le cobalt impur, l'un de ces demi-métaux dont Brandt reprit plus tard l'étude. Observons que les alchimistes du moyen-âge traitaient les minerais métalliques par les mêmes procédés de grillage, réduction et fonte que les modernes, et dès lors ils ont dû obtenir les mêmes métaux; mais ils n'avaient pas nos règles scientifiques pour les purifier, les définir et les distinguer avec exactitude. Le cobalt et le nickel ont dû être confondus soit avec le fer, soit avec le cuivre et ses alliages. »

En 1742, Brandt examina le minéral employé, et il y découvrit un métal nouveau. Sa propriété de produire un smalt bleu est due selon lui précisément à la présence de ce métal, ou, comme il l'appelle, de ce demi-métal, qu'il parvint à extraire de sa mine par la voie sèche, et auquel il donna le nom de *cobalt*, du nom du minerai qui le contenait. Ce nom paraît dérivé de *cobalus*, nom d'un esprit qui, suivant les notions superstitieuses de ce temps là, fréquentait les mines, détruisait les travaux des mineurs, et leur causait souvent beaucoup de peines inutiles. Aujourd'hui encore, dans beaucoup de contrées de l'Allemagne, kobolt signifie *lutin*. Autrefois, dans les églises d'Allemagne, on avait coutume à l'office de prier Dieu à l'effet de préserver les mineurs et leurs travaux des *kobolts* et *esprits*. « On avait, dit Hœfer, longtemps considéré le minerai employé dans les verreries pour colorer le verre en bleu, comme un minerai de cuivre; mais tous ceux qui jusqu'alors avaient essayé d'en retirer ce métal, avaient échoué dans leurs tentatives. C'est probablement ce qui fit, dès l'origine, donner à ce minerai le nom d'esprit trompeur, de *cobalt*. »

Lehman, dans sa *Cadmicologie* publiée en 1761, donne de grands détails sur l'histoire et les propriétés de ce métal. Bergman, en 1780, confirma, dans plusieurs dissertations la découverte de Brandt, et y ajouta quelques faits.

On ne s'occupa presque plus de ce métal pendant longtemps. En 1798, Tassaert publia, dans les *Annales de chimie*, un mémoire sur le cobalt, et, en 1800, on entreprit à l'Ecole des Mines un travail suivi ayant pour but d'obtenir le cobalt parfaitement pur, et d'en reconnaître les propriétés. En 1802, Thénard fit sur ce métal une nouvelle série d'expériences, qui répandirent de grandes lumières sur ses combinaisons avec l'oxygène. Proust, en 1806, publia une suite d'expériences sur le même sujet.

NICKEL

Le nickel a été employé par les Chinois, dans leur alliage connu sous le nom de *pacfong*, bien avant que ce métal ait été découvert en Europe.

On trouve, dans différentes contrées de l'Allemagne, un minéral pesant, d'un brun rougeâtre, qui a de la ressemblance avec le cuivre. En l'exposant à l'air, il y perd peu à peu son éclat, devient d'abord brunâtre, et finit par se couvrir de taches vertes. On le prenait pour une mine de cuivre; mais comme on ne pouvait parvenir à extraire la plus petite quantité de ce métal, les mineurs lui

donnèrent le nom de *kupfernickel* (nickel arsénical) ou *faux-cuivre*. C'est Hierne qui, dans son ouvrage sur l'art de découvrir les métaux, publié en 1694, parla, pour la première fois, de ce *kupfernickel* ; il le considérait comme une espèce de cobalt ou d'arsenic mêlé de cuivre. Cramer et Henckel le regardaient comme analogue aux minerais cuivreux et arsénicaux, quoiqu'ils n'aient pu en retirer de cuivre. On continua à croire que le kupfernickel était un minerai de cuivre jusqu'en 1751 et 1754, époque à laquelle Cronstedt annonça, dans les Mémoires de l'Académie de Stockholm, qu'il contenait un métal nouveau, auquel il donna le nom de *nickel*, abréviation du mot *kupfernickel*. Il obtint le régule de nickel par la calcination et la réduction des cristaux verts que forme le kupfernickel exposé à l'air et traité par l'eau. « Ce sel ou ce vitriol, dit-il, après avoir été calciné, donne un colcothar ou résidu d'un gris clair, qui, fondu avec trois parties de flux noir, donne un régule de 50 livres au quintal. Ce régule est jaunâtre à l'extérieur, mais dans l'endroit de la fracture il est de la couleur de l'argent avec des couleurs changeantes, et composé de petites lames assez semblables à celles du bismuth. Il est dur et cassant, n'est que faiblement attiré par l'aimant ; la calcination le met dans l'état d'une poudre noire; ces deux propriétés viennent du fer qui a passé dans le vitriol. Ce régule se dissout dans l'eau-forte, dans l'eau régale et dans l'esprit de sel ; il donne une couleur d'un vert très vif au dissolvant, et il s'y précipite une poudre noire, qui, soufflée avec le chalumeau des émailleurs, donne des signes du phlogistique et de la partie métallique qu'il contient..... »

Cronstedt, comme on le voit, croyait que le nickel n'était magnétique que parce qu'il renfermait une certaine quantité de fer. Quoique les sels de cuivre donnent aussi une coloration verte au dissolvant, il sut parfaitement distinguer les caractères particuliers du nickel en dissolution ; il remarqua, en effet, que le fer et le zinc précipitent le cuivre de toutes ses dissolutions, tandis que ces deux métaux sont sans action sur les solutions de nickel.

En 1754, Cronstedt obtint le nickel en mélangeant le résidu du grillage du kupfernickel avec du flux noir, et en soumettant le mélange, contenu dans un creuset et recouvert de sel marin, à un feu de forge assez violent pour le fondre. Il étudia les propriétés de ce métal, et en conclut qu'il était différent de tous ceux qu'on connaissait alors.

Les chimistes suédois et le plus grand nombre des chimistes adoptèrent cette opinion.

Cependant Sage et Monnet affirmèrent que le métal de Cronstedt n'était qu'un mélange de différents métaux connus, c'est-à-dire de cobalt, d'arsenic, de fer et de cuivre, qu'on pouvait séparer les uns des autres par les méthodes ordinaires.

Ces assertions engagèrent Bergman à entreprendre une série d'expériences sur ce métal, afin de l'obtenir dans un état de pureté parfait ; Cronstedt, en effet, n'avait préparé que du nickel impur, contenant une certaine quantité de cobalt, de fer et d'arsenic. Les expériences de Bergman furent publiées en 1775, et confirmèrent complètement les résultats énoncés par Cronstedt. Bergman montra que le nickel possède des propriétés particulières, qu'il ne peut être ré-

duit en aucun autre métal, ni formé artificiellement par aucune combinaison de métaux ; il en conclut donc qu'il devait être considéré comme un métal particulier. Ce fut Arwidson, son élève, qui soutint, sous forme de thèse, les opinions de Bergman, à l'Université d'Upsal, en 1775. Le résultat général de ce travail est que le nickel, qui ne contient pas un atome de cuivre, est ordinairement allié avec le cobalt, l'arsenic et le fer ; qu'on ne peut l'en séparer qu'avec les plus grandes difficultés ; mais que, malgré l'impossibilité de le purifier complètement, il a tant de propriétés différentes de celles de tous les autres métaux, et ses propriétés vont tellement en s'accentuant, à mesure qu'on le purifie, qu'il est impossible de ne pas le regarder comme un métal distinct et parfaitement déterminé.

Les premières expériences, après celles de Bergman, sur la purification du nickel, furent faites à Paris, à l'Ecole des Mines; Fourcroy en a publié un extrait.

En 1804, Richter fit paraître un Mémoire sur le nickel ; en 1811, Tupputi publia, dans les *Annales de Chimie*, une série d'expériences qu'il avait faites sur ce métal. A la même époque, Rothoff donna la composition de ses oxydes. Berthier s'occupa aussi du nickel, et fit connaître quelques-unes de ses propriétés.

Jusqu'à ces derniers temps, le nickel était resté un métal relativement peu abondant et dont le prix assez élevé empêchait de l'employer à de nombreux usages ; mais M. Jules Garnier, ayant découvert, à la Nouvelle-Calédonie, des gîtes très importants d'hydro-silicate de nickel et de magnésie, il en résulta une révolution complète dans la métallurgie de ce métal. Aujourd'hui le prix du nickel a baissé beaucoup ; aussi ce métal est-il de plus en plus employé.

URANIUM

Au mois d'octobre 1789, une lettre de Crell, insérée dans le *Journal de physique*, apprit aux chimistes français que Klaproth venait de découvrir, dans la *pech-blende* et le *glimmer* de Saxe, un nouveau *demi-métal*, qu'il avait nommé *uranite*, d'*Uranus*, nom donné par Bode à la nouvelle planète découverte par Herschell. Elle annonçait que ce métal était plus difficile à réduire que le manganèse, que sa couleur externe était grise, mais qu'à l'intérieur elle tirait sur le brun clair ; que sa pesanteur spécifique était égale à 6,44, son éclat peu considérable, sa dureté médiocre, que son oxyde donnait, au moyen d'un fondant, une couleur orangée foncée à la porcelaine, etc.

La *pech-blende*, dans laquelle Klaproth venait de découvrir ce nouveau métal, se trouve en Bohême, à Joachimsthal, et dans les montagnes de la Saxe, à Johann-Georgenstadt. Induits en erreur par le nom de ce minéral, les minéralogistes le considérèrent comme une mine de zinc, jusqu'à l'époque où Werner jugeant, par sa texture, sa dureté et sa pesanteur spécifique, que ce n'était pas une blende, le rangea parmi les mines de fer. Depuis on soupçonna qu'il contenait du tungstène, et cette conjecture paraissait confirmée par les expériences

de quelques minéralogistes allemands, publiées dans le *Journal des Mineurs*, lorsque Klaproth le soumit à l'analyse.

En 1790, la dissertation de Klaproth sur l'uranium fut insérée dans le *Journal de physique*. Après avoir soumis la *pech-blende* aux différents réactifs, et s'être ainsi assuré que les réactions qu'elle donnait indiquaient l'existence d'un corps nouveau, Klaproth résolut d'isoler le métal qu'elle renfermait. « Les alcalis, dit-il, précipitent en jaune la substance métallique de la *pech-blende* dissoute dans les acides, ce qui est encore un de ses caractères particuliers..... Voyant que les flux alcalins et vitreux ne pouvaient opérer la réduction de cette substance métallique, j'ai résolu de la traiter par les combustibles, comme l'on fait pour les essais de manganèse. Pour cela j'ai broyé 120 grains d'oxyde jaune avec de l'huile de lin; j'en ai fait une pâte, puis j'ai fait brûler l'huile, dans un têt, à une douce chaleur. Il est resté 85 grains d'une poudre noire très pesante, que j'ai mise dans un creuset de charbon, et exposée au feu du fourneau de porcelaine. Dans un autre creuset apprêté de même, j'ai mis de l'oxyde de manganèse, au même degré de feu. Les deux creusets étant retirés du fourneau, j'ai trouvé dans le dernier l'oxyde de manganèse parfaitement bien réduit. Dans le premier, j'ai trouvé l'oxyde de la pech-blende sous forme d'une masse noire très lourde, adhérente faiblement ensemble, se laissant écraser facilement en poussière, d'un noir brun, qui avait cependant un peu de brillant métallique.

« J'en ai mis un peu dans l'acide nitrique; la dissolution s'est faite vivement, le mélange s'est échauffé beaucoup, et il s'en est dégagé une grande quantité de gaz nitreux. Ce phénomène m'a convaincu que quoique la masse ne fût pas fondue, il y avait eu pourtant une réduction de l'oxyde, mais que cette substance métallique exigeait, pour se fondre, un degré de feu plus violent que l'oxyde de manganèse.

« Afin de m'assurer si cet oxyde métallique, réduit jusqu'à ce point, ne fondrait peut-être pas plus facilement, j'ai mis le restant dans un creuset de charbon, et l'ai recouvert de borax calciné, après quoi j'ai rempli le restant de poussière de charbon; j'ai bien luté le couvercle du creuset extérieur qui était d'argile, et l'ai exposé au plus fort feu du fourneau de porcelaine. Mon attente ne fut pas tout-à-fait trompée, car j'ai obtenu une masse adhérente, qui consistait en petits globules métalliques agglutinés, dont l'adhésion n'était cependant pas forte, car la masse paraissait très poreuse. La couleur de cette matière métallique était d'un gris foncé; mais découverte à la lime, elle était brune..... »

Le nom d'*uranite*, primitivement donné à cette substance métallique par Klaproth, fut ensuite changé par lui en celui d'*urane*.

Quelques années plus tard, Richter, par la calcination à un violent feu de forge d'un mélange d'oxyde d'uranium et de sang de bœuf desséché, obtint un régule aggloméré, mais non fondu, gris d'acier, cassant, présentant à la surface quelques indices de cristallisation en aiguilles, et dont la densité était de 9 environ. Il est peu probable, vu la grande stabilité du protoxyde d'uranium, que Richter ait obtenu, par ce moyen, le métal réduit.

Arfwedson, en 1823, montra que l'oxyde vert d'uranium, qu'on regardait

alors comme le composé le moins oxygéné de ce métal, pouvait être réduit par l'hydrogène en donnant de l'eau et une poudre brune. Cette poudre brûle à l'air et régénère l'oxyde vert. Arfwedson la regardait comme le radical métallique, et cette opinion fut généralement adoptée jusqu'en 1840, époque à laquelle M. Péligot découvrit un chlorure anhydre dont la composition était incompatible avec les données admises jusqu'alors : 100 parties de ce chlorure fournissaient, en effet, de 108 à 111 parties de ses éléments constituants, ces derniers étant isolés par les procédés ordinaires. « En présence de ce résultat impossible, dit M. Péligot, on est forcé d'admettre que l'eau, en agissant sur ce corps, est décomposée. En même temps que son hydrogène s'unit au chlore pour former de l'acide chlorhydrique, son oxygène produit avec le radical métallique de ce chlorure un oxyde particulier que l'hydrogène et le charbon ne peuvent pas réduire ; c'est cet oxyde qu'on a considéré jusqu'à présent comme étant l'urane métallique, puisque c'est par le charbon ou par l'hydrogène que ce corps a toujours été préparé. »

M. Péligot montra alors que le protochlorure d'uranium, qu'il venait de découvrir, chauffé avec du potassium, donnait une substance métallique très différente de ce qu'on avait pris jusque là pour le métal réduit, à laquelle il donna le nom d'*uranium*.

« Pour produire le protochlorure d'uranium, dit M. Péligot, on fait passer un courant de chlore bien desséché sur un mélange intime de parties égales d'un oxyde quelconque d'uranium et de charbon.

« Le tube de verre qui contient le mélange doit être peu fusible ; il est placé sur la grille horizontale qui sert pour les analyses organiques ; le mélange en occupe la moitié et se trouve dans la portion la plus rapprochée de l'appareil qui fournit le chlore ; il convient d'entourer de clinquant cette portion du tube, afin de pouvoir la soumettre à une température plus élevée.

« Comme il est presque impossible d'introduire dans ce tube le mélange d'oxyde d'uranium et de charbon dans un état absolu de siccité, parce que son état de division le rend très hygroscopique, on le dessèche dans le tube lui-même, qu'on chauffe doucement sous l'influence d'un faible courant d'air ou de chlore sec ; quand l'eau cesse de se dégager, on élève la température jusqu'au rouge et on accélère le dégagement du chlore ; le chlorure d'uranium se produit aussitôt et apparaît sous la forme de vapeurs rouges qui viennent se condenser dans le tube à une petite distance de la portion chauffée ; on obtient des octaèdres d'une grande régularité, doués d'une sorte d'éclat métallique et d'une couleur noire ou verte, selon qu'ils sont plus ou moins volumineux ; en même temps, il se dégage un mélange d'acide carbonique et d'oxyde de carbone. »

Le chlorure d'uranium a pour composition :

Chlore.	37,1
Uranium	62,9
	100,0

« Les circonstances de la formation du chlorure d'uranium et les résultats de son analyse plaçant désormais ce métal à côté du magnésium, de l'alumi-

nium et des autres métaux terreux, ajoute M. Péligot, l'analogie indiquait la route à suivre pour sa préparation : l'uranium se produit en effet par la décomposition de son chlorure par le potassium.

« On procède comme pour la préparation du magnésium : on chauffe, dans un petit creuset de platine, un mélange de deux parties environ de chlorure d'uranium et d'une partie de potassium ; l'affinité du premier de ces corps pour l'eau, et celle du second pour l'oxygène, obligent à les introduire rapidement dans le creuset, duquel on assujettit le couvercle au moyen de fils de fer ou de platine.

« Sous l'influence d'une chaleur assez faible, produite par une lampe à alcool, la réaction se détermine brusquement ; elle a lieu avec une si grande intensité, que le creuset tout entier devient incandescent, et qu'une partie des produits se trouve volatilisée ou projetée par la température très élevée qui se développe : il convient, afin de préserver l'opérateur de l'atteinte du potassium enflammé, de placer le petit creuset dans un autre plus grand, et aussi de retirer la lampe à alcool aussitôt que la réaction commence, sauf à chauffer ensuite fortement, soit pour volatiliser l'excès de potassium, soit pour donner, par la fusion du chlorure de ce métal, plus de cohésion à l'uranium qui vient d'être mis en liberté. Il est prudent, en outre, de ne pas opérer sur plus de 8 à 10 grammes de mélange ; autrement on risque de déchirer, par l'explosion violente qui se produit quelquefois, les parois du creuset de platine.

« En traitant par l'eau froide les produits refroidis de cette réaction, le chlorure de potassium se dissout ; il se dégage un peu d'hydrogène qui provient de la décomposition de l'eau soit par le potassium, si ce métal a été employé en excès, soit par le sous-chlorure d'uranium si le potassium a réagi d'une manière incomplète ; en même temps on obtient l'uranium.

« Ce métal, ainsi préparé, est en partie à l'état de poudre noire, en partie à l'état aggloméré : en détachant avec quelque soin les portions qui adhèrent aux parois du creuset, on obtient des plaques d'un éclat métallique comparable à celui de l'argent ; elles peuvent être limées, et elles sont douées d'une certaine malléabilité ; ces portions métalliques ont subi évidemment, pendant la réaction, un commencement de fusion. »

CHAPITRE X

Antimoine. — Bismuth. — Etain. — Titane.

ANTIMOINE

Le sulfure d'antimoine était certainement connu des anciens. Dioscoride l'appelait στιμμί : « Il est, dit-il, rayonné, friable, et se divise facilement en morceaux. Etant calciné avec du charbon et de la farine, à une chaleur suffisante, il prend l'aspect du plomb. »

Il le nommait encore πλατυόφθαλμον (*qui agrandit les yeux*) et γυναικεῖον (*utile aux femmes*), parce qu'il était employé, comme du reste il l'est encore aujourd'hui par les femmes d'Orient, pour noircir et agrandir les sourcils. Pline lui donne le nom de *stibium*, et dit qu'on le rencontre dans les mines d'argent.

L'antimoine métallique était connu aussi des anciens, ainsi que nous l'apprend M. Berthelot dans son *Introduction à la chimie des anciens*. Voici ce que dit cet éminent chimiste d'un fragment de vase, provenant des fouilles de Tello et conservé au musée du Louvre : « Le fragment représente une portion d'un cordon circulaire cylindrique de 7 à 8 mm. de diamètre, qui formait l'orifice d'un vase moulé, préparé par fusion et coulage. On voit encore une partie de la gorge qui séparait ce cordon du corps du vase proprement dit. La forme en est très simple et sans aucuns linéaments délicats ni inscription. La surface est couverte d'une très légère patine, d'un noir jaunâtre. La masse est formée par un métal brillant, dont la cassure présente des cristaux volumineux et miroitants. La matière même est très dure, mais fragile. D'après l'analyse, elle est constituée par de l'antimoine métallique, sensiblement pur et ne renfermant à dose notable ni cuivre, ni plomb, ni bismuth, ni zinc, mais seulement quelques traces de fer. La patine paraît être un oxysulfure formé par l'action des traces d'hydrogène sulfuré qui existent dans l'atmosphère.

« L'existence d'un fragment brisé de vase moulé en antimoine pur a quelque chose de singulier ; car l'industrie actuelle n'emploie pas ce métal pur à un semblage usage, quoiqu'elle se serve fréquemment de ses alliages, et je n'ai vu aucun autre exemple analogue dans les ustensiles, soit du temps présent, soit des temps passés...

« C'est d'ailleurs une circonstance extrêmement curieuse que la trouvaille authentique d'un tel fragment travaillé d'antimoine, faite à Tello, lieu demeuré inhabité depuis le temps des Parthes, et qui renferme les débris de la plus vieille civilisation chaldéenne. L'antimoine, en effet, est réputé ne pas avoir été connu des anciens, et avoir été découvert seulement au XVe siècle. »

M. Berthelot, après avoir rappelé que les anciens connaissaient parfaitement le sulfure d'antimoine, cite le passage suivant de Dioscoride, reproduit par Pline, qui indique bien que l'antimoine était connu aussi des Romains : « On brûle ce minéral (sulfure d'antimoine) en le posant sur des charbons et en soufflant jusqu'à l'incandescence ; si l'on prolonge le grillage il se change en plomb. » Ces observations, fait remarquer M. Berthelot, répondent à des phénomènes bien connus des chimistes. En effet, le grillage ménagé de sulfure d'antimoine, surtout en présence du charbon, peut aisément le ramener à l'état d'antimoine fusible et métallique, que Pline et ses contemporains confondaient, au même titre que tous les métaux noirs et facilement fusibles, avec le plomb.

L'antimoine métallique a été décrit sous le nom de *régule d'antimoine* par Basile Valentin, vers la fin du XVe siècle, comme un corps déjà connu, et cependant, au XVIe siècle, on le confondait encore, comme le faisait Libavius, avec le bismuth.

« Dans son *Currus triumphalis antimonii* (Char triomphal de l'antimoine), Basile Valentin, dit Hœfer, est tellement enthousiasmé du sujet qu'il traite qu'il appelle l'antimoine, qui avait été jusqu'alors à peine indiqué par les auteurs, l'une des sept merveilles du monde. Il promet avec cette substance richesse et santé, et fait une violente sortie contre les médecins et les apothicaires de son temps. Il signale, à différentes reprises, les propriétés vénéneuses des préparations antimoniales ; et il ajoute qu'en médecine l'antimoine sert à purifier le corps humain, tout comme en chimie on l'emploie pour purifier l'or.

« B. Valentin semble connaître la composition de l'antimoine naturel (sulfure d'antimoine) quand il dit que cet antimoine renferme beaucoup de soufre, et qu'il est susceptible de changer de couleur. Il connaissait les différents oxydes (chaux) d'antimoine, obtenus soit par la simple calcination, soit par la déflagration de l'antimoine avec du nitre, ou avec un mélange de nitre et de tartre. Il connaissait aussi le verre d'antimoine, obtenu par la fusion de l'antimoine naturel dans des vases de terre, le soufre doré et le kermès.

« On pulvérise, dit-il, l'antimoine (sulfure d'antimoine) ; on le fait ensuite « bouillir pendant deux heures dans une lessive concentrée de cendres de « chêne (carbonate de potasse) ; enfin on y ajoute du vinaigre et on filtre. L'an- « timoine devient ainsi d'un beau rouge. »

« Dans le *Char triomphal de l'antimoine*, on trouve aussi l'indication du vin stibié, et des traces de la préparation de l'émétique, dont l'invention est à tort attribuée à Hadrien de Mynsicht.

« L'huile ou le beurre d'antimoine (*Spiesglasœl*), dont il est question dans le même traité, se préparait directement en traitant l'antimoine par l'esprit de sel, ou en le chauffant avec du sublimé corrosif, du sel commun et de l'argile. »

L'origine du mot antimoine vient, dit-on, d'une circonstance assez singulière. Basile Valentin, qui savait extraire l'antimoine de son sulfure, ayant vu des porcs acquérir un embonpoint extraordinaire pour avoir mangé le résidu d'une de ses opérations sur l'antimoine, s'imagina que ce métal pourrait rétablir la santé des moines de son monastère, exténués par les jeûnes et les mortifications. Mais l'administration de ce nouveau remède fut fatal aux religieux, qui périrent en grand nombre ; de là le nom d'*antimoine*.

Voici ce que dit, à ce sujet, M. Berthelot :

« L'origine du nom de l'antimoine est des plus controversée. Il ne convient pas de s'arrêter ici à l'étymologie puérile d'après laquelle le nom aurait été donné au métal par suite de son action vénéneuse sur les moines d'un couvent. Ce nom est également fort antérieur au personnage mythique appelé Basile Valentin, auquel on attribue parfois la découverte de ce corps, et sous le nom duquel nous sont parvenus divers ouvrages (*Char triomphal de l'antimoine*, *Haliographie*, etc.), lesquels ne paraissent pas antérieurs au XVIe siècle. Le sulfure d'antimoine d'ailleurs était connu des anciens sous le nom de *stibium*, στίμμι, et j'ai indiqué comment ils ont aussi obtenu l'antimoine métallique, confondu par eux avec le plomb. Le στίμμι figure continuellement chez les vieux alchimistes grecs. Mais on n'y trouve pas le nom plus moderne de l'antimoine. Cependant on rencontre le mot : ἀντιμόνιον, dans le traité d'orfévrerie que nous avons imprimé en tête de la cinquième partie de la collection des alchimistes grecs. Le sulfure d'antimoine y est employé pour affiner l'or et le séparer de l'argent. Ce texte nous est venu par un manuscrit de la fin du XVIe siècle et il est assurément plus ancien ; mais il est écrit en grec du moyen-âge.

« Ici se présente une circonstance singulière. L'antimoine ne paraît ni sous son nom ancien, ni sous son nom moderne, dans les traités latins qui sont réputés traduits des alchimistes arabes et qui représentent les débuts de l'alchimie dans le monde latin, vers le XIIe ou XIIIe siècle. Du moins je n'ai réussi à rencontrer ces noms ni dans les traités attribués à Geber, ni dans ceux du pseudo-Aristote (*De perfecto magisterio*), ni dans ceux d'Avicenne, reproduits soit dans le *Theatrum chemicum*, soit dans la *Bibliotheca chemica*. Je n'y ai trouvé d'autre désignation attribuable aux sulfures d'antimoine que celle de *marcassite* et de *magnésie*, qui les désignent certainement dans plusieurs cas, mais qui s'appliquent aussi à d'autres sulfures et dérivés métalliques.

« Cependant l'antimoine figure sous le nom d'*antimonium*, et non stibium ou stimmi, dans le *Speculum naturale* de Vincent de Beauvais (liv. VIII, ch. XLIX), auteur qui écrivait vers le milieu du XIIIe siècle. Du Cange l'a même rencontré dans Constantin l'Africain, médecin de Salerne, qui vivait vers l'an 1100. C'est donc vers le XIe siècle que ce mot se trouve introduit en Occident, où il a supplanté l'ancienne dénomination.

« Son étymologie se rattache, suivant une opinion émise par Huet et acceptée par Littré, à une forme arabe, telle que *athmoud* ou *othmoud*, qui serait devenue directement antimoine : ou bien *ithmid*, dérivé de στίμμι, avec addition de l'article *al* altéré dans sa forme. Peut-être d'ailleurs le mot grec στίμμι était-il lui-même d'origine orientale, auquel cas les Arabes n'auraient pas eu besoin

de l'emprunter aux Grecs. Quoi qu'il en soit, on trouve divers exemples de ce genre d'altération dans les transcriptions latines des mots arabes relatés au *Lexicon alchemiæ* de Rulandus (1612); par exemple le mot *tinkar* (le borax des alchimistes latins, qui signifie soudure ou fondant vitreux) s'écrit aussi *attinkar* ou *anticar*. Au mot même *antimonium* est citée encore comme synonyme la forme analogue *antistini*. Les transcriptions des mots techniques et des noms de lieux arabes et grecs, dans le latin du moyen âge, sont fécondes en altérations de cette espèce. »

« Aucun corps, dit Fourcroy. n'a été plus étudié que l'antimoine, aucun n'a été l'objet d'un plus grand nombre de travaux, et il n'en est pas sur lequel on ait tant écrit. On pourrait former, en quelque sorte, une bibliothèque des seuls traités dont il a été le sujet. Les alchimistes qui l'ont regardé, dans tous les temps, comme la matière la plus appropriée au but de leurs recherches, ont fait des travaux immenses sur ce minéral, et l'ont, pour ainsi dire, tourmenté de toutes les manières; d'un autre côté, il offrait de grands motifs d'espérance aux adeptes, et beaucoup d'entre eux y ont cherché la médecine universelle. Il serait difficile de compter le nombre immense de préparations médicinales qu'on a faites avec la mine d'antimoine et son métal. Tous les hommes qui se sont occupés de l'art de guérir et de la chimie ont eu, pendant longtemps, des opinions exagérées à ce sujet. Les uns ne voulaient trouver de bons et de grands remèdes que dans les antimoniaux; les autres n'y voyaient qu'un poison et pensaient qu'il fallait le bannir de la médecine. Il était difficile de rester indifférent sur un corps aussi important; et c'est à cela que sont dus la grande masse d'espériences et le grand nombre de dissertations faites sur l'antimoine. »

L'emploi de l'antimoine dans la thérapeutique avait donné lieu à tant d'abus qu'en 1566, sur une décision de la Faculté de Paris, le Parlement en proscrivit l'usage ; Paumier, médecin de Caen et chimiste, fut repoussé du corps des médecins pour l'avoir employé en 1607. Ce ne fut qu'en 1624 qu'un nouvel arrêté mit fin à cette interdiction. Sala, au commencement du XVIIe siècle, insista sur les précautions infinies avec lesquelles il importe d'administrer les préparations antimoniales. « Quiconque, dit-il, aime sa santé doit se tenir en garde contre ces médicaments. Indépendamment de l'arsenic qui s'y trouve naturellement, l'antimoine peut, en se combinant avec d'autres corps, acquérir des propriétés vénéneuses, de même que le mercure, qui en lui-même n'est pas un poison, peut le devenir à l'état de sublimé. »

L'antimoine est désignée dans les écrits des alchimistes sous des noms assez nombreux.

« L'antimoine, dit Lemery, ne se dissout bien qu'avec l'eau régale, et c'est ce qui a fait croire à beaucoup d'alchimistes que ce minéral était un or imparfait, ou le premier être de l'or.

« Ils l'ont nommée tantôt *lion rouge*, tantôt le *loup*, parce qu'étant ouvert il devient rouge, et qu'il dévore tous les métaux, excepté l'or. Ils l'ont nommé la *racine des métaux*, à cause qu'on en trouve dans les mines métalliques; d'autres fois *Prothée*, parce qu'il reçoit diverses formes et couleurs; d'autres fois *Plomb*

sacré, le *Plomb des Philosophes*, le *Plomb des Sages*, parce qu'ils ont cru qu'il avait du rapport à la nature de Saturne qui dévorait ses enfants, comme il dévore les métaux... »

Au XVIe siècle on se servait déjà d'un alliage d'antimoine et de bismuth pour fondre les caractères d'imprimerie; à ce sujet, Césalpin fait remarquer que l'antimoine rend fragiles les métaux avec lesquels on l'allie.

Lemery est le premier chimiste qui, vers la fin du XVIIe siècle, profitant de tous les travaux de ses prédécesseurs et y ajoutant beaucoup des siens, ait parlé raisonnablement des propriétés de ce métal. Son *Traité sur l'antimoine* contient un grand nombre d'expériences curieuses et de procédés exacts sur l'antimoine et son sulfure.

En 1788, Mender a fait, dans une monographie, une histoire complète de l'antimoine, et a donné, pour la première fois, une analyse exacte de ses mines.

Presque tous les anciens chimistes se sont occupés de l'antimoine; aussi le nombre des écrivains qui ont fait une étude particulière de ce métal est si grand que c'est en vain qu'on essayerait de présenter une liste complète de leurs noms.

Geoffroy a inséré dans les volumes de l'Académie plusieurs mémoires relatifs à l'antimoine. En 1782, Bergman a publié une dissertation sur ses combinaisons sulfurées. Schéele, Macquer et Rouelle ont donné différents procédés pour la préparation des médicaments antimoniaux. Plus récemment, Thénard, Proust et Berzélius sont les chimistes qui ont répandu le plus de lumières sur les propriétés de l'antimoine.

PRINCIPAUX COMPOSÉS DE L'ANTIMOINE.

Régule d'antimoine. — « Prenez, dit Lemery, douze onces de tartre blanc et six onzes de salpêtre raffiné : mettez-les en poudre, et les ayant mêlés exactement, faites rougir un grand creuset entre les charbons, puis jetez dedans une cuillerée de votre mélange, et le couvrez d'une tuile, il se fera une détonation, laquelle étant passée, vous continuerez à mettre des cuillerées dudit mélange dans le creuset successivement, jusqu'à ce que tout y soit entré : faites alors un grand feu autour, et quand la matière sera en fusion, versez-la dans un mortier, ou dans un culot de fer graissé avec du suif, et chauffé, puis avec des pincettes frappez les côtés dudit culot ou du mortier, afin de faire précipiter le régule au fond : lorsqu'il sera froid, vous le séparerez des scories qui seront dessus avec un coup de marteau, vous aurez une masse de très beau régule d'antimoine étoilé, aussi pur qu'il le peut être, pesant six onces et un dragme ; il purge par haut et par bas, étant donné en poudre subtile par la bouche ; la dose en est depuis deux grains jusqu'à huit.

« Si on le fait refondre, et qu'on le forme en balles de la grosseur d'une pilule, on aura la *pilule perpétuelle*, c'est-à-dire, qui étant prise et rendue cinquante fois, aura purgé à chaque fois, et à peine est-il sensible qu'elle soit diminuée de poids.

« Lorsqu'on avale la pilule perpétuelle, elle est entraînée par sa pesanteur, et

elle purge par bas : on la lave : et on la redonne comme devant, et ainsi perpétuellement.

« On fait fondre ce régule dans un creuset, puis on le jette dans des moules pour faire des tasses et des gobelets, mais ce n'est pas sans peine, à cause de l'aigreur du régule qui empêche souvent que les parties ne se lient assez pour s'étendre. Si on laisse du vin blanc dans ces tasses ou gobelets, il devient vomitif, comme le vin émétique ordinaire. »

Kermès minéral. — Le kermès employé en médecine est constitué par du protosulfure d'antimoine amorphe, combiné à une petite quantité de sulfure alcalin, et contenant, à l'état de mélange, des proportions variables d'oxyde d'antimoine libre ou d'antimonite de potasse et de soude. Ce composé acquit, vers le commencement du XVIIIe siècle, une grande célébrité en raison de ses vertus médicinales ; on le nommait Kermès minéral ou poudre des Chartreux.

Son mode de préparation, découvert d'abord par Glauber, et ensuite par Lemery et Elder, fut, pour la première fois, mis en vogue en France par un prêtre nommé Simon, qui en tenait le secret de La Ligerie, chirurgien, à qui un élève de Glauber en avait donné communication. Le gouvernement français acheta de La Ligerie le secret de cette méthode de préparation, et la publia en 1720.

Elle consistait à faire bouillir, à plusieurs reprises, une dissolution de potasse très étendue sur du sulfure d'antimoine. Il se précipitait, par le refroidissement, une petite quantité de kermès. Mais les pharmaciens adoptèrent de préférence le procédé suivant dû à Lemery. Après avoir trituré ensemble dans un mortier 16 parties de sulfure d'antimoine, 8 parties de potasse du commerce, et 1 partie de soufre, on fait fondre le mélange dans un creuset et on met la masse dans un vaisseau de fer. Lorsqu'elle est refroidie on la réduit en poudre, on la fait bouillir dans une suffisante quantité d'eau, et on filtre la liqueur pendant qu'elle est encore chaude. Elle laisse déposer en abondance, par refroidissement, le kermès à l'état d'une poudre jaune, qu'on édulcore ensuite avec une quantité suffisante d'eau et qu'on fait sécher.

Si, dans la liqueur qui a laissé déposer le kermès, on ajoute de l'acide chlorhydrique, il se précipite du sulfure d'antimoine mêlé de pentasulfure, que les anciens chimistes désignaient sous le nom de *soufre doré*.

Tartrate de potasse et d'antimoine. (*Émétique, Tartre stibié*). — On attribue généralement la découverte de ce sel à Hadrien de Mynsicht, qui le fit connaître en 1631, dans son *Thesaurus medico-chimicus*. Mais nous avons vu que Basile Valentin avait déjà une vague connaissance de cette préparation. Cornachinus, dans un traité ayant pour titre *Methodus in pulverem*, qui parut en Italie en 1620, indique la méthode de préparation d'une poudre de l'invention de Dudley, comte de Warwick, qui avait en Italie une grande réputation. Cette poudre était un composé de scammonée, de sulfure d'antimoine et de tartre, triturés ensemble.

On prépara d'abord l'émétique en faisant bouillir ensemble dans l'eau, du tartre et ce qu'on désignait alors sous le nom de *crocus metallorum*, qu'on obtenait en faisant détoner dans un creuset parties égales en poids de sulfure d'antimoine et de salpêtre, et en lavant ensuite le résidu dans l'eau jusqu'à ce que celle-ci en sorte sans saveur. Après avoir filtré la liqueur, on l'évaporait jusqu'à ce

qu'elle donnât des cristaux. Il y avait du reste, un grand nombre d'autres recettes qui ont été recueillies et décrites par Bergman dans sa dissertation sur le *tartre antimoiné*.

Le *vin émétique* se préparait en mettant dans 2 litres de vin blanc, pendant 24 heures, une once de *foie d'antimoine*, obtenu par la déflagration du sulfure d'antimoine avec le salpêtre.

La plupart des chimistes croyaient que l'antimoine rendait le vin émétique sans rien perdre de son poids. Vigani, chimiste italien du XVIIe siècle, affirma, au contraire, que, dans ce cas, l'antimoine, quel que soit le composé employé, diminue un peu de son poids, et que l'émétisation du vin est produite par la combinaison des particules du tartre avec des particules antimoniales.

On faisait également le vin émétique au moyen du *verre d'antimoine*, qui devenait, suivant le temps de l'immersion, un vomitif ou un purgatif. Sala raconte l'histoire d'un allemand, cumulant les fonctions de médecin et d'apothicaire, que les malades venaient voir de plusieurs lieues à la ronde, pour le consulter et pour lui emprunter un morceau de verre d'antimoine. Suivant que le malade avait besoin d'un médicament plus ou moins actif, il laissait cette substance trois, quatre, cinq heures en contact avec le vin qu'il devait boire. Ce morceau de verre d'antimoine avait ainsi circulé, pendant l'espace de quatre ans, dans tous les pays d'alentour ; il avait été prêté à plusieurs centaines de paysans, et chacun d'eux, en le rapportant à son propriétaire, l'avait accompagné d'une douzaine d'œufs.

BISMUTH.

Il est probable que les anciens connaissaient le bismuth, mais ils le confondaient avec le plomb et l'étain. C'est Basile Valentin qui, en 1413, le signala, pour la première fois, dans les termes suivants : « L'antimoine est le bâtard du plomb, de même que le bismuth, ou marcassite, est le bâtard de l'étain ».

Agricola, dans un traité ayant pour titre *Bermannus*, qui date au moins de 1529, décrit le bismuth comme étant bien connu en Allemagne, et le considère comme un métal particulier.

Les mineurs lui avaient donné le nom de *tectum argenti*, parce qu'ils le regardaient comme de l'argent dont la formation n'était pas encore achevée.

Jusqu'à la fin du XVIIe siècle, on considéra le bismuth comme une espèce de plomb. Suivant Etmuller, il y a trois espèces de plomb, savoir, le plomb ordinaire, l'étain et le bismuth ; mais c'est ce dernier métal qui approche le plus près de l'argent.

Lemery, dans son *Cours de chymie*, ne croit pas que le bismuth soit un métal particulier. « Le bismuth, dit-il, est une matière métallique, blanche, polie, sulfureuse, ressemblante à l'étain, mais dure, aigre, cassante, disposée en facettes ou écailles luisantes, éclatantes comme de petites glaces, d'où vient son nom. Les auteurs ne conviennent pas bien sur son histoire : les anciens préten-

dent que c'est une marcassite naturelle, ou un étain imparfait qu'on trouve dans les mines d'étain ; mais les modernes croyent avec beaucoup plus de vraisemblance que c'est un régule d'étain préparé artificiellement par les Anglais : ma pensée sur ce sujet est qu'il y a du bismuth naturel, mais qu'il est rare, et que celui qu'on nous apporte communément d'Angleterre est artificiel. Quoi qu'il en soit, il est certain qu'on fait un fort beau bismuth avec l'étain, le tartre et le salpêtre ; quelques-uns y mêlent aussi de l'arsenic ».

Dans les *Mémoires de l'Académie* pour l'année 1713, il est dit que le bismuth est composé d'un minéral, d'un soufre grossier, de mercure, d'un peu d'arsenic et de beaucoup de terre.

En 1737, on croyait encore que le bismuth était un corps factice ; et on donnait, dans les pharmacopées de l'époque, la recette pour le préparer avec de l'étain, de l'arsenic, du tartre et du nitre. Hellot combattit cette opinion, en se basant sur ce fait, que les fondeurs des mines d'étain de la province de Cornouailles se servaient du véritable bismuth pour rendre leur étain brillant, dur et sonore, tandis qu'ils n'auraient eu à ajouter, si le bismuth avait été véritablement un corps artificiel, que les sels et l'arsenic qui entraient dans sa composition. « On trouve, ajoute-t-il dans son mémoire, la mine de bismuth mêlée à celle de cobalt, et dans les environs de la mine d'argent. Les ouvriers la regardent comme un indice assuré de la richesse de la mine. C'est pour cette raison qu'ils la nomment *argenti tectum*. Dès qu'ils rencontrent, en fouillant, une mine de bismuth, ils disent qu'ils sont venus trop tôt, étant persuadés que si on eût attendu, ce qui n'est encore que bismuth serait devenu argent ». Hellot, en traitant la mine de bismuth cobaltifère, par la voie sèche, obtint un culot de bismuth métallique. (*Mémoires de l'Académie*, année 1737).

En 1739, Pott publia une dissertation sur le bismuth, dans laquelle il rend compte de la manière dont ce métal se comporte avec différentes substances chimiques, ainsi que de plusieurs faits qu'il avait puisés dans les écrits des alchimistes.

En 1753, Geoffroy le jeune publia son *Analyse chimique du bismuth* dans laquelle il considère le bismuth comme un métal particulier, mais ayant de grandes analogies avec le plomb. Il constata entre autres faits intéressants que, contrairement à ce qu'avait avancé Pott, le bismuth augmente de poids par la calcination, que la chaux ainsi produite se vitrifie sans addition, et que le verre qui en résulte corrode les terres. Les conclusions de son mémoire sont les suivantes :

« Je crois avoir démontré qu'il y a de l'analogie entre le plomb et le bismuth.

« Car 1° Ces deux métaux augmentent de poids dans la calcination ;

« 2° Les chaux simples de l'un et de l'autre se vitrifient sans addition et dans le même espace de temps, avec un degré de chaleur égal ;

« 3° Le verre de plomb et le verre de bismuth corrodent tous deux les terres, quoiqu'avec une petite différence ;

« 4° J'ai réussi à faire du massicot avec le bismuth de même qu'avec le plomb ;

« 5° Le bismuth employé en même proportion que le plomb affine également bien l'argent :

« 6° Le bismuth, de même que le plomb, me paraît contenir toujours une portion d'argent ;

« 7° Le bismuth se convertit en litharge sur la coupelle, de même que le plomb ;

« 8° Le bismuth peut servir, aussi bien que le plomb, à essayer par la scorification les mines tenant or et argent ;

9° Le bismuth et le plomb peuvent être totalement volatilisés ».

Geoffroy avait l'intention de continuer ses expériences et de publier leurs résultats dans un second mémoire, mais la mort l'enleva avant l'achèvement de son plan.

Darcet, Rouelle, Monnet, Baumé, Bergman étudièrent ensuite le bismuth et ses principales combinaisons.

John Davy, en 1812, Lagerhielm, en 1814, Sérullas en 1827, firent connaître les principales combinaisons du bismuth avec l'oxygène, le soufre, le chlore, le brome, combinaisons qui furent étudiées plus tard par Jacquelain et Stromeyer, puis par Schneider et Nicklès.

Le minerai le plus important est le *bismuth natif*, que l'on rencontre en Saxe, en Bohême, en Carinthie, en Suède, en Norwège, en Angleterre, etc. ; on le débarrasse de ses gangues par liquation.

En France, on ne connaît jusqu'à présent qu'un seul gisement de bismuth, qui a été découvert, en 1873, par M. A. Carnot, à Meymac, dans le département de la Corrèze. Le minerai se compose de bismuth hydrocarbonaté, mélangé de bismuth natif, de wolfram, de plomb carbonaté et sulfaté, de mispickel, etc.

M. Carnot a indiqué le procédé suivant pour en extraire le bismuth : On attaque le minerai, à une douce chaleur, par l'acide chlorhydrique, après l'avoir grossièrement pulvérisé ; on filtre et on soumet le résidu à un second traitement semblable, puis à un troisième. On introduit alors, dans la liqueur filtrée, des barreaux de fer qui précipitent le bismuth sous forme d'une poudre noire et pesante, que l'on sépare du liquide. On lave cette poudre, on la comprime et on la sèche, puis on la tasse dans un creuset de plombagine, qu'on achève de remplir avec du charbon pilé, et on chauffe dans un four de calcination pendant 3/4 d'heure, sans dépasser le rouge. Le bismuth fondu est coulé en lingots ; il renferme une petite quantité d'arsenic, d'antimoine et de plomb.

Sous-azotate de bismuth. — « Le magistère de bismuth, dit Lemery, est de l'étain de glace dissous et précipité en une poudre très blanche.

« Dissolvez dans un matras une once de bismuth en poudre grossière, avec trois onces d'esprit de nitre (acide nitrique) ; versez la dissolution dans une terrine bien nette, et jetez dessus cinq ou six livres d'eau de fontaine, en laquelle vous aurez fait fondre auparavant demi-once de sel marin, vous verrez qu'il se précipitera une poudre blanche : versez l'eau par inclination, et lavez plusieurs fois ce magistère, puis le faites sécher à l'ombre, vous en aurez une once et une drachme ; c'est un cosmétique appelé *Blanc d'Espagne*, qui blanchit le visage. On s'en sert mêlé dans une pommade, ou délayé dans de l'eau de lys ; les perruquiers s'en servent aussi pour embellir leurs cheveux...

« Si par curiosité on prend de l'eau qui aura servi à la précipitation du magistère de bismuth, qu'on la filtre, et qu'on écrive avec cette liqueur, se servant d'une plume neuve, sur du papier blanc, l'écriture ne paraîtra pas; mais si après l'avoir laissé sécher, on la frotte légèrement avec un coton imbu de la décoction des scories de régule d'antimoine, elle paraîtra fort noire ».

ÉTAIN

« Le brillant métallique, les couleurs vives attirent les regards de l'enfant, dit Fournet, et quoiqu'il devienne homme, ses yeux restent toujours enfants. On conçoit donc que les pyrites éclatantes, les minerais de cuivre aux belles nuances ont dû, de bonne heure, fixer l'attention du mineur. Le feu jaillit bientôt de la pyrite sulfureuse, et d'une main active il fit ensuite sortir le cuivre de ses réceptacles souterrains. Chemin faisant, il rencontra l'oxyde d'étain dont les minerais d'aspect pierreux, quelquefois vitreux, bruns ou noirs, étaient loin de posséder les attraits des précédents. Toutefois, en raison de leur grande pesanteur, ils ne devaient évidemment pas se soustraire à ses expérimentations, puisque déjà, par le cuivre, il avait appris à apprécier l'intérêt que peut offrir une matière plus dense ou plus lourde qu'une autre. J'ai d'ailleurs expliqué que les deux espèces sont souvent associées dans le même filon, et si elles ne se montrent pas toujours tricotées ensemble, on peut du moins les voir distribuées dans un district métallifère très restreint. Enfin, si les masses stannifères sont parfois isolées, les connaissances du mineur, déjà développées, lui ont suffi pour reconnaître la nature de la substance qui s'offrait à sa vue. C'est ainsi qu'en procédant de pas en pas, il est arrivé à rencontrer l'étain oxydé à l'état de sables et de cailloux provenant de la destruction superficielle de ses gîtes primitifs, destruction qui fut occasionnée par l'arrivée de courants impétueux. De là ses dépôts dits d'alluvion et dont l'exploitation se fait, dans divers pays, de concurrence avec celle des amas maintenus dans leur place originaire. »

Mais s'il a été difficile à l'homme de distinguer de prime abord les minerais d'étain, ceux-ci une fois connus, il lui devint très aisé d'en isoler le métal; la métallurgie de l'étain est, en effet, une des plus simples.

« Le cuivre était abondant sur le territoire alors connu, dit M. Dufresné, tandis que l'étain ne se rencontrait qu'en peu d'endroits; aussi l'exploitation des gîtes stannifères et le transport du métal sont pour l'historien des sujets d'étude d'une grande importance. L'Indou-Kousch et le Caucase étaient alors les deux seuls points d'où pouvait rayonner l'étain dans les pays situés plus à l'Occident, et principalement dans les vallées de l'Euphrate, du Tigre et du Nil. Nous pouvons en conclure qu'à l'époque des pyramides, c'est-à-dire plus de 4.000 ans avant J.-C., un actif commerce avait lieu entre les cités égyptiennes du Delta et les gorges du pays de Bamian où l'Hilmend prend sa source, ou les vallées escarpées des contreforts du Caucase alors habitées par les Caspiens, les Tibaréniens, les Moschiens, peuples de mineurs et de métallurgistes.

« Au temps d'Homère, l'étain avait encore conservé sa valeur et servait d'ornement comme l'argent. Vulcain l'entremêle à l'or sur le bouclier d'Achille ; les cnémides du héros sont fabriquées avec le flexible étain.

« C'est vers le temps de la guerre de Troie que les Tyriens découvrirent les mines d'étain du nord de l'Espagne, dont l'abondance les dispensa de la navigation difficile de l'Euxin. Cette exploitation durait depuis 500 ans quand leur esprit d'aventure, ou peut-être l'épuisement des mines d'Ibérie, les amena à découvrir le gisement d'étain de la côte du Cornwall, environ un siècle avant la fondation de Marseille.

« Un autre peuple, les Étrusques (ou les Pélasges), jouissait de cet avantage incomparable de posséder chez lui à la fois des gisements de cuivre et des filons d'étain. Il est incontestable que ce fait a dû considérablement faciliter l'extension de leur commerce extérieur, et qu'il peut expliquer dans une certaine mesure la profusion des objets de fabrication étrusque que les fouilles nous révèlent aujourd'hui, à une distance considérable de leur lieu d'origine.

« La découverte des mines du Cornwall ne s'est pas faite tout d'un coup, il est probable que les Phéniciens y furent amenés par suite de leurs progrès successifs en géographie et de leur commerce d'échange avec les naturels de la Gaule. En effet, nos ancêtres ont exploité sur notre sol des mines d'étain, dont les gîtes principaux, depuis la Creuse jusqu'à la Bretagne, jalonnent la route de la Méditerranée aux Iles Britanniques. » (Rapport sur l'exposition universelle de 1878. *Introduction à la métallurgie* par Dufresné).

Selon Diodore de Sicile, les Bretons des environs du promotoire *Belerium* étaient en rapport avec les marchands qui venaient acheter leur métal, et se montraient plus civils que les autres envers les étrangers. « Ils retirent l'étain du sol terreux, et, quand ils l'ont dilaté par le feu, ils le portent dans une île du nom d'Ictis, près de laquelle on voit comme des îles, lorsque la mer est à son plein ; mais à marée basse le sol est à sec, et ils peuvent y transporter l'étain dans des chars. » C'est de ces îles que les marchands l'emportaient dans la Gaule ; une fois sur la terre ferme, ils l'amenaient à dos de cheval jusqu'à l'entrée de la rivière Eridanus (1).

Les Phéniciens et les Carthaginois, qui réalisaient de gros bénéfices par ce commerce, dissimulaient avec le plus grand soin la route qu'ils suivaient pour se procurer l'étain.

Les Romains, dans le but de découvrir le lieu du marché, firent suivre, dit-on, un navire phénicien qui se rendait en Bretagne ; mais le capitaine, en s'é-

(1) « Les Bretons des environs du promontoire Bélérium, dit Diodore de Sicile, préparent l'étain en traitant avec art la mine qui le contient. Cette mine est pierreuse et se trouve en filons dans le sein de la terre, où les ouvriers l'extraient et la purifient en la fondant. Après avoir donné à la masse métallique la forme d'un dé, ils la transportent dans une île située en face de la Bretagne et appelée Ictis (île de Wight), ils transportent ces masses d'étain sur des chariots, au moment de la marée basse, où l'espace intermédiaire est mis à sec. Là les marchands achètent l'étain des indigènes, et le font transporter dans la Gaule. Enfin ils le chargent sur des chevaux, et traversent la Gaule à pied, dans l'espace de trente jours, jusqu'à l'embouchure du Rhône. »

chouant à dessein, fit échouer le bâtiment romain, et jetant sa cargaison à la mer, parvint à s'échapper. Ses concitoyens, reconnaissants de cet acte de patriotisme, décidèrent que la perte lui serait remboursée sur le trésor public. Grâce à leur extrême prudence, les Phéniciens conservèrent pendant plus de trois siècles le monopole de ce commerce (1).

« Le plomb blanc (étain), dit Pline, est très précieux, les Grecs l'ont appelé *cassitéros*, et ils ont répandu la fable qu'on le tirait des îles de l'Océan Atlantique, et qu'on l'apportait dans des barques d'osier revêtues de cuir. On sait présentement que la Lusitanie et la Gallicie le produisent. C'est un sable à fleur de terre, de couleur noire, qu'on ne reconnaît qu'au poids.

« Il est entremêlé de petits graviers, surtout dans les torrents desséchés. Les mineurs lavent ce sable, et calcinent le dépôt dans des fourneaux. » Pline attribue l'invention de l'étamage aux Gaulois.

L'importance de l'étain dans la Bretagne, au temps de Rome, était telle que Tacite considérait l'exploitation des mines de ce métal, comme le gage suffisant d'une conquête chèrement acquise.

Après la destruction de Carthage, ce furent les Phocéens de Marseille qui s'emparèrent de ce commerce ; ils transportèrent l'étain britannique à Narbonne, qui en devint l'entrepôt général. L'Espagne en fournissait également des quantités considérables.

En Asie existent aussi, dans les îles de la Sonde, des mines d'étain. Le transport de cet étain vers l'Asie Occidentale se faisait autrefois par mer, jusqu'au golfe Persique et à la mer Rouge, au moyen d'une navigation longue et pénible ; de là il passait sur les côtes de la Méditerranée, où il venait faire faire concurrence à l'étain des îles Cassitérides, transporté, soit à travers la Gaule, soit par le détroit de Gadès, ainsi qu'à celui des gîtes moins abondants de la Gaule centrale. On ignore si les anciens ont connu les mines d'étain de la Thrace, de la Saxe et de la Bohême.

L'étain d'Allemagne ne parut sur le marché qu'au XIIe siècle, mais avec une telle abondance qu'il se vendit jusqu'en Angleterre. Au XVIe siècle, le prix de ce métal baissa d'une manière notable, par suite de l'arrivée de l'étain de Malacca et de Banca.

D'après une note de M. Bapst, il existerait, au dire d'un voyageur russe, M. Ogorodnikoff, des mines d'étain à 120 kil. de la ville de Meched et dans divers points du Khorassan, mais les renseignements sont regardés par l'auteur même

(1) « Dans le principe, dit Strabon, les Phéniciens de Gadira étaient le seul peuple qui envoyât des vaisseaux trafiquer dans les îles Cassitérides, et ils cachaient soigneusement à tous les autres la route qui y mène. Il arriva même qu'un patron de navire phénicien, qui se voyait suivi par des bâtiments romains, dont les pilotes avaient espéré de pouvoir ainsi connaître la route de ces comptoirs, s'échoua volontairement et par pure jalousie nationale sur un bas-fond, où il savait entraîner les Romains à une perte assurée ; mais ayant réussi, lui, à s'échapper du milieu de ce naufrage général, il fut indemnisé par l'État des marchandises qu'il avait perdues. A force d'essayer cependant, les Romains finirent par découvrir la route de ces îles. Ce fut Publius Crassus qui y passa le premier, et, comme il reconnut le peu d'épaisseur des filons et le caractère pacifique des habitants, il donna toutes les indications pouvant faciliter la libre pratique de ces parages. »

comme très incertain, « Cependant, dit à ce sujet, M. Berthelot, circonstance remarquable, ils se trouvent en certain accord avec un passage de Strabon, que m'a indiqué M. P. Tannery. Strabon signale, en effet, (Liv. XV, chap. II, 10) des mines d'étain dans la Drangiane, région qui correspond au sud du Khorassan, au-dessous d'Hérat, vers les limites occidentales de notre Afghanistan. »

« Les alchimistes, dit Fourcroy, se sont beaucoup occupés de l'étain; ils l'ont nommé Jupiter, et ils ont désigné ses diverses préparations sous le nom de *Joviales*. En le comparant à cette planète, ils expliquaient ainsi, suivant Boerhaave, le signe hiéroglyphique par lequel ils le représentaient. La motié gauche de ce signe offrait le caractère de la lune et du croissant, auquel était liée, à droite, la croix, signe de l'âcreté, de la qualité rongeante, employé si souvent pour désigner cette propriété dans les acides. Ils exprimaient par là un rapport remarquable de l'étain avec l'argent; rapport qui, suivant eux, était bien connu de tous les essayeurs par sa fixité dans la coupelle, et de plus l'union d'un prétendu soufre cru, dont il s'agissait de le débarrasser par sa transmutation en argent. Cette chimère a longtemps tourmenté l'esprit des alchimistes, et ils y ont puisé tous les travaux qu'ils ont fait sur ce métal.

« L'étain a été examiné par un grand nombre de chimistes habiles; ceux qui s'occupaient des opérations de l'art sous le rapport pharmaceutique ont essayé de le préparer de beaucoup de manières diverses, moins cependant que le fer, l'antimoine et le mercure, pour en approprier l'usage à diverses maladies. La Poterie ou Poterius s'est distingué dans cette classe, et il a donné son nom à une préparation médicale d'étain, l'*antithectique*. C'est cependant un des métaux dans lesquels les chimistes pharmacologistes ont eu le moins de confiance; la plupart y ont redouté un âcre arsenical dont ils y admettaient la présence. Margraff a autorisé cette crainte et augmenté ce soupçon en donnant une analyse de ce métal, où il avait dit avoir trouvé en effet une proportion effrayante d'arsenic. Schultz avait cependant annoncé que l'étain pur ne contenait rien de dangereux, et le beau travail de Bayen sur cet objet a dissipé tous les nuages et détruit toutes les craintes que les résultats étrangement erronnés de Margraff avaient répandu sur son usage économique.

« Les auteurs systématiques de chimie, et surtout les descripteurs de procédés, depuis Lemery jusqu'à Rouelle, ont beaucoup étendu les connaissances sur ce métal. Ils l'ont successivement traité par les principaux acides, les sels, les alcalis; ils en ont étudié les alliages, les diverses combinaisons : c'est surtout à Macquer et au citoyen Baumé qu'on doit le plus grand nombre d'expériences sur cet objet. De leur côté, les minéralogistes et les métallurgistes ont étudié avec soin, et ses divers états dans la nature, et les procédés d'essais et d'exploitation de ses mines.

« Je ne connais point d'auteurs monographes qui aient entrepris encore de faire une histoire chimique complète de l'étain. Les grands articles de Baumé, de Macquer, de Wasserberg et de Gren présentent bien l'ensemble des principales connaissances acquises à l'époque de la publication de leurs ouvrages sur l'étain; mais il n'a point encore eu d'historien spécial, comme l'antimoine, le mercure, le fer, l'argent, l'or et le platine; et cependant ses propriétés remar-

quables et ses usages importants auraient dû en quelque sorte lui mériter cet honneur. A la vérité, on a beaucoup de mémoires particuliers sur quelques-unes de ses combinaisons. Libavius a le premier découvert le singulier produit de la décomposition du muriate suroxygéné de mercure par l'étain, et donné son nom à ce produit. Bergman a traité d'une mine d'étain sulfureuse ou d'une espèce d'*or mussif*, natif de Sibérie.

Bullion et Pelletier ont donné des dissertations très bien faites sur la préparation de cet oxyde d'étain sulfuré. Rouelle le cadet a publié des expériences utiles sur la décomposition du muriate suroxygéné de mercure par l'étain. Bayen et Charlard ont enrichi la chimie d'une suite de recherches précieuses sur l'analyse des alliages de ce métal, et sur l'art d'en connaître la pureté ou les matières métalliques qui l'altèrent. »

Merret a donné, dans les *Transactions philosophiques* de l'année 1678, les détails suivants sur la métallurgie de l'étain dans la Cornouailles :

« On travaille le minerai de la manière suivante : on le brise et on le porte à un moulin d'eau, qui a des marteaux pareils à ceux des moulins à papier : on dispose les pierres minérales de façon qu'elles tombent par degrés dans une boîte avec des trous, dans laquelle entrent aussi les marteaux du moulin : par ce moyen elles sont écrasées, et l'eau qui passe continuellement par dessus emporte les parties terrestres, et les parties métalliques tombent par leur poids près du moulin ; c'est ainsi que se fait la première séparation.

« On prend alors les parties métalliques, qu'on dispose de façon dans le moulin, que l'eau passe encore une fois par dessus ; ensuite on les met sécher dans un fourneau sur des plats de fer, et on les fait moudre dans un moulin, dont les meules se trouvent dans les montagnes voisines.

« Après quoi, on lave de rechef les minerais, on les sèche, et on les place dans un fourneau de fusion : il y a une écume qui nage sur le métal dans la fonte, et qui coule du fourneau : cette écume ressemble aux scories de fer, et étant fondu avec du nouveau minerai, elle coule en métal.

« On fait des monceaux avec la terre qu'on a séparée des minerais, et dans six ou sept ans on en tire encore du métal, et les mineurs y font beaucoup de profit : on a remarqué qu'il faut ce terme d'années, avant qu'on puisse travailler cette terre avec avantage. »

PRINCIPAUX COMPOSÉS DE L'ÉTAIN

Bichlorure d'étain *(Liqueur fumante de Libavius).* — Libavius, chimiste du XVIe siècle, préparait le bichlorure d'étain par un procédé analogue à celui qu'on emploie encore aujourd'hui, en soumettant à la distillation une partie d'étain et quatre parties de sublimé corrosif. « Libavius, dit le D^r^ Hœfer, a donné son nom à un sel d'étain (bichlorure) appelé *liqueur* ou *esprit fumant de Libavius*. Est-ce lui qui l'a découvert ? C'est douteux ; car il en dit à peine quelques mots, et il n'en parle que comme d'une chose dont l'invention ne lui appartient nullement. »

Pourpre de Cassius. — Cette matière a été découverte, en 1668, par Cassius, en plongeant une lame d'étain dans une dissolution d'or.

D'après Dumas et Berzélius, le pourpre de Cassius est un stannate double de protoxyde d'étain et de sous-oxyde d'or ; mais, suivant Debray, ce serait une laque stannique, colorée par de l'or très divisé.

Or mussif *(bisulfure d'étain)*. — On ignore la date de la découverte de ce composé. Kunckel a donné une formule pour le préparer.

TITANE.

Grégor, en 1791, ayant examiné un sable noir, ressemblant beaucoup à la poudre à canon, qui se trouve dans la vallée de Menachan, dans la Cornouailles, reconnut qu'il était presque entièrement composé de fer et d'un oxyde d'un nouveau métal, auquel il donna le nom de *menachite*. Il essaya, mais en vain, de réduire cet oxyde ; ses expériences suffirent cependant pour démontrer la nature métallique de cette substance, et que le métal qu'elle contenait était jusqu'alors complètement inconnu. Cette analyse, quelque curieuse et intéressante qu'elle soit, ne paraît pas avoir excité une grande attention, car personne ne songea à la répéter ni à vérifier les résultats énoncés par Grégor.

Klaproth, en 1795, fit l'analyse d'un minéral rouge brunâtre, connu des minéralogiste sous le nom de *schorl rouge de Hongrie*, et trouva qu'il était composé de l'oxyde d'un nouveau métal, auquel il donna le nom de *titanium*, mot insignifiant comme il en convient lui-même, qui a été traduit en français par celui de *titane*. Il caractérisa l'oxyde de ce métal par les propriétés suivantes : calciné, il passe du blanc au jaune, et du jaune au rouge ; au chalumeau, il donne un émail jaune et fournit des perles bleue, jaune et violette, avec les flux vitreux ; il est très avide d'oxygène ; il est précipité par les sulfures ; avec la noix de galle, il donne un précipité épais, brun, rougeâtre et semblable à du sang. Il essaya de réduire cet oxyde, mais sans succès ; il n'obtint que des scories brunes vers le fond, et d'un bleu grisâtre en dessus ; cependant ses expériences ne laissèrent aucun doute sur sa nature métallique.

En 1797, Klaproth examina le sable noir analysé par Grégor, et le trouva composé des oxydes de fer et de titane. La *menachite* de Grégor n'était donc autre chose que le *titanium* de Klaproth.

Vers la fin de 1795, Miché et Cordier, officiers des mines de la République, trouvèrent, dans le canton de St-Yriex (département de la Haute-Vienne) du schorl rouge en petites masses cassées, roulées et usées à leur surface, semées sur la terre dans les champs. Depuis longtemps on s'en était servi à la Manufacture de Sèvres, pour faire le brun sur les porcelaines ; mais on avait dû renoncer à son usage, à cause de l'extrême difficulté d'obtenir avec lui une teinte uniforme. En 1796, Vauquelin et Hecht analysèrent ce schorl et confirmèrent les résultats de Klaproth, en y ajoutant quelques faits nouveaux. Ils essayèrent également de réduire l'oxyde de titane, mais sans grand succès. Lowitz, de St-

Pétersbourg, en 1798, Lampadius en 1803, Laugier en 1814 firent successivement une série de recherches sur ce métal.

H. Rose a publié sur ce corps un certain nombre de mémoires très importants.

Les travaux de Wöhler et de Deville, qui, les premiers, ont isolé le titane métallique d'une façon certaine, d'Isidore-Pierre, de Thorpe, qui ont déterminé son équivalent, d'Ebelmen, de Marignac, de Hautefeuille, etc., ont jeté un grand jour sur les propriétés de ce métal.

Le titane a la propriété caractéristique de se combiner avec l'azote, en dégageant de la chaleur, chaque fois que les combinaisons de ce métal se trouvent soumises à un traitement tel qu'il puisse se produire du titane libre, et qu'en même temps il puisse se produire des combinaisons azotées, ou même de l'azote libre.

Berzélius, en attaquant le fluotitanate de potasse ou le bichlorure de titane par le potassium, puis traitant le résidu par l'eau, obtint une poudre foncée, devenant rougeâtre par la trituration avec un corps dur, soluble dans l'eau régale et brûlant à l'air avec formation d'acide titanique. Ce corps était du titane métallique impur, c'est-à-dire contenant des combinaisons de ce métal soit avec l'azote, soit avec l'azote et le carbone.

Wöhler opéra ensuite, en suivant le procédé de Berzélius, mais en ayant soin d'exclure absolument la présence de l'azote. A cet effet, il a attaqué le fluotitanate de potasse par le potassium dans un creuset couvert et placé sur une lampe à alcool. La décomposition est accompagnée de chaleur et de lumière. La masse refroidie est ensuite délayée dans beaucoup d'eau ; les parties grises, qui contiennent de l'acide titanique, sont éliminées par décantation. La partie lourde est débarrassée, par des lavages à l'eau, du sel décomposé, puis séchée. Cependant d'après Wöhler et Deville, le titane ainsi obtenu renferme encore des azotures. Pour préparer le titane pur, ces deux chimistes ont placé dans un tube, traversé par un courant d'hydrogène, des nacelles contenant du sodium et du fluotitanate de potasse.

Le tube est chauffé dans un courant d'hydrogène sec, et privé d'air jusqu'à ce que la réaction soit terminée. Après le refroidissement, on traite la masse par l'eau bouillante. Ils obtinrent ainsi une poudre grise, amorphe, analogue au fer réduit par l'hydrogène ; vue sous un grossissement de cent fois, cette poudre se montre constituée par des petites masses frittées possédant la couleur du fer et douées de l'éclat métallique.

CHAPITRE XI

Vanadium. — Niobium. — Tantale. — Molybdène. — Tungstène.

NIOBIUM ET TANTALE

L'histoire du niobium est intimement liée à celle du tantale. Les acides niobique et tantalique se rencontrent presque constamment associés dans quelques minéraux rares, et les propriétés de ces deux acides métalliques présentent de si nombreuses analogies, qu'on les a pendant quelque temps confondus. En outre, la présence, dans ces minéraux, des acides titanique et tungstique, de la zircone et de la thorine, et leur association avec les oxydes de la cérite et l'yttria, dont la séparation est toujours fort délicate et souvent incertaine, ont compliqué l'étude de ces deux composés.

Le niobium fut signalé, en 1801, par Hatchett dans un minéral de Colombie, la *colombite*; il lui donna le nom de *colombium*. L'année suivante, Eckeberg trouva dans un minéral de Kimito, en Finlande *(tantalite)*, et dans un minéral d'Ytterby (*yttrotantalite*), un métal qu'il nomma *tantale*. En 1809, Wollaston crut reconnaître l'identité du columbium avec le tantale, opinion qui fut admise jusqu'en 1846, époque à laquelle H. Rose, étudiant les colombites ou tantalites de diverses origines, celles d'Amérique et celles de Bodenmais (Bavière), en retira deux acides ayant beaucoup d'analogie avec l'acide tantalique, et dont l'un rappelait par ses caractères un acide trouvé par Wöhler, en 1838, dans le *pyrochlore* et la tantalite de Bavière. Il nomma ces deux acides *acide niobique* et *acide pélopique*; mais, plus tard, il reconnut que ce dernier n'était qu'un degré inférieur d'oxydation du niobium, et il lui donna le nom d'*acide hyponiobique*. Aux acides niobique et hyponiobique, auxquels Rose avait attribué les formules NbO^3 et Nb^2O^3, correspondaient deux chlorures: le premier blanc, le second jaune; mais la transformation directe de ces deux chlorures l'un dans l'autre était impossible. Rose, ne pouvant s'expliquer cette particularité, crut devoir admettre, outre le niobium, une modification allotropique de ce métal, à laquelle il donna le nom d'*hyponiobium*. Mais Blomstrand d'abord, puis ensuite M. Marignac montrèrent que le chlorure hyponiobique n'était qu'un oxychlorure, de formule $NbOCl^3$; l'hyponiobium de Rose n'était donc que le radical NbO. De plus, il n'existe qu'un acide niobique, dont l'anhydride a pour formule, non NbO^3,

mais bien Nb^2O^3. La même conclusion s'applique à l'acide tantalique. La difficulté de séparer l'acide tantalique de l'acide niobique, qui sont constamment associés, amena d'autres confusions, et fit croire à l'existence d'éléments nouveaux : le *dianium* annoncé par de Kobell, et qui n'est autre chose que le niobium impur ; et l'*ilmenium* de Hermann, mélange de niobium et de tantale, comme le *neptunium* du même chimiste.

« Toutes les confusions cessèrent, dit M. Wilm, avec les travaux classiques de M. Marignac sur les fluorures de niobium et de tantale. Les acides de ces métaux étant traités par l'acide fluorhydrique, puis par le fluorure acide de potassium, fournissent, le premier, un fluoxyniobate de potassium soluble ; le second, un fluotantalate très peu soluble dans l'eau froide et cristallisant facilement. L'analyse de ces composés leur assigne les formules $NbOFl^5$. $2KFl$ et $TaFl^5K^2$, ce qui montre que les chlorures de ces métaux doivent avoir pour formules $NbOCl^3$, $NbCl^5$ et $TaCl^5$, conclusions confirmées pleinement par la densité de vapeur de ces composés d'après les déterminations de MM. Deville et Troost ».

Les chimistes et les minéralogistes américains appellent *colombium*, le métal que nous désignons sous le nom de *niobium*, pour rappeler que, si Rose a distingué dans les minéraux du Bodenmais l'acide tantalique d'un autre acide qu'il a appelé niobique, ce dernier n'est autre que celui que Hatchett avait signalé, dès 1801, dans un minéral de Colombie.

VANADIUM

Del Rio, professeur de minéralogie à Mexico, crut reconnaître, en 1801, dans le plomb brun de Zimapan, l'existence d'un métal nouveau, voisin du chrome et de l'uranium ; il lui donna le nom d'*Erythronium*, à cause de la belle couleur rouge que prenaient ses sels sous l'influence du feu et des acides. Mais, un peu plus tard, il revint sur son opinion et décrivit le plomb brun de Zimapan comme un chromate basique de plomb, contenant 80,72 d'oxyde de plomb et 14,80 d'acide chromique. En 1805, Collet Descotils, en analysant ce même minerai de plomb, émettait une opinion identique. « La plupart des auteurs affirment, dit M. Parmentier, que c'est l'opinion de Collet Descotils qui a fait revenir Del Rio sur sa première idée, mais c'est là un point douteux ».

En 1830, Selfström trouva un nouveau métal dans un fer suédois, remarquable par sa grande ductilité et extrait de la mine de fer de Taberg, non loin du Jönköpind, en Smaland. « Il y a déjà plusieurs années, dit Selfström, que le directeur des mines, Rinmann, pour découvrir facilement si un fer était cassant à froid, a donné une méthode qui repose sur la circonstance qu'un tel fer, attaqué par l'acide muriatique, donne une poudre noire. Ayant, par occasion, traité de cette manière un fer qui n'était pas cassant à froid, et enfin du fer d'Eckersholm, je fus très surpris de reconnaître dans ce dernier la réaction d'un fer cassant à froid, quoique le fer de Taberg passe pour le plus doux et le

plus tenace que nous ayons. Je n'eus pas alors le loisir de chercher quelle était la nature de la poudre noire ; mais, en avril 1830, je repris mes expériences pour voir si elle contenait du phosphore ou toute autre substance, ce qui n'était pas pour moi sans importance. Je fis dissoudre une quantité notable de fer dans l'acide muriatique, et je remarquai que, pendant la dissolution, quelques parties de fer, principalement celles qui laissaient déposer la poudre noire, se dissolvaient plus rapidement que les autres, de manière qu'il restait des veines creuses au milieu de la barre de fer.

« En examinant cette poudre noire, j'y reconnus de la silice, du fer, de l'alumine, de la chaux, du cuivre, du cobalt et un corps qui, sous quelques rapports, ressemblait au chrome et, sous d'autres, à l'urane. Je ne pus découvrir dans quel état était ce corps, parce que la petite quantité de poudre ne dépassait pas 2 décigrammes, et qu'en outre, plus de la moitié était de la silice.

« Après plusieurs expériences, je vis que ce n'était pas du chrome, et les essais comparatifs que je fis me prouvèrent que c'était encore moins de l'urane. J'avais cherché à comparer les plus hauts degrés d'oxydation, mais je dois remarquer que le vanadium s'est trouvé en partie au plus bas degré.

RÉACTION DE L'OXYDE D'URANE	RÉACTION DU VANADIUM
Dissolution dans l'acide muriatique.	
Couleur : Jaune pur.	Couleur : Jaune orangé.
Traitement par l'ammoniaque caustique.	
A précipité en jaune, surtout en chauffant.	N'a pas donné de précipité ; et, par un excès d'ammoniaque et en chauffant, la dissolution est devenue incolore.
Traitement par le carbonate d'ammoniaque en excès.	
Il s'est formé un précipité par l'ébullition.	Point de précipité.
Traitement par la lessive du sang.	
Précipité brun.	Précipité vert.
Traitement au chalumeau, avec beaucoup de borax.	
Le verre jaune supportait le soufflé sans se colorer, mais non le vert.	Le verre vert pouvait être soufflé sans coloration, mais non pas le jaune.
Traitement avec la soude au feu d'oxydation.	
Ne s'y dissout pas.	S'y dissout facilement.

« Ces réactions ont été confirmées plus tard, au mois de mai, dans le laboratoire de M. Berzélius. Le métal a été réduit par la chaleur avec le gaz hydro-

gène, et on a découvert qu'il possède un moindre degré d'oxydation donnant avec les acides des dissolutions bleu-vert, et qu'il est soluble dans les alcalis aussi bien que l'oxyde le plus élevé. Des recherches plus étendues ne pouvaient être faites alors, à cause d'affaires particulières ; d'ailleurs, ma petite provision, qui ne se montait pas à plus de 2 centigrammes, avait déjà été tout employée. »

Roscoe a, le premier, isolé le vanadium à peu près pur, et a fait voir que ce que Berzélius considérait comme le métal était un oxyde, VO^2, qu'il a appelé vanadyle. Cet oxyde se comporte, ainsi que l'uranyle, comme un véritable radical, et se retrouve dans la plupart des combinaisons du vanadium, décrites par Berzélius. Wöhler, quelque temps après la découverte de Selfström, fit voir que le minerai examiné par Del Rio contient bien du vanadium, et non du chrome.

MOLYBDÈNE

Le sulfure de molybdène natif ressemble tellement au graphite, qu'il a été confondu avec lui pendant fort longtemps. Pott et Quist avaient cependant reconnu quelques différences entre ces deux minéraux ; mais, dans le commerce, on les vendait l'un pour l'autre. Ce n'est qu'en 1778 que cessa cette confusion ; à cette époque, Schéele montra que le molybdène était très différent du graphite. En analysant le sulfure de molybdène, il obtint du soufre et une poudre blanche, possédant des propriétés acides, à laquelle il donna le nom d'*acide de molybdène*. Pelletier, en 1789, prouva que le molybdène des minéralogistes était une combinaison d'un métal particulier et de soufre, et qu'en le traitant par divers procédés, qui se réduisaient tous à séparer le soufre et à oxygéner le métal, Schéele avait donné naissance à cet acide, qui n'existe pas tout formé dans le minéral.

Bergman présumant, d'après les propriétés de cet acide, que ce devait être un oxyde métallique, engagea Hielm, en 1782, à rechercher les moyens nécessaires pour en isoler le métal. Il réussit à en extraire un métal, auquel il donna le nom grec du graphite, μολύβδαινα ; la terre acide de Schèele reçut le nom d'acide molybdique. Pour obtenir le molybdène, Hielm forma une pâte avec l'acide molybdique et de l'huile de lin, et la chauffa, dans un creuset, à un feu très vif.

TUNGSTÈNE

On trouva, en Suède, un minéral d'un blanc opaque, d'une grande densité, et, qu'en raison de cette dernière circonstance, on nomma *tungsten* ou *pierre pesante*.

Quelques minéralogistes considéraient cette substance comme étant un mine-

rai d'étain ; d'autres supposaient qu'il renfermait du fer. En 1781, Schéele en fit l'analyse et reconnut que ce minéral est composé de chaux et d'une substance particulière acide, à laquelle il donna le nom d'*acide de la tungstène*.

Bergman pensa que la base de cet acide était un métal, et cette conjecture fut pleinement confirmée par les expériences de deux chimistes espagnols, les frères d'Elhuyar, qui trouvèrent la même substance dans un minéral de couleur noire brunâtre, appelée par les Allemands *wolfram*, et qu'on avait considéré jusque-là comme un composé d'étain et de fer. Ils mirent un mélange d'acide tungstique, retiré du wolfram, avec du charbon en poudre dans un creuset fermé qu'il exposèrent à un feu très violent. Après refroidissement, ils ouvrirent le creuset et en retirèrent un bouton métallique d'un brun foncé, qui se réduisait en poudre entre les doigts. Cette poudre, examinée à la loupe, consistait en un assemblage de globules métalliques, dont quelques-uns étaient gros comme des têtes d'épingle. C'était le tungstène.

Les expériences des frères Elhuyart furent répétées, en 1796, par Vauquelin et Hecht, qui ne purent réussir à opérer la fusion du métal aussi complètement que l'avaient fait les chimistes espagnols.

CHAPITRE XII

Plomb. — Cuivre. — Mercure.

PLOMB.

La découverte de ce métal remonte à la plus haute antiquité ; les auteurs les plus anciens le citent comme un métal déjà employé depuis un temps immémorial.

L'abondance de ses minerais, la facilité de son traitement devaient, en effet, en répandre l'usage. Lorsqu'on eut découvert que la plupart de ses minerais renfermaient de l'argent, il fut travaillé avec ardeur.

Dès le temps de Job, on le réduisait en feuilles pour y graver des paroles avec un style de fer. Les poèmes d'Hésiode s'étaient transmis de cette manière dans la Béotie. Les Babyloniens employaient ces feuilles à garnir les joints des pierres de taille et les relier entre elles par des crampons de fer fixés avec du plomb fondu. Les constructions du Pirée furent, selon Thucydide, consolidées de la même manière. Sous le règne de Salomon, les galènes servaient au vernissage des poteries.

Le plomb était importé, en Grèce et en Egypte, disent MM. Petitgand et Ronna, avec le cuivre, l'or et l'argent, par les Phéniciens qui, le tirant en partie de l'Espagne, en trafiquaient avec les peuples d'Occident : ils en chargeaient leurs ancres et la proue de leurs navires.

« Pline en parle sous le nom de plomb noir, et, bien qu'il n'ait connu qu'une partie de ses propriétés, il avait su le distinguer de l'étain qu'on falsifiait déjà en l'y mêlant. Du temps de Cyrus, 599 ans avant J.-C., si l'on en croit Théognis, le plomb servait à l'affinage de l'or, mais ce fut plus tard seulement que l'affinage du plomb ou la coupellation paraît avoir été pratiqué : aux yeux des fondeurs romains, le plomb n'était qu'une impureté, une écume d'argent.

« Malgré sa vileté, le plomb eut ses emplois et ses préparations furent appliquées à des usages très divers. Les femmes de Lesbos l'incorporaient à leurs cosmétiques.

« Les Romains en couvraient leurs édifices et en faisaient des conduites pour amener l'eau à l'intérieur de leur demeures ; les frondeurs l'employaient sous forme de balles, et pendant longtemps la Bretagne paya son tribut au fisc romain

en lingots de plomb. Dans plusieurs localités d'Angleterre, on a découvert des plaques de plomb dont les inscriptions portaient des noms d'empereurs ; sur l'une d'elles, ramassée dans le Yorkshire, on lit d'un côté le nom de Domitianus, et sur le revers, celui de « Brigantium ».

« On a retrouvé également sur les rives de la Méditerrannée des lingots portant la marque du fondeur et d'une pureté telle, qu'on se demande quels étaient les procédés mis en œuvre pour y parvenir.

« Il ne paraît pas qu'on ait battu monnaie avec le plomb ; cependant, du temps de Septime Sévère, il servait à l'alliage des médailles, ce qui plus tard fut défendu pour réprimer l'industrie des faussaires et des faux monnayeurs.

« Mais si ces divers témoignages indiquent une industrie avancée, les historiens ne nous en ont pas révélé les procédés. Les fourneaux alors en usage, comme semblent l'attester les spécimens trouvés au milieu de ces immenses tas de scories laissés par l'antiquité sur les côtes d'Espagne, étaient des plus simples et de dimensions très réduites. En outre, nous voyons en Toscane et dans l'Andalousie les mêmes types se reproduire sur les haldes où les minerais de cuivre ont été traités. Les appareils que nous employons aujourd'hui diffèrent peu de ceux des anciens, et tel qui s'imagine avoir inventé un nouvel instrument, mieux combiné, n'a fait, en résumé, que reproduire à son issu des types dont l'origine se perd dans la nuit des temps ».

Dans le traitement le plus primitif, on grillait la galène pour en chasser le soufre ; on traitait ensuite le mélange d'oxyde et de sulfate, qui résultait de ce grillage, par le charbon de bois dans un fourneau à manche. Les types de ces fourneaux antiques de réduction furent sensiblement les mêmes dans l'Attique, en Espagne, en Angleterre et en Toscane, pour le traitement du plomb, du cuivre, du fer ou de l'étain.

L'Espagne et les Gaules possédaient les principales mines de plomb exploitées par les Romains. Les mines de Carthagène employaient dans les derniers temps de la République romaine 40.000 esclaves, et rapportaient 25.000 drachmes par jour, d'après Strabon. Les Romains savaient que le minerai de plomb est généralement argentifère ; aussi la galène était-elle soumise à un traitement préalable afin d'en retirer l'argent qu'elle contenait.

En France, les mines de plomb furent exploitées d'une manière assez avantageuse aux XIVe, XVe et XVIe siècles, principalement dans les Vosges et la Nièvre. La plupart de ces mines furent abandonnées dans la deuxième moitié du XVIIIe siècle.

« Dans l'alchimie, on a comparé le plomb à Saturne, non-seulement parce qu'on a cru ce métal comme le plus vieux et le père des autres, mais encore parce qu'on le regardait comme très froid ; parce qu'on lui attribuait la propriété d'absorber et de détruire en apparence presque tous les métaux, comme la fable disait que Saturne, le père des dieux, avait mangé ses enfants. Le signe du plomb, le même que celui de la planète Saturne, représenté autrefois par un croissant placé au bas et à droite, et surmonté à gauche par la croix, image de la qualité rongeante et acide, signifiait, suivant les alchimistes, que, malgré certaines analogies cachées avec l'argent, il était presque tout entier corrosif ; ce qui

prouvait, d'après eux, son action délétère et comme narcotique sur l'économie animale. C'est un des métaux que les alchimistes ont le plus tourmenté à leur manière, et sur lequel ils ont fourni le plus de procédés et d'expériences à l'alchimie. Ils ont eu la prétention de le convertir en argent, et même encore c'est un de ceux sur lesquels, à les entendre, leur *poudre de projection* avait le plus d'effet.

« Aux travaux singuliers et malheureux des alchimistes sur le plomb, ont succédé ceux des chimistes pharmacologistes, qui se sont proposé le but non moins chimérique, mais au moins plus utile et plus philosophique, d'enchaîner les fâcheuses propriétés de ce métal, et de le rendre avantageux à l'art de guérir. Leurs efforts, sans être entièrement infructueux, n'ont point eu le succès qu'ils cherchaient à obtenir. Les préparations de plomb, de quelque manière qu'elles soient faites, ne perdent point leur propriété engourdissante et paralysante ; on n'en a jamais pu tirer un parti avantageux que comme topique : encore leur administration exige-t-elle une grande prudence, et ne doit-elle être confiée qu'à des hommes très éclairés. Mais, tout en cherchant à mitiger l'âcreté du plomb, les premiers chimistes qui s'en sont occupés sous le point de vue pharmaceutique lui ont reconnu beaucoup de propriétés, et ont contribué en grande partie à son histoire chimique et philosophique.

« C'est de ces divers travaux préliminaires qu'ont profité les auteurs d'ouvrages systématiques de chimie, pour déterminer les propriétés spéciales et caractéristiques du plomb. Chacun de ces auteurs, de ceux surtout qui ont rédigé leurs traités d'après les démonstrations expérimentales qu'ils ont faites sur la science, et l'on conçoit bien que ce sont les seuls qui ont pu en embrasser l'ensemble autant que les détails, a enrichi l'histoire du plomb de quelques découvertes ou de quelques séries de recherches ou d'essais qui lui sont propres. Ainsi l'on voit peu à peu les détails de procédés, d'expériences, de résultats, s'augmenter sur le plomb dans les ouvrages successifs de Barner, Bohnius, Staal, Boerhaave, Juncker, Shaw, Macquer, Wallerius, Spielman, Cartheuser, Baumé, et surtout dans les traités plus modernes de Wasserberg et de Gren, qui, aux expériences de leurs prédécesseurs, ont ajouté leurs propres expériences.

« Les minéralogistes, les docimastiques et les métallurgistes, de leur côté, ont également concouru à compléter l'histoire des propriétés chimiques du plomb. C'est même à cet égard un des métaux qui a été le mieux étudié, et qui est aussi le mieux connu, sous le rapport de ses essais et de son exploitation. Quoiqu'il n'ait pas eu plus que l'étain, au moins considéré chimiquement, d'historien particulier et monographe, on trouve dans la bibliographie chimique un grand nombre de dissertations sur quelques-unes de ses propriétés ou de ses combinaisons, ou sur quelques parties de ses usages si multipliés et si importants. On s'est spécialement occupé de ses essais, de ses dissolutions, de ses oxydes et de ses alliages avec d'autres métaux considérés surtout du côté des arts. » (Fourcroy, *Système des Connaissances chimiques*).

PRINCIPAUX COMPOSÉS DU PLOMB

Litharge. — La litharge est appelée par Dioscoride λιθαργυρος, et par Pline, *scories de plomb*. On en distinguait deux espèces : l'une, appelée *chrysitis*, provenait de la purification de l'or au moyen du plomb ; l'autre, *argyritis*, était le résultat de la purification de l'argent par ce même moyen. On la préparait en divisant le plomb en lames minces, et en chauffant ces lames, que l'on remuait avec une baguette de fer, jusqu'à ce que le métal se soit converti en cendres.

Minium. — Le minium, qui était surtout employé par les anciens dans la peinture, s'obtenait pendant la calcination du minerai de plomb. On le sophistiquait avec de la chaux. « Pour reconnaître cette fraude, dit Vitruve, il faut mettre du minium (soupçonné impur) sur une lame de fer que l'on chauffe jusqu'à l'incandescence. Si alors le minium, de rouge qu'il était, devient noir, et qu'étant refroidi, il reprenne sa première couleur, on peut être assuré qu'il n'est point sophistiqué. »

Carbonate de plomb. — La céruse était connue des Romains et des Grecs. On la préparait de la manière suivante : « On met, dit Pline, des lames de plomb dans des outres remplies de vinaigre, qu'on tient bouchées pendant huit jours. Il se forme sur ces lames une crasse qu'on râcle ; on replonge ensuite ces lames dans les outres, on les râcle de nouveau au bout d'un certain temps, et on continue cette opération jusqu'à ce qu'elles soient toutes consumées. »

Suivant Vitruve « les Rhodiens mettent du sarment dans des tonneaux où ils versent du vinaigre, puis ils placent sur ce sarment des lames de plomb, enfin ils ferment les tonneaux avec des couvercles. Après un certain laps de temps, ils ouvrent ces tonneaux et trouvent le plomb changé en céruse. L'*œrugo* ou *æruca* se fait de la même manière, en employant des lames de cuivre, au lieu de lames de plomb. »

Les principales fabriques de céruse étaient établies à Rhodes, à Corinthe, à Lacédemone et à Pouzzoles.

La céruse, soumise au grillage, était convertie en minium. Elle était employée comme fard par les dames romaines.

Acétate de plomb. — Ce sel est connu depuis longtemps. Isaac le Hollandais et Raymond Lulle en font mention.

CUIVRE

Comme l'or et l'argent, le cuivre se trouve dans la nature à l'état natif. Il paraît avoir pris place dans les usages de la vie, en même temps que ces deux métaux.

« Certaines espèces minérales, dit Fournet, jouissent naturellement des qualités qui caractérisent les métaux proprements dits, c'est-à-dire qu'ils en possè-

dent l'éclat, la malléabilité, la ténacité et la pesanteur. Tels sont en particulier l'or, avec certains minerais d'argent et de cuivre. Ils sont dits *natifs* à cause de cette pureté originelle. Le dernier est spécialement abondant aux alentours du lac supérieur, dans l'Amérique septentrionale. Là, ses masses d'un volume parfois considérable, furent exploitées par les Indiens qui en détachèrent péniblement, à coup de haches de pierre, les angles les plus saillants. Les morceaux se façonnaient, à froid ou à chaud, avec le marteau, et ensuite les objets obtenus étaient transportés au loin dans le Mexique et jusque dans le Pérou. Toutefois, les gîtes de ce cuivre métallique ou natif ne se montrant en Europe qu'exceptionnellement, leurs produits ne doivent pas nous arrêter plus longtemps.

« Des minerais du même métal, mais d'une autre classe, jouissent d'une aptitude toute spéciale pour se modifier d'une façon qui nous paraîtrait vraiment merveilleuse si l'habitude ne nous avait pas endurci l'imagination à l'égard de ces transformations. Parmi ceux-ci, il faut spécialement distinguer des pierres douées de belles couleurs rouges, bleues ou vertes, le cuivre oxydulé, la malachite et l'azurite, qui se présentant fréquemment aux affleurements des filons, n'étaient certes pas difficiles à trouver. Une seconde particularité, plus importante, à notre point de vue, consiste dans la complète interversion qu'éprouvent leurs propriétés premières, du moment où étant placés au milieu de charbons ardents, ils en subissent l'influence réductive sans cependant arriver au point de la fusion. De tendres et fragiles qu'ils étaient, ils se changent, à peu de frais, en masses rouges, ternes, très tenaces, très poreuses, véritables *éponges* que la rayure rend de suite éclatantes. J'ai démontré, dans une autre occasion, comment à l'aide de simples martelages effectués pendant que ces éponges sont encore chaudes, leur tissu lâche peut être facilement condensé au point que la masse se convertit en une pièce à la fois dure et ductile. En un mot, par des moyens très élémentaires, la pierre devient métal, et j'ajoute que la substance n'étant pas très réfractaire, un coup de feu plus intense suffit pour liquéfier le tout, de manière à produire des culots ou des barres dont le forgeage tire, à volonté, des formes très variées. Je laisse à juger de la surprise et de la joie que dut éprouver le premier métallurgiste. Son nom ne nous est point parfaitement connu. Nous savons seulement qu'il fut en quelque sorte divinisé sous le titre de Vulcain. Ce n'était pas trop pour le paganisme ; car, désormais, l'homme affranchi des entraves que lui occasionnait la fragilité de la pierre, allait progresser à pas de géant.

« Cependant, les gîtes des espèces susdites étant assez rares et surtout trop faciles à épuiser, le mineur dut s'attacher à découvrir des masses plus soutenues. D'essais en essais, sur les minerais de la classe des pyrites, il arriva à reconnaître, d'après leurs belles couleurs jaunes, celles qui sont cuprifères, étant sans doute guidé en cela par leur association avec les oxydules, les malachites et les azurites. Mais parvenu à ce point, une difficulté plus grande fut celle de trouver le moyen d'en tirer parti, car une composition complexe rend le traitement difficile. Des caléfactions répétées débarrassèrent ces sulfures de leur soufre. C'était un premier pas qu'il s'agissait pourtant de compléter à cause de la présence du fer, métal dont la chaleur seule n'effectue point le départ. Eh bien ! l'ar-

senal de la cuisine était là. Tour à tour ses sels divers furent mis en usage, si bien que le cuivre put se montrer de nouveau avec toutes ses propriétés caractéristiques. En effet, les expériences de M. Berthier suffisent pour établir que la fusion de ces pyrites, avec un flux désulfurant, tel qu'un carbonate alcalin et le nitre, permet d'arriver au résultat désiré, sauf une déperdition variable dont, sans doute, les primitifs opérateurs ne s'inquiétaient en aucune façon.

« La silice intervint ensuite, et grâce aux échantillons rapportés par M. Gaudry, il a été possible d'apprécier la façon toute heureuse avec laquelle les anciens fondeurs ont fait fonctionner chimiquement un corps dont, jusqu'à présent, la valeur n'est ressortie que de ses usages purement mécanique à l'état de silex. Devenue un fondant énergique, malgré ses qualités réfractaires quand elle est isolée, cette silice servit à débarrasser le métal de ses parties hétérogènes qui passèrent avec elle, à l'état de silicates, dans la scorie dont se recouvre le bain métallique pendant la fusion et la réduction des minerais.

« Il s'agit de Chypre située à proximité de Tyr, île aujourd'hui presque déserte, infestée par les fièvres, mais qui ayant été un des pays les plus beaux, les plus riches de l'antiquité, fut dédiée à la déesse des voluptés. Hésiode, Hérodote, Homère, Strabon, Virgile, Ovide s'accordent à considérer Vénus comme étant sa divinité tutélaire. Ce n'est pas ici le cas d'errer à sa recherche dans les doux bosquets d'Italie, de visiter les remises de son char et de ses colombes à Paphos, et encore moins de remonter aux orgies de son culte à Amathonte. Il nous faut aborder l'étude de l'une des plus importantes de toutes les inventions de la métallurgie, et, dans ce but, il importe peu de remonter à la naissance de la déesse, d'établir le nombre et les noms de ses maris, Adonis, Mars, Vulcain, Anchise, Mercure, etc. Un seul suffira. Adoptant les idées de Newton, nous admettrons qu'elle eut pour époux Thoas surnommé Cyrinas, roi du pays, et qui, au dire de Pline, y inventa, quelque temps avant le siège de Troie, l'art d'exploiter les mines, aussi bien que les tenailles, le marteau de forge, l'enclume et le levier.

« Evidemment l'historien exagère à l'égard de ces divers points ; mais la gloire du bienfaisant monarque ne souffrira nullement si l'on réduit ses prétentions à celle d'avoir imaginé l'emploi de la silice qui, jusqu'à présent du moins, ne peut être attribué à nul autre qu'à lui. D'ailleurs, des scories rassemblées à Lithrodonta, Corno, Lisso, Lefcara, Poli-tou-Chrysocou et sur le sommet des Monts Olympes, ayant été soumises aux analyses de M. Terreil indiquèrent, par leur composition aussi bien que par leurs facies, deux périodes métallurgiques parfaitement distinctes, celles des parties hautes de l'île étant rougeâtres, tandis que les autres, beaucoup plus abondantes, offrent un aspect velouté noir, quelquefois cristallin, avec de petites portions de mattes. En outre, leurs éléments constituants sont loin d'être les mêmes, comme on peut le voir par les détails suivants :

	Scories des sommités des Monts Olympes	Moyenne des scories des autres localités
Silice	5,00	28,85
Alumine	10,84	1,16
Protoxyde de fer	»	28,75
Peroxyde de fer	80,18	traces
Sesquioxyde de manganèsse	traces	33,72
Chlorures alcalins	traces	traces
Oxyde de cuivre	traces	0,56
Corps divers	4,63	6,96
Totaux	100,65	100,00

« Dans l'état actuel du traitement des métaux, il serait, je crois, fort difficile de tirer parti du premier composé. En fait de scories rouges, provenant de la fusion des matières cuprifères, je ne connais que celles qui sont teintées par le protoxyde de cuivre, principe colorant très énergique, en même temps qu'il est fort enclin à jouer le rôle de fondant. Pourtant, ici, je n'en vois que des traces, contrairement aux idées qu'il faut se faire des résultats d'opérations extrêmement anciennes, et d'autre part, l'état rubigineux des masses peut s'expliquer par la surabondance du peroxyde de fer. Toutefois, dans l'impossibilité de constater plus amplement les faits, je dois relater ce qui m'est donné pour en conclure que, du temps de leur production, la silice n'était pas mise en usage. Sa quantité indiquée par l'analyse, et surtout l'alumine, pouvant tout simplement provenir des gangues du minerai, il devient assez probable que, de leur temps, la fonte ne s'effectuait encore qu'avec le secours de sels solubles, circonstance qui expliquerait la présence des traces de chlorures décélées par M. Terreil.

« Il n'en est plus de même des scories de la seconde classe. Elles trahissent une révolution complète dans l'art de la fonderie du cuivre, révolution effectuée par Cyniras, et qui, en tout cas, aurait suffi à elle seule pour provoquer la reconnaissance des métallurgistes, de manière à immortaliser son nom. En effet, ce dissolvant de l'oxyde de fer, à la fois si énergique aux hautes températures et sans valeur à cause de son abondance, faisait immédiatement sortir les opérations du cadre des petits ateliers où les fondants salins étaient en vigueur. Aussi, d'énormes monceaux de scories demeurés sur les autres points, établissent largement la grandeur des exploitations.

« Ce n'est pas tout. A côté de l'oxyde de fer vient celui de manganèse dont l'analyse fait ressortir la proportion à peu près égale dans les scories. Eh bien! sans doute, le fer de celles-ci provient tout simplement de la quantité contenue naturellement, à l'état de sulfure, dans le cuivre pyriteux d'où elle a été séparée par la silice; mais le manganèse, autre puissante base pour cette même silice, n'a pu se trouver lié au minerai qu'à l'état de carbonate rose ou bien à celui de peroxyde, résultat de la décomposition de ce même carbonate. Dans l'un comme dans l'autre cas, il paraîtrait que, les ouvriers de Cyniras se gardaient bien de l'éliminer dans leurs triages, et quand même il n'eût pas été associé au minerai, à titre de gangue ordinaire, l'île ne s'en trouvait pas pour

cela dépourvue, car M. Gaudy annonce en avoir reconnu de nombreux gisements. On pouvait donc, de côté et d'autre, ramasser les quantités nécessaires pour faire l'office de fondant.

« Par cette addition, les anciens fondeurs obtenaient deux avantages essentiels. D'abord, ils sursaturaient leur scorie de bases fortes, par conséquent très capables au déplacement de l'oxyde de cuivre, et, de cette façon, le traitement cypriote se trouvait déjà tout aussi rationnellement combiné que le fut celui auquel j'ai eu recours à Pont-Gibaud, vers 1829, pour le minerai de plomb, conformément aux vérifications de M. Berthier. Ensuite, par la réunion des oxydes de fer et de manganèse, ces habiles mineurs se conformaient à la loi de facile fusibilité des composés multiples, pour activer d'autant leurs opérations.....Enfin, l'on remarquera encore une fois la présence des chlorures, corps qui n'appartiennent plus à nos scories actuelles, mais dont M. Terreil a signalé les traces dans chacune de ses analyses dont j'ai vérifié l'exactitude à cet égard. Faut-il supposer que les oxy-chlorures cupriques abondaient dans les mines de Chypre. Je préfère admettre que conservant, au moins en partie, leurs anciennes habitudes, les fondeurs continuaient à ajouter le sel de cuisine aux autres fondants nouvellement adoptés, et qu'il a laissé les vestiges de son emploi dans le produit complexe qui constitue la scorie.

« En résumé, grâce aux modifications que je me plais à attribuer à Cyniras, la métallurgie d'avant le siège de Troie était, dans ce qu'elle a d'essentiel, parfaitement d'accord avec les principes actuels, et je me trouve en cela devancé d'environ 3.000 ans. Ce serait profondément humiliant pour un élève de M. Berthier, s'il n'avait pas la ressource de se rejeter sur la théorie que certainement Cyniras ne possédait point, tandis qu'elle me servit de guide pour retomber sur ses procédés. Du reste, on remarquera que, dès lors, la production de l'île de Chypre s'éleva au point de faire dériver le nom latin *cuprum* de celui du pays *Cyprius*, et il devient impossible de douter que la richesse enfantée par les mines n'ait contribué puissamment à l'antique opulence de la contrée. Elle fut si grande que dans un moment de pénurie du trésor, le Sénat romain ordonna, sans scrupule, la confiscation de ses valeurs.....

« A Chypre, les masses métalliques, disposées en filons, accompagnèrent l'épanchement de roches serpentineuses. Elles firent naître l'île avec ses Monts Olympes, pendant une époque très récente géologiquement parlant, puisque la violence des injections venant des profondeurs souterraines s'exerça sur les dépôts tertiaires moyens, en les bouleversant en divers sens. Enfin, qu'on le remarque bien, ici le cuivre est rapproché du manganèse comme dans le Lyonnais, comme autour du Rio-Tinto en Espagne, comme à St-Marcel en Piémont, et comme dans les environs de la Lahn, près de Coblentz. Cet aperçu donne une plus grande importance à la loi d'association des deux métaux dont j'ai tenté l'établissement dans une précédente occasion.

« J'ai dit que le cuivre fut employé en Amérique où il servait, entre autres, même en guise de fer pour l'exploitation des filons. Les Indiens n'en abandonnèrent l'emploi qu'avec une certaine difficulté, et cet amour pour leur ancien

métal se conçoit facilement, quand on se rappelle que les gîtes argentifères qu'ils exploitaient avec son concours se composent, en partie, de matières oxydées, pourries, désignées sous les noms de *Pacos et Colorados*. Chose surtout digne d'attention, c'est que ces Indiens avaient aussi des outils du même métal, assez durs pour permettre de sculpter et de graver les amphibolites, les porphyres et autres roches de cette catégorie. Etaient-ils réellement en cuivre pur, et dans le cas où il s'agirait d'un alliage, ne serait-il pas de quelqu'importance d'en connaître la composition ? Les couteaux des Bulgares, ainsi que diverses armes de l'Indoustan, étaient de cuivre rouge. En Suisse, on ne l'a rencontré qu'à l'état de rares culots, près d'une antique fonderie, située à Echallons, circonstances desquelles on a conclu que ces masses furent importées pour servir à la fabrication du bronze ; mais rien n'empêche d'admettre qu'on les obtenait par le traitement des minerais des Alpes.

« Abordant d'ailleurs la question d'une façon générale, je me déclare disposé à croire que la rareté des pièces de ce genre, en Europe, provient tout simplement de leur refonte dont on dut s'occuper à l'époque où le bronze, plus traitable, devient d'un usage vulgaire. Dans cette hypothèse, disparaîtrait l'idée d'après laquelle l'industrie du cuivre a été inventée ailleurs. Il ne serait plus nécessaire de supposer que l'Orient nous a fourni, à la fois, le cuivre avec l'étain. Les mines des deux métaux sont plus ou moins juxtaposées en Angleterre comme en Saxe, et, tant que les faits ne seront pas clairement établis, je pense qu'il ne faut pas pousser le système de l'orientalisme jusqu'au point de refuser à nos mineurs la dose d'intelligence nécessaire pour arriver à obtenir chacun de ces métaux. Plus d'une fois des découvertes semblables ont été faites dans des pays différents. »

Les anciens eurent donc recours, pour la production du cuivre, d'abord au cuivre natif et aux carbonates de cuivre ; puis lorsque ces ressources vinrent à leur manquer, par suite de leur épuisement, ils durent s'adresser aux pyrites de cuivre, beaucoup plus difficile à traiter.

« Comme le cuivre est moins difficile à fondre que le fer, dit Buffon, il a été employé longtemps auparavant pour fabriquer les armes et les instruments d'agriculture.

« Nos premiers pères ont donc usé, consommé les premiers cuivres de l'ancienne nature ; c'est, ce me semble, par cette raison que nous ne trouvons presque plus de ce cuivre primitif dans notre Europe non plus qu'en Asie, il a été consommé par l'usage qu'en ont fait les habitants de ces deux parties du monde très anciennement peuplées et policées, au lieu qu'en Afrique, et surtout dans le continent de l'Amérique, où les hommes sont plus nouveaux et n'ont jamais été bien civilisés, on trouve encore aujourd'hui des blocs énormes de cuivre en masse qui n'a besoin que d'une première fusion pour donner un métal pur, tandis que tout le cuivre minéralisé et qui se présente sous la forme de pyrites, demande de grands travaux, plusieurs feux de grillage, et même plusieurs fontes avant qu'on puisse le réduire en bon métal ; cependant ce cuivre minéralisé est presque le seul que l'on trouve aujourd'hui en Europe ; le cuivre primitif a été épuisé, et s'il en reste encore, ce n'est que dans l'intérieur des montagnes où

nous n'avons pu fouiller, tandis qu'en Amérique il se présente à nu, non seulement sur les montagnes, mais jusque dans les plaines et les lacs ».

M. Berthelot a examiné une petite figurine votive trouvée dans les fouilles de Tello, qui, d'après M. Oppert, daterait de quatre mille ans avant notre ère. « Cette figurine, dit M. Berthelot, est recouverte d'une épaisse patine verte. Au-dessous de la patine se trouve une couche rouge, constituée par le métal, profondément altéré et oxydé dans la moyenne partie de son épaisseur. Puis vient un noyau métallique rouge, qui offre l'apparence et la ténacité du cuivre proprement dit : c'est le dernier reste du métal primitif, progressivement détruit par les actions naturelles.

« J'ai analysé ces différentes parties.

« La patine verte superficielle est un mélange de carbonate de cuivre et d'oxychlorure de cuivre hydraté. Ce dernier composé est bien connu des minéralogistes sous le nom d'*akatamite*. Il résulte de l'altération du métal par les eaux saumâtres, avec lesquelles la figurine s'est trouvée en contact pendant la suite des temps.

« La couche moyenne est du protoxyde de cuivre à peu près pur, ne renfermant ni étain, ni antimoine, ni plomb ou métal analogue, ni zinc, à dose notable ; elle résulte d'une altération lente du cuivre métallique.

« Enfin le noyau est constitué par du cuivre métallique, très sensiblement pur. »

De l'absence de l'étain dans le cuivre de Tello, M. Berthelot en conclut que probablement, à l'époque éloignée de la fabrication de cet objet, l'étain n'était pas encore connu en Chaldée.

Près de Conway, en Angleterre, on a retrouvé des lingots et des scories de cuivre qui datent de l'époque romaine.

Une simple fusion suffisait alors pour avoir le métal. Pline donne peu de renseignements sur la métallurgie du cuivre ; il dit tout simplement que le cuivre s'exploitait comme les autres métaux, et qu'on soumettait ensuite le minerai à l'action du feu. Il signale ailleurs le grillage des minerais de cuivre à Capoue, et ajoute que, dans l'île de Chypre et dans l'Acarnanie, après le grillage des pyrites, on calcinait le produit avec du miel. Le miel, dans ce cas, agissait par son carbone, mais ce procédé de réduction ne devait pas être économique.

Le carbonate de cuivre employé alors devait souvent renfermer de la calamine. Pline, à propos des usines à cuivre de l'île de Chypre, parle de l'oxyde blanc qui se rassemblait au sommet du fourneau. D'après Posidonius, le minerai de l'Espagne méridionale était tellement riche que le métal obtenu représentait le quart de la masse extraite.

De La Sauvagère a donné le croquis d'une série de fours en briques d'origine romaine trouvés dans des fouilles, près de Marsal. Ces fours, du type des fours de boulanger, étaient elliptiques, de 2 mètres au grand diamètre et de 1 m. 65 au petit, et de 0 m. 80 de hauteur sous clef. Ils étaient rangés en ligne et tournaient leur porte, de 0 m. 40 de largeur, les uns d'un côté, les autres de l'autre. La sole était formée de grandes briques d'argile fine et recélait des parcelles de cuivre. On trouva dans les fouilles des débris de poteries portant la marque CASSIVS.

Ces fours devaient servir au traitement du cuivre, et présentent une première application du four à réverbère, dans laquelle le foyer et le laboratoire ne sont pas encore séparés (Léger, *Les travaux publics aux temps des Romains*).

Certains minerais difficiles à traiter, comme ceux de Rammelsberg (pyrite très ferrugineuse) ne furent utilisés que très tard. « Ce fut vers l'an 1577, dit Schlutter, qu'on commença à tirer du cuivre de la mine de Rammelsberg. Un nommé Georges Nesler, fondeur de Joachimsthal en Bohême, fut le premier qui fit cette fonte ; il faisait d'abord trier la mine de cuivre, il en faisait mettre deux à trois cents quintaux sur du bois dans un seul grillage ; il l'allumait et, quand ce grillage était affaissé, il le couvrait partout avec de la mine fortmenue et humectée, de l'épaisseur de trois à quatre doigts, et il le laissait en cet état jusqu'à ce que le feu fût éteint ; ensuite il faisait porter cette mine grillée dans une grande cuve, et mettait de l'eau dessus ; il y faisait macérer la mine pendant vingt-quatre heures, pour en faire une lessive dont on fabriquait ensuite du vitriol ; puis on ôtait la mine de la cuve, on la brisait en morceaux de la grosseur d'un œuf, on en prenait trente brouettées et l'on ajoutait dix à douze brouettées de scories. Il fallait qu'un fondeur et son aide fondissent cette quantité dans l'espace de 24 heures ; on en tirait cinq à six quintaux de matte. Lorsqu'on avait amassé cent quintaux de cette matte, on la grillait deux fois ; après quoi on la remettait dans la cuve avec de l'eau pour en tirer une seconde lessive, dont on faisait encore du vitriol. On prenait 24 brouettées de cette matte grillée et lessivée, à laquelle on ajoutait du plomb frais de litharge et du test pour les fondre ensemble. On grillait cinq à six fois la matte qui provenait de cette fonte ; on la refondait encore avec du plomb frais de litharge et du test, mais comme l'œuvre de ces fontes contenait du cuivre, on le mettait à la liquation. La matte de la dernière fonte se grille encore trois fois avant d'être fondue en cuivre noir. »

Les mines de Thuringe étaient exploitées sous Charlemagne ; celles de Hartz furent ouvertes en 968. Au XVIe siècle, les mines de l'Erzgebige étaient très prospères. Au XVe siècle, les fabriques de cuivre de Mansfeld, de Hesse et de Thuringe étaient en pleine activité.

Le cuivre a très probablement précédé le fer. On savait lui donner une trempe qui le rendait propre aux mêmes usages que celui-ci ; on l'employait pour la fabrication des armes et des outils d'agriculture. Les héros d'Homère avaient des armes en cuivre. Suivant Hésiode, les hommes de la troisième génération avaient « des armes en cuivre, des maisons en cuivre, et ils travaillaient la terre avec le cuivre ; le fer noir n'existait pas. » Lucrèce traduit ces vers du poète grec par les suivants :

« Et prior æris erat quam ferri cognitus usus ;
« Ære solum terræ tractabant, æreque belli
« Miscebant fluctus, et vulnera vasta ferebant. »

« L'usage du cuivre était inconnu avant celui du fer ; c'est avec le cuivre qu'ils retournaient la surface de la terre, avec le cuivre qu'ils bouleversaient les flots des combattants et qu'ils faisaient de larges blessures. »

« Le sol de la Grèce, disent Petitgand et Ronna, était riche en mines; témoin les noms si fréquents de *Chalcé*, de *Chalcis*, de *Chalcitis*, donnés à des îles et à des villes, et qui ne peuvent dériver que de χαλκός : preuve que ce métal y abondait : Chalcis, dans l'Eubée, était renommée par sa fertilité en cuivre; les habitants de l'île, habiles dans son élaboration, s'énorgueillissaient d'en être les premiers inventeurs. On citait une célèbre mine située au-dessus de Cisthène, ville de la Troade, dans l'intérieur des terres.

« Des Lydiens, qui avaient appris leur art des Dactyles, vinrent s'établir sur les côtes de l'Ombrie maritime où les mines de cuivre étaient répandues; ils acquirent, sous le nom d'Etrusques, une réputation d'habileté qui se maintint longtemps sous la domination des Romains, auxquels ils enseignèrent les procédés de fusion transmis plus tard à toute l'Italie.

« Les Romains n'eurent d'abord que le mot *æs* pour désigner le cuivre naturel ou mélangé, c'est-à-dire allié. Par extension, ce mot désignait d'une manière générale le signe d'échange : *æs publicum*, *æs alienum*, comme on dit le trésor public, l'argent d'autrui. Cinquante-sept ans avant l'ère chrétienne, les Romains, maîtres de Chypre, imprimèrent à l'exploitation des mines une telle activité, que le cuivre se répandit dans tout l'empire. Les produits étaient si importants, qu'Hérode ayant offert à Auguste la somme de trois cents talents pour donner des jeux au peuple romain, l'empereur lui accorda en retour la moitié des revenus des mines de l'île, et lui confia le soin d'administrer l'autre moitié. Le cuivre de Chypre étant devenu d'un emploi à peu près exclusif, le mot *æs* fut qualifié de *cyprium*. Le mot *cuprum*, d'où s'est formé le mot *cuivre*, ne fut adopté que beaucoup plus tard. Ce métal avait de nombreux usages chez les Romains qui en fabriquaient des socs de charrue, des haches, des épées, des fers de lance et d'autres armes; on peut croire qu'ils en exploitaient des gisements considérables, non seulement dans l'île de Chypre, mais encore en Espagne, en Afrique et en Arménie. »

Le troisième collège établi par le roi Numa fut composé des fondeurs de cuivre.

De même que les Egyptiens et les Grecs, les Romains forgeaient le cuivre et ses alliages, et savaient les durcir à la suite de recuits successifs, pour les tremper et leur donner le tranchant de l'acier. Ils les rendaient ainsi propres aux mêmes usages que le fer.

En 1751, eut lieu à l'Académie des Inscriptions une discussion curieuse sur la trempe du cuivre.

« Il y a aujourd'hui un peu plus d'un siècle, dit M. Rossignol, c'était au mois de juin de l'année 1751, qu'on apporta sous les yeux de l'Académie des Inscriptions et Belles-Lettres sept épées de cuivre jaune, avec une roue creuse, un morceau de cuivre ressemblant à un fer de lance et quelques petites pièces de même métal, déterrés à Gensac près de Gannat en Bourbonnais.

« La vue de ces débris, des épées surtout souleva, d'abord un grand nombre de questions et partagea les avis des académiciens. Deux sentiments se trouvèrent aux prises : les uns soutenant que c'étaient des armes de combat; les autres, qu'elles n'avaient jamais été fabriquées pour la guerre. Mais on ne tarda pas à

s'apercevoir que pour terminer la dispute, il fallait abandonner le terrain de l'archéologie pure, et se transporter sur celui de la science ; on en vint donc à examiner si les anciens avaient employé le cuivre à la guerre dans leurs armes offensives. Ici trois champions descendirent dans la lice, le comte de Caylus, Lévesque de La Ravalière et l'abbé Barthélemy.

« Le comte avait décidé du premier coup d'œil que les épées étaient antiques, et de fabrique romaine. Pour appuyer la décision de l'archéologue, il soutint que les anciens se servaient du cuivre dans leurs armes offensives et défensives ; et il tâcha de le prouver par les monuments, par les raisons physiques et par l'expérience. Par les monuments, en montrant que toutes les armes antiques découvertes jusque là étaient, à quelques rares exceptions près, de ce métal ; par les raisons physiques, en observant que le cuivre est beaucoup plus aisé à fondre que le fer, d'où il suit que la première de ces substances a dû être employée longtemps avant la seconde, ce que confirme l'histoire ; par l'expérience, en faisant fabriquer lui-même des épées toutes pareilles à celles de Gensac, et en communiquant au cuivre, à l'aide de la trempe, toutes les propriétés du fer.

« Lévesque de La Ravalière prit le contre-pied du comte de Caylus. Celui-ci s'étant faiblement appuyé sur les témoignages des auteurs, son antagoniste déploya un grand luxe de citations sacrées et profanes, et s'efforça de prouver que ni les Grecs, ni les Romains, ni les Gaulois, ni les Francs n'avaient employé le cuivre pour leurs armes offensives. Mais il fit de son érudition un emploi peu critique ; écartant les témoignages qui lui étaient contraires, produisant ceux qui le servaient, il conclut du particulier au général, et de ce qu'il voyait le fer mentionné quelquefois avec le cuivre dans les auteurs les plus anciens, il en inféra l'usage exclusif du premier de ces métaux. Quant à la destination des débris découverts, il conjectura que c'étaient des monuments de fêtes et d'exercices de chevalerie, tournois et joûtes, si communs aux XIIe et XIIIe siècles.

« La vérité était entre ces deux extrêmes : c'est là que la chercha et la trouva l'abbé Barthélemy. Par un intelligent et sage emploi du témoignage des auteurs, Barthélemy établit solidement : 1° que les premières armes des Grecs furent de cuivre ; 2° que les armes de fer s'introduisirent vers l'époque de la guerre de Troie, sans exclure d'abord les autres ; que dans les siècles suivants, les armes de cuivre ne sont plus mentionnées comme étant en usage. Ce troisième point l'ayant amené à dire son avis sur les épées déterrées à Gensac, l'illustre abbé ajouta que, si du silence des auteurs on devait conclure que les Romains n'avaient point employé le cuivre pour leurs armes offensives, il inclinait à les attribuer à des Francs du temps de Childéric ; et il en donna quelques raisons. »

Buffon soutenait que les anciens avaient possédé le secret de donner au cuivre une dureté particulière. « Les Egyptiens, les Grecs et les Romains, disait-il, savaient donner au cuivre un grand degré de dureté, soit par la trempe, soit par le mélange de l'étain ou de quelque autre minéral, et ils rendaient leurs instruments et leurs armes de cuivre propres à tous les usages auxquels nous employons ceux de fer. »

Mougez, dans ses *Mémoires sur le bronze des anciens*, a essayé de réfuter l'opinion relative à la trempe du cuivre. Cet académicien prétendit que la trempe, loin de durcir ce métal, l'amollissait, et qu'aucun écrivain n'avait mentionné une opération semblable.

Mais le comte de Caylus pria Geoffroy de faire quelques essais sur la trempe du cuivre, qui réussirent assez bien. « J'ai cherché, dit Geoffroy, à imiter pour la dureté et le tranchant une épée romaine, et je crois n'y avoir pas trop mal réussi dans celle que j'ai remise à M. le comte de Caylus. »

La seconde objection de Mougez n'est pas meilleure que la première. Un assez grand nombre d'auteurs anciens ont, en effet, parlé de la trempe du cuivre (Voir Rossignol, *Les métaux dans l'antiquité*, p. 238).

D'après les expériences de Darcet il résulte : 1° que le bronze rougi au feu et plongé dans l'eau froide est amolli d'une manière très sensible, aussi peut-on alors le travailler sur le tour, l'étendre sous le marteau, etc. ; 2° que le bronze chauffé au rouge et refroidi dans l'air devient dur, aigre et cassant. Les anciens, après avoir reparé à l'outil les pièces moulées et trempées à l'eau froide, les chauffaient de nouveau et les laissaient ensuite refroidir à l'air pour leur donner de la dureté.

On sait aujourd'hui, grâce aux recherches du colonel Caron, que des sabres de bronze, trempés d'après les procédés anciens sans doute, coupent parfaitement bien le bois le plus dur et entaillent des lingots de zinc sans ébrécher la lame.

L'airain de Corinthe était le plus célèbre ; il se composait de cuivre, d'or et d'argent dans des proportions déterminées. D'après Pline, on distinguait trois espèces de métal corinthien : « L'un où l'argent dominait et qui était blanc ; l'autre avait la couleur fauve de l'or, et le troisième était composé des trois métaux en proportions égales. »

Le nom générique d'*aurichalcum* était appliqué à divers alliages ; le plus estimé était celui de zinc et de cuivre rouge (*laiton*). Les anciens fabriquaient probablement le laiton directement à l'aide de la calamine et des minerais de cuivre ; Festus rapporte en effet que : « Pour faire de l'aurichalque, on projette de la cadmie sur du cuivre. »

« L'airain, dit Pline, qui sert à faire des statues ou des tables, se faiten ajoutant douze livres et demie de plomb argentain (*plumbum argentarium*) à cent livres de cuivre en fusion. »

« Or le *plomb argentain* est, non pas du plomb contenant de l'argent, mais un alliage de plomb et d'étain. Car Pline lui-même remarque, un peu plus loin, que l'on sophistique l'étain (*plumbum album*) en faisant fondre ensemble parties égales d'étain et de plomb, et que l'on appelle cet alliage *plomb argentain*. Le plomb argentain était donc un alliage assez semblable à l'alliage connu aujourd'hui sous le nom de *soudure des plombiers*. Il est probable que, dans beaucoup de cas, le plomb argentain était réellement de l'étain ; car on n'avait alors aucun moyen de distinguer chimiquement ce métal de ses alliages.

« Il existe, continue Pline, une autre espèce d'airain appelé airain de forme (*formalis temperatura æris*) qui prend facilement la couleur qu'on appelle grécanique ; cette espèce d'airain est un alliage de 100 parties de cuivre, de 10 par-

ties de plomb, et de 5 parties de plomb argentain. C'était là notre bronze ordinaire » (Hœfer).

Terminons ce chapitre, en rapportant ce que dit Fourcroy sur l'histoire du cuivre :

« Les alchimistes, dit Fourcroy, se sont beaucoup occupés du cuivre ; ils l'ont nommé *Vénus*, à cause de sa grande facilité à se combiner à beaucoup de corps, et surtout aux autres métaux, et à cause de l'espèce d'adultération qu'il porte dans ses alliages. En le représentant par un emblème appartenant à l'or, terminé vers le bas par le signe de la croix, ils l'ont considéré comme principalement formé d'or, mais masqué et altéré par un âcre ou corrosif qui le rendrait crud. Suivant eux, il ne s'agissait que de séparer cet âcre pour en obtenir l'or ; aussi ont-ils fait un grand nombre de travaux dans cet esprit, et plusieurs se sont-ils vantés d'avoir réussi à le transmuer en or fin. La couleur de ce métal la plus rapprochée de celle de l'or devait naturellement faire naître l'opinion qu'ils s'étaient formée à cet égard ; elle était encore fortifiée par les circonstances d'une foule de combinaisons métalliques où l'or prend la couleur du cuivre ; aussi les alchimistes se sont-ils livrés à de grandes et pénibles recherches sur le cuivre ; aussi est-ce dans leurs livres que les premiers auteurs systématiques de chimie ont puisé les connaissance qu'ils ont déposées dans l'ordre plus ou moins méthodique d'où est née peu à peu la science.

« On n'est pas moins redevable, pour les faits nombreux qu'ils ont fourni à l'exposition des propriétés du cuivre, d'un côté, aux minéralogistes et aux métallurgistes dont les opérations multipliées ont beaucoup servi aux méthodistes, et de l'autre, aux pharmacologistes qui, en cherchant à tirer quelque parti de l'âcreté même de ce métal, et à convertir sa puissance vénéneuse en qualité médicinale, ou à enchaîner, en la modérant, son activité corrosive, ont décrit un grand nombre de produits et de combinaisons du cuivre. Ici, comme dans l'histoire de la plupart des autres métaux, les premiers et les principaux historiens de la science chimique ont puisé dans cette triple source des alchimistes, des mineurs et des médecins, pour composer l'ensemble des caractères distinctifs et des composés divers du cuivre. Malgré les grandes recherches faites sur ce métal, il n'y a pas d'auteurs encore qui aient écrit *ex professo* sur le cuivre, et qui aient compris l'ensemble de ses propriétés dans des traités monographiques.

« Quoiqu'on ne puisse pas trouver dans les diverses époques de la grande révolution qui vient de changer la face de la chimie, des recherches sur le cuivre qui tiennent immédiatement aux fastes de cette révolution, et qui aient servi à en poser les fondements, ce métal tient cependant un rang parmi les corps dont les propriétés ont été mieux connues, et dont les modifications ont été plus exactement déterminées depuis l'établissement de la doctrine pneumatique. On doit surtout placer dans cette classe de propriétés, exactement expliquées par la théorie moderne, ses divers degrés d'oxydation, ses dissolutions dans les acides, dans l'ammoniaque, ses précipitations depuis l'état métallique jusqu'à sa plus forte oxydation, ses réductions par divers procédés. Les travaux des citoyens Berthollet et Guyton, et ceux de M. Proust ont surtout con-

tribué à la connaissance exacte de ces derniers faits. La connaissance de ce métal est devenue beaucoup plus complète et beaucoup plus simple depuis l'existence des nouvelles découvertes. Il n'est pas nécessaire de faire remarquer qu'on a renoncé entièrement, dans le langage de la science, à la dénomination ridicule de *Vénus*, et qu'on ne la conserve guère que pour quelques préparations dont on se sert dans les arts, où les nomenclatures systématiques et régulières sont si longues à parvenir et à être adoptées. »

PRINCIPAUX COMPOSÉS DU CUIVRE

L'étude scientifique du cuivre et de ses sels n'a été abordée qu'au commencement de ce siècle ; c'est à Proust qu'on doit les premiers travaux précis sur ce métal.

Protochlorure de cuivre. — Boyle prépara le protochlorure de cuivre en chauffant un mélange de deux parties de bichlorure de mercure et d'une partie de cuivre. En 1666, il publia des observations sur ce composé, dans son *Traité de l'origine des formes et qualités*, sous le nom de résine de cuivre.

Proust l'obtint en mélangeant du protochlorure d'étain avec une dissolution de cuivre dans l'acide chlorhydrique. Il le nomma *hydrochlorate de cuivre*.

Sulfure de cuivre. — Les chimistes hollandais Dieman, Troostwyk, Newland, Bondt et Laurenburg, en 1793, préparèrent le sulfure de cuivre en mettant dans un récipient en verre placé sur un feu de charbon, un mélange de huit parties en poids de limaille de cuivre et de trois parties de fleurs de soufre ; le mélange fond d'abord ; il se produit ensuite une sorte d'explosion ; il devient incandescent, et lorsqu'on le retire du feu, il continue à être rouge pendant un certain temps.

Phosphure de cuivre. — Margraff prépara, le premier, le phosphure de cuivre, en distillant ensemble du phosphore et de l'oxyde de cuivre. Pelletier l'obtint en mêlant ensemble seize parties de cuivre, seize parties de verre phosphorique et deux parties de charbon en poudre.

Sulfate de cuivre. — Le χάλκανθον des anciens se préparait avec une liqueur résultant de la macération spontanée ou provoquée des minerais dans l'eau, à l'intérieur des mines de cuivre. « Le premier produit obtenu, dit M. Berthelot, par évaporation spontanée, était du sulfate de cuivre, bleu, demi-transparent, lancéolé. On l'obtenait aussi en concentrant la liqueur au feu, et l'abandonnant à la cristallisation dans des bacs de bois, sur des cordes ou des barres suspendues. Après le sel pur, venaient des sulfates plus ou moins basiques et ferrugineux. »

Il est difficile, dit le Dr Hœfer, de décider à quels composés cuivreux, s'appliquent exactement les mots *ærugo*, *chalcanthos*, *scolecia*, *misy*, *sory*, *chalcitis*, *atramentum*, *sutorium*, que les traducteurs rendent, d'un commun accord, par *verdet* ou *vert-de-gris*.

« Pour débrouiller ce chaos, il importe de rappeler que les Grecs et les Ro-

mains confondaient trois sels de cuivre dont ils avaient connaissance : le *sulfate*, l'*acétate* et le *carbonate de cuivre* (vitriol bleu, verdet, vert-de-gris). Dioscoride et Pline nous apprennent que l'*ærugo* (ἰός) se préparait de différentes manières, et qu'on l'obtenait : 1° en chauffant des clous de cuivre *saupoudrés de soufre* dans un vase de terre, et en exposant le produit à l'humidité ; 2° en râclant celui qui se forme naturellement sur la pierre *khalkite*, d'où l'on tire le cuivre ; 3° en arrosant avec du *vinaigre* de la limaille de cuivre, et en agitant le mélange plusieurs fois par jour, jusqu'à ce que tout le cuivre soit dissous (*donec absumatur*) ; 4° en couvrant des vaisseaux ou des lames de cuivre de marc de raisin (*vinaceis*), et en les râclant dix jours après.

« Or, les deux premiers procédés donnent du sulfate, et les deux derniers de l'acétate de cuivre. Il s'ensuit que ces deux sels étaient, à cause de leur couleur, confondus ensemble sous le nom commun de *ærugo* (verdet).

« A l'époque des Grecs et des Romains, on n'avait sans doute aucune idée de l'analyse chimique. Mais la sophistication avait déjà fait de très notables progrès ; comme le mensonge, elle date de l'origine de notre espèce.

« On sophistique, dit Pline, l'*ærugo* de Rhodes avec du marbre pilé. D'autres le falsifient avec de la pierre-ponce ou de la gomme pulvérisée. Mais la fraude qui trompe le plus, c'est celle qui se fait avec le noir des cordonniers, *atramentum sutorium* ».

« La fraude, chose triste à constater, est de tous les pays et de tous les temps. Demandez à nos droguistes, à nos épiciers, à nos boulangers, à quoi la poudre de craie ou de plâtre peut leur servir.

« Cependant on songea de bonne heure à arrêter les débordements de la tromperie. Suivant Pline on reconnaissait que l'*ærugo* est sophistiqué avec de l'*atramentum sutorium*, lorsque étant mis sur une lame de fer rougie au feu, il se recouvre de taches rouges (*rubescit*). C'est effectivement ce qui a lieu lorsque le sulfate de cuivre est, ce qui arrive fréquemment, mêlé de sulfate de fer. Ces taches rouges ou jaunes, qui se manifestent pendant la décomposition du sulfate, ne sont autre chose que de l'ocre (oxyde de fer).

« Indépendamment de ce moyen, Pline en indique un autre non moins curieux : il recommande d'appliquer l'*ærugo* sur du papyrus qu'on a laissé auparavant macérer dans du suc de noix de galle ; la fraude est, dit-il, manifeste, *si le papier noircit*.

« Voilà le premier réactif dont il soit fait mention ; et il peut servir encore aujourd'hui à constater la présence d'un sel de fer.

« Les faits que nous venons de signaler prouvent que le levier le plus puissant des progrès de la science est, non pas l'amour du bien, mais le génie du mal ».

« Pour la formation du vitriol naturel vert ou bleu, dit Geoffroy en 1728, il faut que l'acide rencontre la mine, du fer ou du cuivre, et qu'il les dissolve. C'est ce que l'art imite parfaitement, puisqu'en dissolvant du fer ou du cuivre dans l'acide vitriolique, il résulte de l'évaporation de la dissolution du fer des cristaux verts qui imitent parfaitement le vitriol ou la couperose verte : et de l'évaporation de la dissolution du cuivre par le même acide, on retire des cristaux bleus semblables au plus beau vitriol bleu ou de Cypre.

« Le vitriol vert-bleuâtre est composé d'une portion de cuivre et d'une grande quantité de fer.....

« Plusieurs chimistes ont écrit sur la formation des vitriols, et entre autres, *Caneparius* dans son traité *de Atramentis*, chap. 19, folio 212. Le même auteur donne aussi à la page 206 du même Traité chap. 12 le moyen de convertir le fer en cuivre par le vitriol.

« Ces procédés, pris à la lettre, ont excité la curiosité des autres chimistes en différents temps : d'autres personnes en ont conçu de grandes espérances, surtout quand on les leur a proposés comme des secrets de transmutation. Il y a environ cinquante ans qu'un particulier l'annonça au marquis de Brandebourg, aïeul du roi de Prusse ; mais cette prétendue transmutation du fer en cuivre ayant été expliquée par Kunkel, ainsi qu'il le rapporte dans son Laboratoire chimique, page 399, on en abandonna le procédé.

« Pareil secret fut proposé, il y a dix ou douze ans, au Landgrave de Hesse-Cassel, père du roi de Suède : on en fit l'épreuve, et l'artiste fut peu de temps en crédit. Comme de temps en temps il se trouve des gens qui proposent de semblables secrets, j'ai crû qu'il était nécessaire de rendre raison de cette opération, dont la proposition séduit quand elle est dénuée d'examen. Ce n'est qu'une précipitation de cuivre contenu dans le vitriol bleu par le moyen du fer.

« Une marmite de plomb est à préférer à tout autre vaisseau pour cette opération, parce qu'elle ne fournit rien de suspect. J'ai fait bouillir dix pintes d'eau dans une marmite de cette espèce, et j'y ai jeté quatre livres de vitriol bleu en poudre. Quand la dissolution en a été faite, j'y ai plongé un panier d'osier, que j'ai tenu suspendu dans la liqueur, et dans lequel j'avais mis vingt onces de tôle de fer neuve, coupée par morceaux. Après un quart d'heure d'ébullition et de fermentation, j'ai retiré le panier, et j'ai trouvé les morceaux de tôle rougis par le cuivre qui s'était déposé dessus. J'ai plongé ce panier dans une terrine vernissée, pleine d'eau fraîche : en l'agitant, les lames de fer ont déposé dans l'eau une poudre rougeâtre, chargée de paillettes de cuivre assez pesantes pour se précipiter au fond de la terrine. J'ai reporté le panier dans la marmite, les lames de fer se sont rechargées au bout de quelque temps d'un nouveau dépôt de cuivre. J'ai continué de laver ces lames dans l'eau fraîche, et de replonger le panier dans la marmite jusqu'à ce que la dissolution n'ait plus formé de dépôt de cuivre. Je me suis assuré que la liqueur vitriolique était totalement dépouillée du cuivre qu'elle contenait, en trempant dans la liqueur de la marmite une lame de fer poli que j'ai retiré après quelques minutes, sans qu'elle eût reçu aucune altération de cette liqueur. J'ai versé doucement l'eau claire qui surnageait le cuivre précipité au fond de la terrine ; j'ai fait sécher cette poudre à petit feu ; elle a pesé seize onces six gros. J'ai joint ensuite à cette poudre, qui était devenue brune ou de couleur de café, quatre livres de tartre rouge que j'avais détonné avec deux livres de salpêtre. Ce mélange fait exactement, a été jeté peu à peu dans un creuset placé dans un fourneau à grand feu de fonte. La matière étant bien en fusion, a été jetée en un lingot de pur cuivre rouge, qui s'est trouvé peser quatorze onces trois gros.

« J'avais employé, comme je l'ai dit, pour cette opération, vingt onces de tôle

de fer neuve ; j'ai fait sécher le fer qui était resté dans le panier après toute l'extraction du cuivre, et j'ai trouvé qu'il ne pesait plus que trois onces deux gros. Le précipité cuivreux pesait seize onces six gros après avoir été séché au feu ; en joignant à ce que pesait cette poudre, les trois onces deux gros de fer resté entier dans le panier, on retrouve précisément ou en poudre ou en fer le poids de vingt onces de fer que j'avais employées.

« Les seize gros six onces de poudre cuivreuse, réduites par la fonte, ont rendu quatorze onces trois gros de cuivre rouge : il y a donc eu dans cette fonte deux onces trois gros de déchet. Mais cette perte ne saurait venir que d'une portion du fer qui s'est précipité avec le cuivre : il s'en est séparé à la fonte, et il est resté enveloppé dans les scories qui surnageaient le cuivre en fonte.

« Il n'est pas difficile de faire connaître que ce qui paraîtrait ici une transmutation, n'est qu'une précipitation ou séparation d'un métal qui étant dissous par un acide, s'est précipité par un autre métal plus aisé à se dissoudre par le même acide que ne l'était le premier métal dissous d'abord. Quelques exemples vont rendre ce fait plus sensible.

« En Hongrie auprès de Neusol, on jette des morceaux de fer dans une fontaine vitriolique cuivreuse, le fer se couvre de cuivre, et ce cuivre conserve la même figure des morceaux de fer.

« A Cheissy dans le Lyonnais, où il y a une source vitriolique cuivreuse comme la précédente, on en arrête l'eau ; on y jette de la ferraille, qui est quelque temps à s'y consumer. Le cuivre qui s'en sépare, tombe au fond de l'eau, et on l'y ramasse pour l'envoyer fondre à Vienne en Dauphiné.

« La chimie ne se borne pas à la seule séparation ou précipitation du cuivre dissous dans l'acide vitriolique, et précipité par le fer, elle s'étend à plusieurs matières et à plus d'un acide. On précipite l'or par l'étain, le cuivre et le fer. On précipite l'argent par le cuivre ; le cuivre par le fer, et le fer par le zinc. On dissout des métaux et des substances métalliques imparfaites dans l'esprit de sel, et on les en sépare de nouveau par d'autres.

« Les affineurs des monnaies séparent l'argent dissous par l'eau forte, en y mettant des plaques de cuivre, sans croire pour cela que la chaux d'argent qui tombe par ce moyen soit du cuivre converti en argent, et cependant le cuivre a diminué en proportion du poids de l'argent précipité. Ils savent très bien que l'argent qu'ils retirent était dans l'eau-forte.

« Lorsque le vitriol bleu, qui contient le cuivre, est dissous dans l'eau, si l'on y plonge le panier chargé de fer, l'acide vitriolique qui tenait le cuivre dissous, le laissera échapper à mesure qu'il rongera le fer. Cette dissolution de fer deviendra sensible par la fermentation qui suit l'instant auquel on a plongé le fer dans la liqueur bouillante. Ainsi à proportion que l'acide en dissout de parties, le fer dissous prenant dans la liqueur la place que le cuivre y occupait, ce cuivre s'y dépose, la surface des lames de fer en est bientôt couverte, et lorsqu'on les agite dans l'eau froide, le cuivre y tombe sous la forme d'un limon rouge. A la fin de l'opération, la dissolution du vitriol a perdu sa couleur bleu, parce que le cuivre qui lui donnait cette teinte n'y est plus ; mais elle est devenue d'un beau vert, parce que le fer y est contenu comme le cuivre l'était auparavant.

Dans cet état, cette eau est une dissolution de fer qui par l'évaporation et la cristallisation produira une couperose verte, ou un bon vitriol de Mars, mais qui est bien inférieur en prix au vitriol bleu employé d'abord, puisque celui-ci vaut à Paris cent cinquante livres le cent, et que le vitriol vert ne coûte que sept livres.

« On peut retirer le fer répandu dans cette dernière liqueur par la précipitation, telle que je l'ai indiquée, ou par d'autres voies ; et si cette poudre de fer est traitée d'une manière convenable, on la réduira en fer, dont la pierre d'aimant fera la preuve en l'attirant.

Arsénite de cuivre (*vert de Schéele*). — « Cette couleur que j'ai découverte, dit Schéele, en faisant des expériences sur l'arsenic, me paraît mériter d'être connue. J'ai trouvé que non seulement elle pouvait s'employer à l'eau et à l'huile, mais même qu'elle était si solide, qu'elle n'avait pas éprouvé le moindre changement dans l'espace de trois ans.

« On met sur le feu, dans une chaudière de cuivre, deux livres de vitriol de cuivre avec six kannes d'eau pure ; quand la dissolution est faite, on retire la chaudière du feu.

« On met fondre séparément, à l'aide de la chaleur, dans une autre chaudière, deux livres de potasse blanche sèche et onze onces d'arsenic blanc pulvérisé et deux kannes d'eau pure ; quand tout est dissous, on filtre la liqueur à travers un linge, et on la reçoit dans un autre vaisseau.

« Sur la dissolution arsenicale, on verse la dissolution de vitriol de cuivre encore toute chaude ; on observe d'en mettre peu à la fois, et on remue continuellement avec une spatule de bois.

« Quand tout est versé, on laisse reposer le mélange pendant quelques heures ; alors la couleur verte se précipite, on décante la liqueur claire ; on jette sur le résidu quelques pintes d'eau chaude et on remue bien : on décante de nouveau la liqueur claire quand la couleur est déposée ; on la lave une ou deux fois avec de l'eau chaude de la même manière ; on verse le tout sur une toile ; et quand l'eau est passée et l'humidité évaporée, on met la couleur en trochisques sur le papier gris, et on la fait sécher à une douce chaleur. Les quantités indiquées donnent une livre six onces et demie de belle couleur verte. »

MERCURE

Le mercure est connu depuis la plus haute antiquité. Les Phéniciens en faisaient un commerce important, et, 700 ans avant Jésus-Christ, les Grecs l'importaient des mines d'Almaden, déjà réputées parmi les plus productives ; Pline rapporte que, de son temps, on en extrayait plus de 100.000 livres par an.

Les Romains distinguaient deux espèces de mercure : l'argent-vif (*argentum vivum*) ou mercure natif, et l'eau-argent (*hydrargyre*) ou mercure préparé artificiellement. Le premier était recueilli dans les mines d'Espagne, comme dit Pline, « sous forme d'un liquide éternel, poison de toutes choses ».

On retirait le mercure du cinabre *(cinnabaris)*, que l'on confondait souvent, à cause de sa couleur rouge, avec le *minium* ou le *millos* des Grecs, erreur qu'avait déjà signalée Dioscoride. « C'est à tort, dit-il, que l'on confond le cinabre avec le minium, car le cinabre s'exploite en Espagne ; les ouvriers sont obligés de se couvrir la figure avec une vessie, à cause des vapeurs mercurielles qui sont dangereuses à respirer ».

Pour extraire le mercure « on place, dit Dioscoride, dans un creuset de terre une assiette de fer contenant du cinabre, puis on y adapte un chapiteau ou alambic, en le lutant tout autour ; enfin on allume des charbons au-dessus de cet appareil. Alors le mercure se sublime et vient s'attacher au chapiteau, où, par le refroidissement, il se condense et prend la forme qui le caractérise ».

Pline indique aussi le même procédé de préparation, après un premier traitement par le vinaigre et un broyage dans un mortier, pour se débarrasser sans doute de la gangue calcaire qui accompagne souvent le minerai de mercure.

On purifiait le mercure en l'amalgamant avec de l'or, et en le passant à travers les pores d'une peau ou d'un linge fin. Ce procédé était en même temps employé pour l'affinage de l'or. « Toutes les matières surnagent le vif-argent, dit Pline, excepté l'or, qui est la seule substance qu'il attire à soi ; aussi est-il excellent pour isoler l'or ; on le secoue vivement dans des vases de terre avec ce métal, et il en repousse toutes les impuretés qui y sont mêlées. Une fois qu'il a ainsi rejeté les choses étrangères, il ne reste plus qu'à le séparer lui-même de l'or ; pour cela on le met dans des nouets de peau assouplie, à travers lesquels il transsude, laissant l'or dans toute sa pureté. Par la même propriété, quand on dore le cuivre, il retient avec beaucoup de force les feuilles d'or sous lesquelles on le met ».

« Le mercure, dit Vitruve, sert à beaucoup de choses ; car on ne peut, sans le mercure, bien dorer ni l'argent, ni le cuivre. Lorsque les étoffes tissues d'or sont usées, pour en retirer l'or, on les brûle dans des creusets ; et la cendre étant jetée dans l'eau, on y ajoute du vif-argent qui s'empare de toutes les parcelles d'or. Après avoir décanté l'eau, on met l'amalgame dans un linge, qui, étant pressé avec les mains, laisse passer le vif-argent liquide, et retient l'or pur ».

Il n'est pas besoin de faire remarquer ici que ce n'était pas de l'or pur que l'on obtenait ainsi, mais bien un amalgame d'or, qui d'ailleurs n'était débarrassé ni de l'argent, ni des bas métaux.

« Les alchimistes ont beaucoup travaillé ce métal, dit Fourcroy. Ils le regardaient comme très ressemblant à l'or et à l'argent, et n'en différant que très peu ; ils croyaient qu'il ne lui manquait que peu de chose pour devenir l'un ou l'autre, et ils espéraient toujours trouver le moyen de le transmuer dans ces métaux. Quelques-uns même ont assuré avoir réussi à opérer la transmutation. Ces adeptes conviennent entre eux qu'il est beaucoup plus aisé de le changer en argent qu'en or. A les entendre, pour le convertir en argent, il n'y a qu'à le fixer. Aussi est-ce dans cette fixation du mercure qu'ils ont fait consister tout l'art du grand œuvre, tout le merveilleux de leur savoir ; c'est elle qui a frappé leur attention

et réuni tous leurs vœux. Il n'y a cependant aucun fait avéré sur toutes ces prétentions ; et plus on avance dans l'étude des propriétés du mercure, plus on trouve de différence entre lui et les métaux dont on l'a cru le plus voisin.

« A ces opinions exagérées et hypothétiques, comme tout ce qui tient au prétendu art alchimique, les adeptes en ajoutaient une encore plus folle et peut-être plus ridicule. A force de tourmenter ce métal de mille manières et de le regarder comme le premier et le plus important objet de leurs recherches, ces hommes ont poussé l'exagération jusqu'à prétendre que le mercure était un principe de tous les êtres, qu'il était un des éléments de la nature ,qu'elle l'employait à la composition de beaucoup de corps, qu'il était contenu dans tous les métaux; c'est pour cela qu'ils distinguaient deux mercures, celui des philosophes, le principe d'un grand nombre de corps qu'ils avaient la prétention de savoir retirer et de posséder exclusivement ; et l'autre, le mercure commun, le mercure de tous les hommes, celui qu'on emploie dans les arts. De là est venue l'hypothèse du *principe mercuriel*, ou de la *terre mercurielle*, que Beccher a distinguée des autres terres, et qu'il admettait dans tous les corps pesants et volatils en même temps. On imagine bien qu'aucun chimiste n'est parvenu à démontrer cette prétendue terre.

« Qui croirait que c'est du sein même de ces extravagances et de ces hypothèses dénuées de tout fondement, qu'est cependant sorti l'histoire chimique du mercure? qui pourrait penser que c'est aux recherches laborieuses de ces malheureux et infatigables artisans d'un métier qui n'a jamais existé, que l'on doit les premières et les plus difficiles découvertes qui aient été faites sur ce beau métal? Rien n'est cependant mieux démontré que cette assertion. C'est aux alchimistes que l'on doit la connaissance de la volatilité du mercure, de l'art d'en connaître et d'en obtenir la pureté, de son inaltérabilité dans des vaisseaux fermés, de son oxydation par le feu et l'air, et des procédés propres à le faire brûler en l'empêchant de se répandre dans l'air, de ses principales combinaisons, de l'immense variété de couleur de ses précipités, de ses sels et de leurs différents états, de son action sur les métaux, de son union avec le soufre, en un mot de ses principales propriétés.

« De leur côté, les médecins chimistes, toujours agités de l'idée d'approprier les corps mercuriels au traitement des maladies, de diminuer l'âcreté de celles qui étaient trop actives, de diriger leurs effets, ont fait une foule de travaux sur le mercure et sur ses préparations pharmaceutiques. Ils en ont découvert un grand nombre de propriétés ; ils l'ont fait entrer dans une foule de compositions diverses, et ont beaucoup avancé la connaissance des attractions, auxquelles il doit toutes les modifications qu'il est susceptible d'éprouver.

« Les plus célèbres physiciens, les plus habiles chimistes se sont tous successivement occupés de ce métal ; ils ont cherché à en déterminer toutes les propriétés avec plus ou moins d'exactitude ; l'emploi qu'on en a fait depuis la fin du siècle dernier, depuis l'époque de Boyle, pour la confection d'un grand nombre de machines de physique, et particulièrement des instruments météorologiques, a été une occasion fréquente d'en chercher et d'en examiner les divers caractères. C'est ainsi qu'ont été successivement reconnues sa pesanteur, sa phosphorescence, sa dilatiabilité, sa volatibilité, son altérabilité, sa mobilité.

« On juge bien qu'une matière métallique aussi intéressante a dû engager tous les chimistes à la prendre successivement pour objet de leurs recherches. Il n'en est pas un, depuis un siècle, qui n'ait travaillé sur les combinaisons du mercure ; et il faudrait les citer tous, les uns après les autres, pour offrir ici le tableau des auteurs qui ont traité de ce métal. Parmi les hommes habiles il faut cependant distinguer Boerhaave, qui a joint à la sagacité du physicien exercé l'infatigable patience du chimiste, et à qui l'on doit une suite de belles expériences et de grands résultats sur le mercure. Depuis le professeur de Leyde jusqu'à Bergman, qui a écrit une dissertation intéressante sur le sublimé corrosif, la plupart des chimistes ont ajouté chacun quelques faits à la somme de ceux que Boerhaave avait recueillis ou découverts. »

Jussieu a décrit, dans les Mémoires de l'Académie des sciences pour l'année 1719, le procédé d'extraction du mercure suivi à Almaden. « Il y a trois veines de minerai. Le plus commun est de pure roche, de couleur grisâtre à l'extérieur, et mêlée dans son intérieur de nuances rouges, blanches et cristallines. Cette première en contient une seconde, qui se choisit de parties intérieures des plus rouges qu'elle renferme, et dont la couleur approche du minium. Le troisième enfin, dont la surface très compacte, très pesante, dure et grenue comme celle du grès, est d'un rouge mat de brique, parsemée d'une infinité de petits brillants.

« Parmi ces trois sortes de veines de mine, dont je viens de parler et qui sont les seules utiles, se trouvent différentes autres pierres de couleur grisâtre et ardoisée, et deux sortes de terre grasse et onctueuse, blanche et grise que l'on rejette.

« Le choix des fragments de ces trois sortes de veines de mine étant fait, on les porte dans un parc à l'extrémité du bourg, sur la hauteur de la montagne du côté du couchant, dans lequel sont construits plusieurs fours destinés à la séparation du mercure.

« Les fours qui sont joints deux à deux, forment à leur extérieur un bâtiment carré long, de la hauteur d'environ deux pieds, et ressemblent assez par leur intérieur, qui n'est large que de quatre pieds et demi, à nos fours à chaux.

« Leur foyer, qui a environ cinq pieds de hauteur, est destiné pour mettre le bois, et l'espace, qui depuis la grille jusqu'au dôme est d'environ sept pieds, sert à contenir les fragments des trois sortes de pierre que je viens de remarquer. Ceux de la première qui sont de la grosseur de nos moellons, se placent immédiatement sur la grille qui est de briques, par une porte ouverte de côté et au niveau de cette grille. Ceux de la troisième, qui sont de moindre grosseur, s'ajustent dans l'intervalle et au-dessus des premiers. Et enfin ceux de la seconde, qui ne peuvent être placés par la porte de la grille, se rangent par l'ouverture du dôme ; et comme ces derniers sont les plus menus, parce que leur veine s'égrène facilement, on les mêle avec de la terre grasse, et on en forme des mottes ou des pains carrés, qui ne s'arrangent dans la partie supérieure du four que lorsqu'ils sont secs.

« Le four étant ainsi rempli à un pied et demi près que l'on laisse pour la circulation des vapeurs, et la porte qui conduit à la grille, de même que le dôme.

étant fermée avec de la brique, on allume au foyer un feu de bois, dont la fumée s'échappe par un tuyau pratiqué dans l'épaisseur du mur qui forme la porte du foyer, et continue en manière de cheminée jusqu'à deux ou trois pieds au-delà du comble du bâtiment.

« Le derrière du four, qui est le côté opposé à l'ouverture du foyer, est appuyé jusqu'à un pied et demi près de toute sa hauteur contre une terrasse, et ce demi-pied excédant en terrasse, est percé dans son étendue de 16 soupiraux, chacun de sept pouces de diamètre, rangés sur une même ligne horizontale.

« Cette terrasse qui n'a pas plus de cinq toises de longueur, est terminée par un autre petit bâtiment, qui fait face au derrière de ces fours et son terrain qui est pavé, descend par chaque extrémité par laquelle elle touche à ces bâtiments opposés en une pente douce, en sorte qu'il se forme une rigole au milieu de cet espace.

« L'utilité de cette terrasse est de soutenir plusieurs aludels. Aludels sont des vaisseaux de terre percés par leurs deux bouts : les aludels ont un demi-pied de diamètre sur deux de longueur, et qui depuis les seize soupiraux des deux fours jusqu'aux ouvertures pratiquées en pareil nombre dans le pied du mur de la façade du petit bâtiment opposé à ces fours, forment des lignes de communication semblable à de gros chapelets.

« C'est par le moyen de ces aludels que les vapeurs soufrées et mercurielles de la mine échauffées par un feu violent qui dure treize à quatorze heures, se portent jusqu'à ce petit bâtiment opposé, et ne s'échappent à la faveur de quatre tuyaux de cheminée qui y sont ouverts, qu'après avoir déposé dans les aludels leurs parties les plus pesantes, qui sont le mercure revivifié.

« On laisse ces fours refroidir pendant trois jours, après lesquels on délute les aludels, dont on va verser le mercure dans une chambre carrée dont les côtés sont en talus qui aboutit à un petit puits placé au milieu de la chambre.

« C'est en coulant des extrémités de cette chambre jusqu'à ce puits, que le mercure se purifie encore d'une poussière noire, qui s'attache au sol de cette chambre, et que des femmes ont soin de balayer.

« L'usage de la rigole de la terrasse est de rassembler tout le mercure qui aurait pu s'échapper par les aludels mal lutés, ou lorsqu'on les remue.

« Et les quatre chambres dans lesquelles est distribué le petit bâtiment qui termine la terrasse, sont comme autant de récipients, où la fumée par le séjour qu'elle y fait, ne laisse pas de déposer encore une partie du mercure, que l'on y trouve de même que dans les aludels. On entre dans chacune de ces chambres par une fenêtre, que l'on a soin de fermer exactement avec des briques lutées, dans le temps de l'opération. »

En 1776, Sage fit connaître, dans les Mémoires de l'Académie des sciences, le procédé d'extraction suivi dans le Palatinat. Le fourneau employé est une galère chargée de quarante-huit cornues en fonte, dont l'épaisseur est d'un pouce, la longueur de plus d'un mètre, et qui contiennent environ 29 kilogr. de minerai. Ces cornues sont fixées à demeure sur le fourneau qui les supporte. On y introduit, à l'aide d'une cuiller en fer, un mélange de trois parties de la mine bien bocardée et d'une partie de chaux éteinte ; on chauffe avec du charbon de

terre que l'on met par les deux extrémités du fourneau, dont les côtés sont percés de plusieurs ouvertures qui établissent des courants, et font brûler le charbon. Le mercure se volatilise ; on le recueille ensuite dans des récipients de terre adaptés aux cornues et remplis d'eau jusqu'aux deux tiers de leur capacité. Cette opération dure de dix à douze heures.

PRINCIPAUX COMPOSÉS DU MERCURE

Protoxyde de mercure. — Le protoxyde de mercure a été décrit pour la première fois par Boerhaave, qui l'obtint en mettant un peu de mercure dans une bouteille qu'il attacha à une roue de moulin. Le métal fut ainsi transformé en une poudre noire. Cette expérience avait déjà été faite, en 1699, par Homberg.

Bioxyde de mercure. — Le bioxyde de mercure a été préparé par les alchimistes. Boyle l'obtenait en faisant bouillir du mercure dans un appareil, consistant en un flacon plat fermé par un bouchon alongé, cylindrique, percé d'un très petit canal, tellement étroit que le mercure ne pouvait s'échapper, mais suffisant pour permettre l'accès de l'air extérieur. On a nommé cet appareil l'*Enfer de Boyle*, parce qu'on disait qu'on y faisait subir une véritable torture au métal. Au bout de quelques semaines, le mercure s'était transformé en bioxyde. Boyle croyait que la cause de ce changement provenait du feu qui passait à travers les vaisseaux. Il savait que la poussière rouge, ainsi obtenue, était réductible en mercure par l'action du feu.

L'oxyde rouge de mercure portait le nom de *précipité per se*.

Bichlorure de mercure (*sublimé corrosif*). — On ignore le nom du chimiste qui a découvert ce sel. Avicenne, qui mourut vers le milieu du XIe siècle, en fait mention. Il était même connu de Rhasès, qui vivait dans le Xe siècle. Il paraît l'avoir été aussi des Chinois. Les alchimistes, qui se sont tous occupés du *sublimé corrosif*, ont fait connaître un grand nombre de procédés pour le préparer. Bergman ne compte pas moins de quatorze procédés différents recommandés par eux pour obtenir ce sel.

Gerber donne la recette suivante : « Prenez une livre de mercure, deux livres de vitriol, une livre d'alun de roche calciné, une livre et demi de sel commun, et un quart de salpêtre, mélangez le tout, et soumettez-le à la sublimation. Recueillez le produit dense et blanc qui s'attache à la partie supérieure du vase. Si le produit de la première sublimation est sale et noirâtre, ce qui peut bien arriver, il faut le soumettre à une seconde sublimation. »

Tachenius, vers le milieu du XVIIe siècle, décrivit minutieusement le procédé employé à Venise et à Amsterdam pour préparer le sublimé corrosif en grand, par la sublimation d'un mélange de sel commun, de nitre, de vitriol et de mercure.

Protochlorure de mercure (*calomel*). — Ce sel semble avoir été préparé par les alchimistes. Cependant Crollius en parle, au commencement du XVIIe siècle, comme d'une chose secrète et mystérieuse. Béguin, en 1608, dans son *Tirocinum chemicum*, décrit ce sel sous le nom de *drago mitigatus*.

Azotate de mercure. — L'action de l'acide nitrique sur le mercure était déjà connue des alchimistes.

Sulfate de mercure. — L'action de l'acide sulfurique sur le mercure était connue depuis longtemps ; mais ce fut Lavoisier, qui, en 1777, donna l'explication des phénomènes qu'elle présente. Fourcroy examina, en 1791, les différents composés qui en résultent.

Turbith minéral. — Crollius, qui prôna les vertus médicinales de ce sel, dont il tint la préparation secrète, semble être celui qui lui donna le premier le nom de *turbith minéral*. Ce nom vient probablement de la ressemblance qu'il crut lui trouver, soit dans sa couleur, soit dans ses effets, avec la racine de *tupethum convolvulus*, dont on faisait alors usage en médecine.

CHAPITRE XII

Argent. — Or. — Métaux de la mine de Platine.

ARGENT

L'argent fut très probablement découvert en même temps que l'or, c'est-à-dire qu'il est connu depuis la plus haute antiquité.

Dès la guerre de Troie, les Athéniens avaient des ateliers pour réduire les célèbres minerais du Laurium (argent sulfuré). Photius dit dans un extrait de l'*Histoire de l'Inde* de Ctésias : « Il y a dans ce pays de l'argent en abondance, et des mines d'argent non profondes, mais Ctésias assure que celles de la Bactriane sont plus profondes. »

Les Phéniciens, dès leur premier voyage en Espagne, rapportèrent plus d'argent que leurs navires n'en pouvaient contenir ; aussi durent-ils remplacer leurs ancres en bois chargées de plomb par des ancres garnies d'argent massif. Ces mines d'Espagne furent exploitées ensuite pendant bien des siècles, et ne furent ensuite délaissées par les Espagnols que lors de la découverte du Nouveau Monde.

Homère nous dépeint Achille suspendant à ses épaules une épée d'airain enrichie de ciselures d'argent. Moïse ne cite que le cuivre et le fer, et ne dit rien de l'argent ; mais ce métal était devenu commun du temps d'Abraham ; celui-ci possédait de grandes richesses en or et en argent.

Chez les Egyptiens et les Hébreux, l'argent servait de moyen d'échange, mais il n'était pas encore monnayé dans les premiers siècles. On l'estimait alors au poids. Moïse, suivant la Genèse, fit peser devant tout le peuple la somme d'argent destinée à l'achat d'un terrain de sépulture.

L'argent était donc abondant dans l'antiquité.

Strabon nous apprend qu'il y avait autrefois dans l'Attique des mines d'argent très riches. Il ajoute : « Elles sont délaissées aujourd'hui ; mais ceux qui font maintenant fondre les scories et les résidus qu'avaient laissés les anciens obtiennent une quantité notable d'argent, ce qui prouve qu'ils n'avaient pas une grande expérience du travail des fourneaux. » Les minerais de la nouvelle Carthage, en Espagne, étaient exploités de la manière suivante : on broyait le minerai, puis on le lavait dans un cours d'eau, dans lequel on plaçait des cribles

ou des tamis. On répétait cette opération cinq fois. Le résidu fondu avec du plomb donnait, après le départ de celui-ci, de l'argent pur. Les fourneaux dont on se servait avaient des cheminées très hautes, où venait s'attacher une espèce de suie provenant des fourneaux. « L'argent coupellé et projeté dans l'eau, dit encore Stabon, se recouvre de bosselures irrégulières et prend le nom d'argent en grenailles. C'est ce que les Romains exprimaient par *argentum pustulatum*, argent en pustules, ce qui équivaut à argent très pur. » Il ajoute que le minerai d'Espagne fournit un mélange d'argent et d'or, mais qu'une nouvelle calcination détruit ou brûle l'argent, tandis que l'or reste pur (Voir *Coupellation*).

Pline nous donne des détails intéressants sur les mines et les minerais d'argent connus à son époque. « Le minerai d'argent, dit-il, ne s'annonce pas, comme celui de l'or, par la couleur et l'aspect qui caractérise ce métal. Sa mine est tantôt rousse, tantôt couleur de cendres. On ne peut griller cette mine qu'avec du plomb ou avec une mine de plomb appelée galène, qui accompagne souvent les mines d'argent. Dans cette opération, le plomb va au fond, et l'argent surnage comme l'huile sur l'eau.

« On trouve des minerais d'argent dans presque toutes les provinces de l'empire romain (c'est-à-dire dans tous les pays du monde alors connu). L'Espagne en est surtout très riche. On les rencontre dans un sol stérile et dans les montagnes. Une veine d'argent met sur la voie d'une autre, qui d'ordinaire n'en est pas éloignée. Du reste, cette loi s'observe également pour les autres métaux, et c'est pour cette raison que les Grecs les ont appelés *metalla* (μετ' ἄλλα, *les uns après les autres*).

« Autrefois, la fouille d'une mine d'argent était arrêtée dès qu'on rencontrait une couche d'argile (alumen). Aujourd'hui, on cesse de fouiller dès que, sous la couche d'argile, on trouve une veine de cuivre. Les exhalations des mines d'argent sont mortelles à tous les animaux, mais principalement aux chiens. Il en est de l'argent comme de l'or : plus ces métaux sont mous, plus ils sont beaux et purs. »

Voici quelques indications concernant les mines d'argent pendant le moyen-âge.

On trouve dans l'histoire des évêques de Toul que, vers 975, Gérard XXXIV concéda plusieurs biens à l'église de St-Diez, en se réservant le droit du dixième sur les mines d'argent. Les évêques de Toul s'étaient fait concéder par les Empereurs le droit de battre monnaie et de percevoir les régales des mines de leur diocèse.

« Bertrand Hélie, dans son *Histoire des comtes de Foix*, dit M. de Forcrand, parle d'innombrables mines de plomb et d'argent qui se rencontrent dans ce comté.

« En Allemagne, l'empereur Frédéric Ier concéda, en 1158, à l'archevêque de Trèves, le droit de prélever des impôts sur les mines d'argent d'Ems, dans le comté de Nassau.

« Henri IV fit une concession semblable des mines d'argent de Minden au bénéfice de l'évêque de ce diocèse.

« La chronique d'Anselme (en l'année 1094) cite les mines d'argent de Wetzenloch. D'autres textes nous montrent que l'exploitation des mines d'argent était très active en Allemagne et en Autriche au XIIe et XIIIe siècles.

« Pendant cette période, on découvre les mines d'argent de Kuttenberg, et on exploite avec profit celles de Saxe, de Hongrie, du Hartz. Celles de Misnie étaient florissantes.

« Les rois d'Angleterre soumettent les mines d'argent et d'étain à des règlements spéciaux.

« Les mines d'argent et de plomb du Lyonnais sont concédées à Jacques Cœur en 1457 (Poncin, Côme, St-Pierre-le-Palu et Tarare).

« Les mines de Markirch, sur les frontières de l'Alsace et de la Lorraine, sont signalées pour leur richesse par Basile Valentin.

« Au Hartz, on employait, au commencement du XVe siècle, l'eau-forte pour séparer industriellement l'or de l'argent. Au milieu du XVe siècle, on exploitait les mines de cuivre et d'argent de Joachimsthal et de Trauteneau.

« A la même époque, l'or et l'argent abondaient, d'après Vasco de Gama, sur les marchés de Calcutta. »

Agricola, dans son traité *De veteribus et novis metallis*, donne des détails sur les mines d'argent de l'Allemagne.

« Les mines d'argent de la Bohême, dit-il, sont connues de tout le monde ; la Saxe occupe le deuxième rang ; la Misnie et l'Erzebirge abondent en mines d'argent, de plomb et de fer.

« Les comtes de Mansfeld ont réclamé de grands bénéfices pour les travaux métalliques exécutés sur leur territoire. Les comtes de Schlenz se sont aussi considérablement enrichis par l'exploitation des mines d'argent de leur contrée.....

« Voici comment fut découverte, d'après la légende du pays, la célèbre mine de Ramelsberg, près de Goslar : Un gentilhomme, dont le nom n'a pas été conservé, alla un jour se promener à cheval. Arrivé sur une montagne, il attacha son cheval à une branche de chêne. Cet animal, dont le nom a été conservé (il s'appelait Ramel), avait, en frappant du pied le sol, mis à nu une matière brillante, qui fut reconnue pour être du plomb contenant de l'argent. Ce fut là l'origine des mines du Ramelsberg (montagne de Ramel)... Les mines de Freyberg furent découvertes par des charretiers qui conduisaient du sel de Halle en Bohême, en passant par la Saxe. Ils rencontrèrent sur leur route des pierres qui ressemblaient en tous points à celles qu'ils avaient vues à Goslar. L'essai constata que ces pierres étaient des galènes argentifères, dont l'exploitation active devait, quelque temps après, fortement contribuer, non seulement à la prospérité de la ville de Freyberg, qui n'était auparavant qu'un misérable village, mais encore à l'opulence de toute la contrée environnante. »

Au XVIe siècle, les mines de Freyberg produisaient de 300 à 400.000 fr. d'argent de notre monnaie.

Les mines d'Aberthame, près de Joachimsthal, avaient été découvertes par un paysan ; un arbre déraciné par le vent l'avait mis sur la voie.

A la même époque, un grand nombre d'autres mines d'argent étaient ex-

ploitées en Allemagne, en Bohême, en Saxe, en Hongrie, en Alsace et en Lorraine.

En 1524, on découvrit, en France, près de Langres, un filon de minerai d'or et d'argent.

Mines du Nouveau Monde. — En même temps, un événement capital venait de se produire : nous voulons parler de la découverte de l'Amérique.

« Un événement capital pour la métallurgie, comme pour toutes les sciences en général, dit le Dr Hœfer, fut la découverte de l'Amérique.

« Personne n'ignore l'histoire de ces lointaines et périlleuses navigations qui eurent pour résultat de révéler l'existence d'un nouvel hémisphère, demeuré inconnu depuis la création du monde à l'hémisphère opposé. Il serait donc inutile d'y insister. Mais il nous importe de rappeler tout ce qui se rattache au sujet qui nous intéresse.

« Dans les premières années qui suivirent la découverte de l'Amérique, les Espagnols n'étaient occupés qu'à extorquer des indigènes tout l'or et l'argent que ceux-ci avaient amassés. Ce ne fut qu'après avoir épuisé ces faciles trésors qu'ils songèrent à exploiter les mines de ces pays nouveaux. L'île que Christophe Colomb avait le premier abordée fut aussi la première exploitée. Rodrigue d'Alcaçar obtint, en 1506, du roi d'Espagne, un privilège qui lui concédait toutes les mines de Saint-Domingue moyennant une redevance de un pour cent. Cet industriel gagna, en très peu de temps, une fortune immense; mais le gouvernement lui retira bientôt son privilège.

« On allait surtout à la recherche du sable d'or, qui était soumis à des procédés de lavage déjà connus des anciens. L'or retiré de Cibao et des lieux circonvoisins était transporté à Buena-Ventura et à la Conception, où on le faisait fondre et affiner. Chaque fonte qui se faisait dans la ville de Buena-Ventura était estimée, selon Herrera, à environ 120.000, *pesi* (poids), le *peso* valant 4 fr. 50 centimes environ de notre monnaie. Les fonds de la ville de la Conception étaient de 125 à 130.000 *pesi*. On tirait chaque année des villes de Saint-Domingue un peu plus de 460.000 *pesi* d'or.

« Fernand Cortez aborda, en 1519, au Mexique avec une poignée d'aventuriers. Les présents, envoyés à ce hardi conquérant par Montezuma, montrent que les Mexicains étaient loin d'être une nation sauvage, et que la culture des arts ne leur était pas étrangère.

« Parmi ces présents, on remarquait des miroirs faits « d'un certain métal très beau, qui reluit comme de l'argent » (platine ?), de forme arrondie et encadrés d'or; — des petites pierres d'or représentant des grenouilles et d'autres animaux; — des médailles grandes et petites, dont le travail et la rareté valaient plus que l'or et l'argent dont elles étaient faites; — deux roues de la dimension d'une roue de carosse ordinaire, l'une d'or, dans laquelle était figuré le soleil avec des rayons, des feuillages et des animaux; l'autre d'argent, représentant la lune; — un casque de lames d'or, avec des sonnettes attachées autour de la cime du casque; des panaches de diverses plumes, au bout desquelles pendaient des mailles d'or; — des armures d'or et d'argent, enjolivées de plumes et fixées sur du cuir fort bien corroyé; — des chasse-mouches de plumes très riches; —

des escarpins et des sandales de cuir cousu avec du fil d'or; — des tissus de coton d'une finesse extrême, etc.

« L'histoire de la civilisation industrielle des Mexicains se retrouve dans ces présents donnés à Cortez.

« La magnificence du temple de Mexico et le palais de Montézuma témoignent également d'une civilisation assez avancée.

« Au nombre des questions que Cortez fit à Montézuma devait se trouver naturellement celle de savoir de quel endroit le roi tirait son or; car c'était surtout là le but de son entreprise. Montézuma répondit qu'il y avait de l'or dans trois endroits; que celui d'où on en tirait le plus était situé dans une province appelée *Zacatula*, au midi, à dix ou douze journées de Mexico; que près de là, il y avait une autre province, nommée *Chinanthla*, également riche en or; et qu'enfin il en trouverait chez les Zapotecar. »

Montézuma avait donné de riches présents, afin de se débarrasser de ses hôtes aussi incommodes qu'inattendus. Les faibles princes du Bas-Empire en avaient fait autant à l'égard des Bulgares, des Esclavons et des Huns. Mais partout la vue de l'or ne fait qu'exciter davantage la cupidité de l'homme, comme la vue du sang, loin d'apaiser le tigre, ne le rend que plus féroce. La conquête du Mexique se fit comme se font toutes les conquêtes: les indigènes, mécontents de leur gouvernement, loin de s'unir pour repousser l'ennemi commun, comme c'était leur devoir, l'aidèrent au contraire dans son entreprise. Des caciques insoumis saisirent cette occasion pour rompre tous les liens de l'autorité.

« La conquête du Pérou par Pizarro ressemble à celle du Mexique par Cortez. Une poignée d'hommes s'empare d'un vaste pays bien peuplé, et abondant en produits de toutes espèces.

« Les voyageurs d'alors ne tarissent pas en descriptions plus ou moins exactes sur la magnificence du palais des Incas, le temple du soleil resplendissant d'or et d'argent, et sur l'immense butin que les Espagnols retirèrent du Pérou.

« L'histoire des mines de Potosi présente un intérêt particulier. On raconte à ce sujet qu'un Indien nommé Gualpa, courant un jour dans les montagnes à la poursuite d'un gibier, arracha, en voulant se soutenir, un arbrisseau dont les racines étaient recouvertes d'un minerai brillant qui fut reconnu pour de l'argent.

« Après quelques contestations entre Gualpa, un autre Indien et un Espagnol nommé Villaréal, les mines de Potosi furent déclarées ouvertes le 21 avril 1545.

« La montagne de Potosi renferme quatres veines: la *ricca* (riche), la *centeno*, la *mendieta*, et la *veine d'étain*. Toutes ces veines sont situées dans la partie orientale de la montagne, et s'étendent du nord au sud. « Cette montagne, dit Ulloa, ressemble, dans son intérieur, à une ruche à miel, moins sa régularité, à cause de son grand nombre de percements, de galeries, de fouilles qu'on y remarque. S'il était donc possible de bien enlever tout d'un coup la croûte qui la recouvre, on y apercevrait un nombre infini de routes souterraines percées sans suite et comme au hasard, selon la direction des veines métalliques. »

« Le procédé ordinaire de l'extraction et de l'affinage de l'argent, employé primitivement, consistait à calciner le minerai dans de petits fourneaux construits sur les côtés des montagnes, exposés au vent : ces fourneaux s'appelaient *gayras*. Le minerai était fondu avec une matière métallique, nommée par les Indiens *soroche*, et qui, d'après ce qu'en dit Acosta, n'était autre chose que du plomb. C'est donc la coupellation qu'employaient les Indiens pour affiner l'argent.

« Un quintal de minerai riche donnait d'ordinaire 30, 40 et même 50 *pesi* d'argent. Le minerai pauvre ne rendait environ que 6 *pesi*. Il y avait à Potosi une grande quantité de ces minerais pauvres, dont on ne faisait aucun cas, et que l'on continuait à rejeter avec les scories, jusqu'au moment où l'on eut adopté le *procédé par amalgation*, qui avait été employé au Mexique dès l'année 1566.

« Acosta nous apprend que, pendant le gouvernement de don Francesco de Tolède, il arriva au Pérou un homme qui avait été longtemps au Mexique, et qui avait remarqué qu'on extrayait de l'argent avec du mercure ; c'était *Pero Fernandez de Velasco*. Il s'offrit à traiter, par le même procédé, les mines de Potosi ; ce qui eut lieu en 1571. Comme si tout devait contribuer à la prospérité de ces mines et à la réussite du nouveau procédé, on venait de découvrir les riches mines de cinabre de Guamavitlca ; on pouvait dont se dispenser de faire venir le mercure de l'Espagne. Il se consommait annuellement environ sept mille quintaux de mercure dans les mines de Potosi.

« Voici les détails qu'Acosta nous donne sur ces procédés ; on pile le minerai de manière à le réduire en une poudre très fine que l'on jette dans des espèces d'auges de cuivre. On y ajoute un dixième de sel commun, « afin que le métal se débarrasse de la terre et de ses ordures : » puis on y fait tomber une pluie de mercure, en remuant constamment le mélange. Lorsque l'argent est bien imprégné de mercure et que l'amalgame est bien formé, on le fait chauffer légèrement dans des fours à une faible température ; après cela, on met le tout dans des vaisseaux pleins d'eau qui, étant tournés et agités par des roues, laissent déposer l'amalgame qui se sépare des impuretés ; on le lave une seconde fois dans des cuves pleines d'eau ; enfin on le comprime dans un linge ou dans une peau ; le mercure sort par les pores, et l'argent reste à peu près pur. — Pour lui enlever les dernières traces de mercure, on le faisait fondre et on le soumettait quelquefois à la coupellation.

« Il n'entre pas dans notre plan de faire la statistique des richesses métalliques retirées, pendant le XVIe siècle, des diverses contrées de l'Amérique. Mais nous rappelons que ces monceaux d'or du Pérou et du Mexique ont été plus funestes à la monarchie espagnole que ne l'auraient été la guerre, la peste, et la famine. Et en voici les raisons.

« D'abord, toute la population des campagnes se précipitait dans les villes, et de là elle partait pour le Nouveau-Monde, non pas certes pour y cultiver les arts ou y exercer des métiers utiles, mais pour suivre les penchants dépravés de la paresse, de l'avarice et de la cupidité. Loin donc que les richesses, transportées annuellement de l'Amérique en Europe, fussent employées à réparer les pertes de l'agriculture, elles ne firent qu'en accélérer la décadence, et la plus

grande misère ne tarda point à percer à travers les dehors brillants, qui en tout temps en imposent malheureusement à l'immense majorité des hommes. Les troupes, mal payées, se soulevaient; les provinces soumises à des impôts vexatoires, arboraient l'étendard de la révolte en proclamant l'indépendance. Le souverain lui-même manquait, faute d'argent, à ses engagements les plus sacrés. Philippe II refusa de payer les intérêts des sommes qu'on lui avait prêtées, et ce fier monarque, dans les États duquel le soleil ne se couchait jamais, fit banqueroute à la face du monde. »

Après la découverte de l'Amérique, une quantité de mines exploitées par les Carthaginois, par les Romains, enfin par les Arabes et les modernes, en Espagne, en Italie, en Allemagne et en France même, furent désertées, les riches produits des Amériques, du Mexique, du Pérou et de l'Inde, suppléant momentanément aux produits de la Bohême, de la Thuringe, de la Saxe, de la Suède et de l'Angleterre. Il y a là un mouvement d'arrêt dans les arts métallurgiques en général.

Barba, un des meilleurs métallurgistes espagnols, a laissé des détails très complets sur l'état des mines au Pérou, au commencement du XVIIe siècle. Les mines d'argent les plus riches se trouvaient dans le district de Charcas. Tout le pays n'était, suivant lui, pour ainsi dire qu'une vaste mine. « On a découvert, dit-il, jusqu'à présent, plus de quarante-sept mines, et on a des indices certains de plusieurs autres très riches; mais les naturels du pays font tous leurs efforts pour les cacher.

« Toutes les mines, ajoute-t-il, qu'on travaille actuellement au Pérou ont été trouvées et essayées par les Espagnols. On n'a jamais pu découvrir aucune mine d'argent qui ait été exploitée anciennement par les Indiens. Quand on a voulu forcer les naturels du pays à les montrer, ils se sont tués eux-mêmes. On est cependant assuré qu'ils avaient autrefois des mines d'argent très abondantes. Chaque petit canton, du temps des Incas, avait sa mine particulière. On trouva dans les rues de leurs bourgades, et dans les murailles de leurs maisons, du métal de bon aloi. Quand je vins prendre possession de mon presbytère, les rues de Borogoi étaient parsemées d'un minerai très riche; je le recueillis et en fis mon profit. Les Indiens m'apportaient souvent des minerais d'argent qu'ils tiraient des mines inconnues aux Espagnols ».

C'est ce mystère, ajoute le D^r^ Hœfer, dont les indigènes semblaient envelopper leurs richesses, qui stimulait au plus haut degré la cupidité féroce des Espagnols.

En 1603, on découvrit dans les environs du fleuve St-Laurent des mines d'argent et de cuivre, dont il est fait mention dans les lettres-patentes de Jacques Ier; il y est dit que le roi d'Angleterre se réserve le cinquième pour l'argent et le quinzième pour le cuivre.

Pendant le XVIIe siècle, on découvrit en Europe de nouvelles mines d'argent: d'après Malus, les montagnes de Foix, de Commenge, de Couzerans, de Béarn et de Bigorre, dans les Pyrénées, étaient très riches en minerais d'argent, d'or, de plomb et de fer. De 1648 à 1649, on exploita avec profit les mines d'argent et d'or situées dans le val de Grésivaudan (Dauphiné). A la même époque, les mines de Sahla en Suède et celles de Norwège étaient déjà florissantes.

Cependant, pendant tout le XVIIe siècle, ce sont surtout les mines du Nouveau-Monde qui attirent l'attention, parce qu'elles sont d'une grande richesse et qu'elles paraissent inépuisables. Quelques mines européennes sont abandonnées; ainsi celles du Hartz sont délaissées pendant la guerre de Trente ans.

On n'a que des données incomplètes sur l'ancienneté des industries chimiques du Nouveau-Monde; mais on peut admettre que là, comme ailleurs, l'esprit d'observation a devancé de beaucoup les théories scientifiques.

« Depuis 1561, les mines d'argent du Mexique sont exploitées par un procédé, dit Dumas, qui réalise toutes les conditions désirables. Il est dû à un homme presque inconnu d'ailleurs, Hernando Velasquez, qui n'avait aucune des connaissances de chimie théorique nécessaires pour imaginer son procédé. En effet, celui-ci est extrêmement compliqué, et n'a été compris ni de son auteur, ni de ceux qui sont venus après lui. Ce n'est que depuis quelques années que les efforts réunis de MM. Sonneschmidt, Humbold, Karsten et Boussingault nous ont permis d'en concevoir la théorie. Velasquez y avait été conduit par la pratique seule, en passant d'une expérience à une autre, sans s'en rendre compte, sans qu'il lui fût même possible de s'en rendre compte ».

Rappelons en quelques mots, pour en montrer la complexité, la théorie de ce procédé :

L'argent se trouve dans ce minerai à l'état de sulfure ; il ne peut donc en être extrait par l'amalgamation.

On commence par transformer le sulfure de cuivre $Cu S$ en sulfate de cuivre par un grillage modéré :

$$Cu S + O^4 = Cu O.SO^3$$

C'est ce sulfate de cuivre qui devient alors l'agent de modification du sulfure d'argent.

En effet, le sulfate de cuivre, une fois produit, jouit de la propriété d'agir à froid sur le sel marin, et de former du sulfate de soude et du chlorure de cuivre :

$$Cu O.SO^3 + Na Cl = Na O.SO^3 + Cu Cl$$

Le chlorure de cuivre peut décomposer à froid le sulfure d'argent, et donner naissance à du sulfure de cuivre et à du chlorure d'argent :

$$Cu Cl + Ag S = Cu S + Ag Cl$$

Le chlorure d'argent, qui est alors décomposable par le mercure, forme du chlorure de mercure et un amalgame d'argent :

$$Ag Cl + 2 Hg = Hg Cl + Ag Hg$$

Enfin, l'amalgame d'argent, soumis à la distillation, donne de l'argent et du mercure qui se volatilise :

$$Ag Hg = Ag + Hg$$

D'après M. Boussingault, cet ingénieux procédé ne serait pas dû à Hernandez de Velasco, mais bien à un Espagnol nommé Bartholomé de Mednia, qui l'aurait découvert au Mexique en 1557. Velasco n'aurait fait que l'introduire au Pérou vers 1561.

La grande découverte de l'*amalgamation au patio*, qui donna un essor très grand à la production de l'argent, eut comme conséquence indirecte, une augmentation importante de la production de l'or. En effet, cette méthode d'amalgamation, qui ne devait servir qu'à l'extraction de l'argent, entraîne, du même coup, l'or libre coexistant avec l'argent dans les minerais ; aussi a-t-elle constituée un progrès sérieux sur l'amalgamation directe, telle que pouvaient l'appliquer les Romains, qui connaissaient déjà l'usage du mercure comme dissolvant de l'or.

Pour extraire l'argent de ses minerais (minerais sulfurés et galène), on opérait donc depuis l'antiquité par fusion plombeuse suivie d'une coupellation. Au XVIe siècle, la méthode d'amagalmation au *patio* fut inventée en Amérique, comme nous venons de le voir, puis introduite en Europe avec certaines modifications importantes, vers la fin du XVIIIe siècle.

Jusqu'en 1784, l'amalgamation n'avait été appliquée en Europe qu'aux minerais d'argent natif. Mais à cette époque, de Born, minéralogiste saxon, fit des essais pour traiter les minérais sulfurés par une méthode analogue au procédé suivi en Amérique. Le minerai, qui doit toujours renfermer de la pyrite, est grillé avec du sel marin : l'acide chlorhydrique est mis en liberté par l'action de l'acide sulfurique provenant du grillage des pyrites de fer ; il se forme du sulfate de soude et du chlorure d'argent. Les minerais ainsi grillés sont pulvérisés et tamisés ; la poussière, qui résulte de ces opérations est mise dans des tonneaux cerclés en fer. On ajoute de l'eau et des disques de fer, puis on imprime aux tonneaux un mouvement de rotation. Au contact du fer métallique, le chlorure d'argent est réduit. On ajoute alors du mercure et on imprime de nouveau aux tonneaux un mouvement de rotation ; l'argent métallique est dissous par le mercure. On reçoit l'amalgame dans un triple sac en coutil et on le comprime pour en extraire le mercure non amalgamé. L'amalgame resté dans le sac est distillé.

Voici, d'après Hellot, comment se faisait la coupellation au XVIIIe siècle :

« Les ouvriers nomment *œuvre* le plomb tenant argent qui provient de la fonte de la mine de Ramelsberg : l'affinage de l'argent contenu dans ce plomb se fait dans un fourneau qu'on nomme *fourneau de reverbère*, à cause de sa forme voûtée, qui fait reverbérer la chaleur sur la surface du métal. Ce fourneau est construit de manière que la flamme du bois qu'on met dans un endroit qu'on nomme *la chauffe*, et par un trou qu'on appelle *trou à feu*, est déterminée à circuler dans l'intérieur du fourneau au-dessus de l'œuvre, et à lui donner le degré de chaleur convenable ; c'est un courant d'air qui donne cette direction à la flamme ; cet air s'introduit par le cendrier et sort par une ouverture pratiquée à côté de l'endroit où est l'œuvre. Cette manière de diriger ainsi la flamme ménage aussi beaucoup le bois.

« On dispose dans ce fourneau une grande coupelle, qu'on nomme *cendrée* ou *têt*. On fait cette coupelle avec des cendres de bois de hêtre bien lessivées, pour en emporter le sel, suivant la méthode ordinaire. Dans quelques fonderies, on ajoute aux cendres différentes matières, comme du sable, de la chaux, de l'argile, du spath, ou gypse calciné. Il est bon d'observer, au sujet de ces additions,

qu'elles seraient très mauvaises et ne manqueraient pas de faire fondre la coupelle si ce vaisseau devait supporter une chaleur très forte ; mais celle qui convient pour l'affinage ne doit être que médiocre.

« Quant le têt est bien préparé et séché, on met dedans tout l'œuvre à la fois ; cet œuvre est ordinairement de soixante-quatre quintaux pour un seul affinage ; on fait alors du feu dans la chauffe avec des fagots, mais on ne presse pas trop la fonte. Premièrement, afin que le têt ait le temps de se sécher à fond, ce qui est très essentiel, attendu que s'il y restait de l'humidité lorsque le métal serait fondu, il le ferait sauter avec explosion. Secondement, parce que l'œuvre de la mine de Ramelsberg et celui de la plupart des autres est altéré par le mélange de plusieurs matières métalliques qu'il convient de séparer, du moins pour la plus grande partie ; sans quoi elles gâteraient la litharge et donneraient une mauvaise qualité au plomb qu'on retire ensuite de cette litharge. Ces matières étrangères qui se trouvent dans l'œuvre de Ramelsberg sont du cuivre, du fer et de la *matte*. Comme ces substances sont dures et rebelles, elles ne se fondent pas aussitôt que l'œuvre, attendu que la chaleur est ménagée ; et d'ailleurs, ces mêmes matières étant spécifiquement plus légères que le mélange de plomb et d'argent, aussitôt que ces deux métaux sont fondus ensemble, elles viennent nager à la surface, sous la forme d'une peau ou toile qu'on enlève. Ces impuretés se nomment *écume* ou *premier déchet*. Ce qui reste forme une seconde écume, qui paraît lorsque l'œuvre a un plus grand degré de chaleur, mais avant que la litharge commence à se former ; ce sont des espèces de scories, qu'on enlève avec soin ; on les nomme *second déchet*.

« Quand l'opération est à ce point, on la continue à l'aide de soufflets, dont le vent est dirigé non sur le bois, mais sur la surface même du métal, par le moyen de plaques de fer qu'on met exprès devant la *tuyère*, et qu'on nomme *papillons*. Ce vent ne sert donc point à augmenter l'ardeur du feu, mais à faciliter la combustion du plomb et à chasser la litharge vers une échancrure pratiquée au côté opposé de la coupelle : cette échancrure se nomme *voie de la litharge*, parce que c'est effectivement par cet endroit que s'écoule toute la litharge qui ne s'imbibe point dans le têt ; elle se fige hors du fourneau. La matière qui se trouve au milieu des plus gros morceaux de cette litharge, et qui en fait environ la moitié ou le tiers, est friable et se met en poussière comme du sable ; on en fait des barriques du poids de cinq quintaux ; on la nomme *litharge marchande* parce qu'on la vend telle qu'elle est ; elle sert à différents usages, et singulièrement pour les couvertes des poteries. L'autre partie qui demeure se nomme *litharge fraîche* ; on la refond pour la réduire en plomb ; cette fonte porte le nom de *fonte fraîche* ou *rafraîchissement* ; et le plomb qui en provient s'appelle *plomb frais*. Ce plomb est bon et de vente, lorsque l'œuvre a été bien épuré des matières hétérogènes dont on a parlé ci-dessus. A l'égard des têts ou coupelles imprégnés de litharge, on les ajoute dans la fonte de la même mine, et cela avec grande raison, car elles contiennent non-seulement beaucoup de litharge qui se réduit en plomb, mais encore une certaine quantité d'argent qui passe toujours dans les coupelles, dans les affinages en grand et même en petit, suivant l'observation de M. Tillet.

« Lorsque les deux tiers de l'œuvre ou environ se sont convertis en litharge

il ne s'en forme plus; l'argent qui s'y trouve se couvre d'une espèce de peau blanche, que les affineurs nomment *éclair*, et ils appellent le métal *argent éclairé* ou *argent affiné*. L'argent sortant de cet affinage n'est cependant point encore pur; il contient du plomb, souvent même jusqu'à quatre gros par marc; on le livre à des ouvriers qui achèvent de le purifier entièrement par la méthode ordinaire, c'est-à-dire apparemment par une seconde coupellation à un feu plus fort, et cette dernière purification est le *raffinage;* ceux qui la font se nomment *raffineurs*. C'est sans doute improprement que les ouvriers qui font cette première partie de l'affinage en grand donnent le nom d'*éclair* à la peau blanche qui se forme à la surface de l'argent parvenu jusqu'à un certain degré de fin, mais qui ne l'est pas encore entièrement, car il est certain que dans les essais, l'éclair ou la corruscation, dont on a parlé plus haut, ne paraît que quand l'argent est absolument fin, ou du moins aussi fin qu'il peut le devenir par la *coupellation*. »

En 1823, Pattinson fit connaître un procédé ingénieux, auquel on a donné le nom de *pattinsonage*, pour enrichir les plombs argentifères. Ce procédé est fondé sur la différence de fusibilité du plomb et des alliages de plomb et d'argent. Si on laisse refroidir un alliage de plomb et d'argent, le plomb cristallise, en effet, le premier, et peut être séparé de la partie liquide qui retient l'argent; en répétant cette opération, d'une part, sur les plombs de plus en plus pauvres, et d'autre part sur les plombs de plus en plus riches, on arrive à abaisser la teneur des premiers à 19 ou 15 gr. d'argent par tonne, et à élever les seconds de 1,000 à 1.500 gr., limite qu'on ne saurait dépasser avantageusement, car lorsque la quantité d'argent augmente dans l'alliage, le degré de fusibilité diminue, de telle sorte qu'un plomb renfermant 2,25 pour 100 d'argent se solidifie à la température de fusion du plomb pur. Le plomb riche est ensuite coupellé ; son poids est très faible par rapport à celui du plomb traité. Par ce procédé, la plus grande partie du métal passe directement à l'état de plomb marchand, sans avoir été transformé préalablement en litharge, puis ensuite revivifié.

D'autres procédés de désargentation, entre autres le procédé Cordurié, sont basés sur le principe suivant : L'on brasse du plomb fondu avec du zinc : il se forme à la surface du bain des crasses composées d'un alliage de plomb et de zinc, dans lequel se concentre tout l'argent. Les écumes argentifères sont ensuite mises dans une petite chaudière, et fondues ; on en sépare ainsi par liquation une partie du plomb. On les traite ensuite par la vapeur surchauffée : le zinc s'oxyde, tandis que l'argent passe dans le plomb que retenaient encore les écumes. On obtient ainsi un plomb d'œuvre très riche, que l'on coupelle.

Terminons enfin en rapportant ce que Fourcroy dit de l'argent :

« L'argent, connu des peuples anciens, et dont la découverte, pour son époque, a échappé même à la mémoire des hommes, est devenu de très bonne heure, par sa rareté, sa beauté et toutes ses utiles propriétés, l'objet des recherches et des travaux d'un grand nombre d'artistes et de savants. Il n'est pas étonnant que des hommes qui savaient faire prendre tant de formes diverses aux substances métalliques, et qui imitaient si souvent dans des alliages la

blancheur et quelques-unes des propriétés de l'argent, aient eu depuis un temps très reculé l'idée de créer par l'art ce métal précieux. En le comparant aux autres métaux blancs, il leur semblait qu'il n'en différait que par quelques qualités qu'il ne devait pas être impossible de procurer à ceux-là. De là l'antiquité de la transmutation des métaux blancs en argent, et tous les travaux auxquels les alchimistes se sont livrés sur ce métal lui-même. Non découragés par leurs premières tentatives infructueuses, à mesure que ce métal précieux est devenu parmi les hommes le représentant de tous les autres objets, de toutes les productions de l'industrie, et même de celle du génie, les alchimistes ont redoublé d'efforts; et si leurs expériences et leurs laborieuses recherches n'ont point eu le succès qu'ils en attendaient, elles n'ont pas été à pure perte. C'est du sein de tous ces essais malheureux entassés par des travaux séculaires, que les chimistes ont tiré les faits qu'ils ont employés à son histoire, et ils n'ont eu, pour ainsi dire, d'autre travail à faire que de ranger dans un ordre méthodique, et de décrire clairement les phénomènes que ce métal avait présentés dans les tortures de tout genre auxquelles les alchimistes l'avaient soumis.

« Tandis que les alchimistes, en nommant l'argent *Lune* ou *Diane*, le qualifiaient, par le signe même qu'ils lui consacraient, comme une sorte de demi-or, qu'ils le représentaient par deux lignes demi-circulaires accolées dans le même sens, les cornes tournées à gauche, de manière qu'il suffisait de retourner la courbe intérieure et de l'unir à l'extérieur pour en faire la figure circulaire, signe caractéristique de l'or, dont ils le croyaient réellement très voisin, puisqu'il ne fallait que développer une de ses parties pour le faire passer à cet état, dernier terme de la perfection métallique ; les artistes docimastiques et métallurgistes, plus sages et plus utiles, travaillaient sans relâche à purifier l'argent, à le séparer complètement d'avec tous les autres métaux, à le bien connaître dans son état de pureté, à l'extraire sans perte du grand nombre de minéraux dans lesquels la nature l'a placé, à l'allier avec d'autres métaux pour y ajouter quelques propriétés utiles et pour faire participer ces métaux à quelques-unes de ses bonnes qualités. Leurs importants travaux, suivis d'un succès qui a multiplié l'argent dans la société, et qui en a étendu les nombreux usages, n'ont pas moins servi aux chimistes pour construire le système de leur science. Les opérations pharmaceutiques elles-mêmes, quoique bien moins nombreuses sur l'argent que sur tous les autres métaux précédents, ont servi à augmenter les connaissances chimiques sur ce métal ; et c'est de cet ensemble de travaux que s'est formé peu à peu l'histoire de ce métal important.

« L'argent a occupé en particulier un grand nombre de chimistes. Henckel, Cramer, Lehman, Kunckel, Hellot, Tillet, etc., l'ont considéré comme essayeurs ou métallurgistes; Bergman en a examiné avec soin les mines par l'analyse à voie humide ; Lewis en a fait un traité particulier spécialement sous le rapport de ses usages dans les arts. La chimie pneumatique française en a singulièrement éclairé les propriétés ; c'est par son secours que le citoyen Van-Marum a trouvé le moyen de brûler l'argent à l'aide de l'étincelle électrique foudroyante, qu'on a déterminé son oxydation au foyer des miroirs ardents, timidement entrevue par Homberg et Macquer ; c'est elle qui a expliqué sa difficile combus-

tion et sa réduction facile, qui a fait découvrir au citoyen Berthollet la singulière et étonnante préparation de l'argent fulminant. Tandis que ses propriétés ont été bien mieux connues et bien mieux expliquées qu'elles ne l'avaient jamais été, elles ont également servi à agrandir le domaine de la science et la doctrine pneumatique. »

PRINCIPAUX COMPOSÉS DE L'ARGENT.

Arbre de Diane. — Eck de Sulzbach a décrit le premier, au XVe siècle, l'*arbre de Diane*. « Dissolvez une partie d'argent dans deux parties d'eau-forte. Prenez ensuite huit parties de mercure et quatre ou six parties d'eau-forte; mettez ce mélange dans la dissolution d'argent, et laissez-le tout reposer dans un bain de cendres, froid ou chauffé très légèrement. Vous remarquerez des choses merveilleuses ; vous verrez se produire des végétations délectables, des monticules et des arbustes. »

Chlorure d'argent. — Le chlorure d'argent était désigné par les alchimistes sous le nom de *lune cornée*. Au XVIe siècle, Oswald Croll connaissait la préparation du chlorure d'argent par précipitation d'une dissolution d'argent dans l'eau-forte par le sel marin.

Boyle signala le changement de couleur du chlorure d'argent à la lumière, mais il attribua ce phénomène à l'action de l'air.

Il remarqua que le précipité blanc obtenu par le sel marin ajouté à une dissolution d'argent dans l'eau-forte pèse plus que l'argent, et constata que l'apparition de ce précipité est une réaction très sensible ; suivant lui, la dissolution d'argent dans l'eau-forte produit un nuage blanc très marqué dans 3000 grains d'eau distillée tenant en dissolution 1 grain de sel commun sec. Il proposa l'emploi de cette dissolution pour doser le sel marin contenu dans les eaux de la mer.

Kunckel indique le moyen suivant de préparer l'argent pur : « Une dissolution d'argent dans l'eau-forte est précipitée par le sel commun ; le précipité blanc est ensuite mélangé avec de la potasse et calciné dans un creuset. » Pour constater la pureté de l'eau-forte, il traitait celle-ci par l'argent. Si l'eau-forte était pure, le liquide restait limpide et transparent ; si elle était impure, il se troublait et laissait déposer une *chaux* blanche.

Margraff indiqua ensuite un procédé pour réduire l'*argent corné* sans perte, « Pour préparer l'argent corné, dit-il, on fond, par exemple, deux onces d'argent qu'on dissout à chaud dans cinq onces d'eau-forte. Si l'argent contient de l'or, celui-ci se déposera. Cette solution d'argent est ensuite précipitée par une solution de sel commun pur ; on ajoute de celle-ci jusqu'à ce qu'il ne se manifeste plus de trouble. On laisse reposer la liqueur pendant une nuit ; le lendemain on en retire la liqueur limpide qui surnage ; on lave et on dessèche le précipité blanc, qui pèse deux onces cinq drachmes et quatre grains.

« L'augmentation de poids vient de l'acide du sel commun ; par conséquent, dans une once de ce précipité il se trouve six drachmes et quelques grains d'ar-

gent pur. Si l'opération, dont on vient de parler, se fait avec un argent qui ne soit pas d'un aussi bon aloi que par la coupelle, on comprendra facilement que le précipité doit être moins pesant, parce qu'il ne se précipite ici autre chose que l'argent, le cuivre restant en dissolution. Il faut avoir soin de laver le précipité avec de l'eau distillée. »

Pour réduire le chlorure d'argent, Margraff conseille de le dissoudre dans l'ammoniaque, de mettre dans cette dissolution six parties de mercure pour une d'argent corné, et de laisser reposer ce mélange. « On y trouve le lendemain un bel arbre de Diane qui n'est autre chose qu'un amalgame d'argent. On sépare le mercure par la distillation, et l'argent reste pur. »

Azotate d'argent. — Geber indique le moyen suivant pour préparer ce sel : « Dissolvez d'abord l'argent dans l'eau-forte ; faites ensuite bouillir la liqueur dans un matras à long col non bouché, de manière à en chasser un tiers ; enfin laissez refroidir le tout. Vous verrez se produire de petites pierres fusibles, transparentes comme des cristaux. »

Glaser décrit en ces termes la préparation de la *pierre infernale* : « Après avoir fait cristalliser la dissolution d'argent dans l'eau-forte, mettez ce sel dans un bon creuset d'Allemagne un peu grand, à cause que la matière, en bouillant au commencement, s'enfle, et pourrait verser et s'en perdre ; mettez votre creuset sur un petit feu, jusqu'à ce que les ébullitions soient passées, que votre matière s'abaisse au fond ; et environ ce temps-là vous augmenterez un peu le feu, et vous verrez votre matière comme de l'huile au fond du creuset, laquelle vous verserez dans une lingotière bien nette et un peu chauffée auparavant, et vous la trouverez dure comme pierre, laquelle vous garderez dans une boîte pour vos usages. »

OR.

Par son éclat, son inaltérabilité et sa malléabilité, l'or fut très probablement le premier des métaux découvert et travaillé par l'homme.

On le recueillit d'abord dans le lit des torrents, comme aujourd'hui dans les placers américains.

« Le métier *d'orpailleur*, de *cueilleur de paillotes d'or, d'aurier*, dit Fournet, se borna à imiter la nature qui, avec ses eaux, emporte au loin les parties terreuses ou sableuses des dépôts en ne laissant sur place que les matières lourdes, au milieu desquelles le métal précieux s'arrête naturellement à cause de sa grande pesanteur. Ensuite il suffisait d'en tirer les particules les plus saisissables à la main.

« Cependant les pertes devenant assez fortes, la nécessité de les amoindrir ne tarda pas à se faire sentir, et en même temps vint celle d'accélérer la besogne. Il fallut aussi procéder à des essais préalables. Eh bien, à cet égard, les peuples les plus sauvages, comme les nations civilisées, imaginèrent des moyens d'une extrême simplicité.

« Quelquefois on se contenta d'une écuelle hémisphérique, d'une augette ou sébile oblongue, manœuvrée artistement, sous un filet d'eau, de façon à faire écouler les matières inutiles. On eut encore soin d'en sillonner l'intérieur de rainures, pour que les paillettes pussent se nicher dans ces dépressions. M. Simonin fait, en outre, mention de la *poruna*, instrument d'invention probablement indienne, car d'abord le nom n'est pas d'origine castillane, et d'un autre côté les anciens peuples de l'Amérique exploitaient leurs sables bien avant l'arrivée des Espagnols.

« Elle est de forme ovoïde, à section elliptique. Taillée sur une corne d'animal qu'il a fallu ramollir dans l'eau bouillante pour la façonner à la main, cette petite machine porte aussi le nom de *corne*. Un grand perfectionnement fut amené par l'emploi de la *batea*, espèce de plat en bois, quelquefois en tôle, décrit par M. Boussingault. Il constitue un cône creux de $0^m,08$ à $0^m,10$ de profondeur, sur $0^m,60$ à $0^m,66$ de diamètre à l'orifice, et dans la pointe duquel l'or se rassemble après quelques mouvements oscillatoires, aidés de demi-rotations alternatives. Cette batea est très employée par les Brésiliens, qui vont à leur ouvrage après l'avoir assujettie sur leur dos, avec une courroie, à la manière d'un bouclier ».

Mais bientôt on ne se contenta plus de laver les sables aurifères, et on ne tarda pas à arracher l'or au sein des montagnes. D'après Agatharcides, les premières exploitations remonteraient aux temps héroïques des anciens rois d'Egypte, et même, comme l'assure Artémidor d'Ephèse, à l'histoire de la Thébaïde : elles étaient situées dans la Haute-Égypte, non loin de l'Ethiopie, et sur les confins de l'Arabie.

Ces traditions sont confirmées par les livres saints et les textes les plus anciens d'Homère au poète Lucain.

Les Egyptiens savaient fondre, travailler l'or, l'étirer en fils et en lames. Ils appliquaient des lames d'or avec un marteau sur beaucoup d'objets en bois ou en métal ; ils savaient battre l'or en feuilles assez minces pour servir à orner les vignettes de leurs papyrus, et étirer les fils suffisamment pour qu'ils puissent être employés en broderie.

L'or et l'argent étaient employés sans alliage chez les Chaldéens ; on les appliquait en lames sur les murs, on les martelait pour prendre la forme des objets qu'on voulait recouvrir ; on en faisait des figures entières.

« Dans le temple de Bel, dit Hérodote, il y a une chapelle en bas, où l'on voit une grande statue d'or qui représente Jupiter assis. Près de cette statue est une grande table d'or, le trône et le marche-pied sont du même métal. Le tout, au rapport des Chaldéens, est du poids de huit cents talents ».

Les Assyriens employaient l'or à profusion. A Babylone, Sémiramis avait érigé trois statues d'or, dont l'une avait 40 pieds de haut et pesait 1000 talents : devant ces statues était une table ou un autel en or massif de 40 pieds de long et de 12 pieds de large, pesant 50 talents.

D'après le livre des Rois, Salomon reçut en une seule année 666 talents d'or, c'est-à-dire en poids plus de 27 tonnes. Les coupes de la maison du Liban étaient en or. Les Hébreux portaient des chaînes, des bracelets, des couronnes, etc. en

or fin. Les mines les plus productives étaient dans les contrées d'Ophir.

L'or venait, dans l'antiquité, de l'Inde, du pied de l'Himalaya, de la Perse, de la Bactriane, de la Médie, de l'Arabie, de l'Assyrie, de la Colchide (Pactole), de la contrée d'Ophir, du pays de Sofala (côtes orientales d'Afrique), de la Macédoine, de la Gaule et de l'Espagne.

L'or était recherché comme aujourd'hui par les orpailleurs, dans les rivières et les torrents ; Diodore de Sicile, Pline et Strabon rapportent que le Rhône et d'autres rivières de la Gaule (Rhin, Aveyron, etc.), charriaient des paillettes d'or, que les Gaulois retiraient péniblement des sables. Les Grecs exploitaient de même les rivières de la Thessalie et de la Macédoine ; celles de la Bosnie, de la Servie, l'Hèbre, le Tage et le Pô, au temps de Pline, étaient l'objet de pareilles recherches. On a retrouvé les anciennes laveries d'Haliacmon, sur le versant occidental du Pinde ; les Bohémiens exploitent encore là des sables aurifères avec des couvertures de laine et des toisons, comme aux temps légendaires des Argonautes, par les procédés de Jason et de la Toison d'or, décrits par Cyprien. (Légir, *Les travaux publics aux temps des Romains*).

« Il n'y a absolument aucune mine d'argent dans la Gaule, dit Diodore de Sicile, mais il y a beaucoup d'or natif que les indigènes recueillent sans peine. Comme les fleuves, dans leurs cours tortueux, se brisent contre la racine des montagnes, les eaux en détachent et charrient avec elles des fragments de roche remplis de sables d'or. Ceux qui se livrent à ces travaux brisent les roches, enlèvent ensuite la partie terreuse par des lavages, et font fondre le résidu dans des fourneaux ».

Strabon donne d'intéressants détails sur les mines d'or de la Turdétanie (S.-O. de l'Andalousie). « Nulle part, dit-il, jusqu'à ce jour, on n'a trouvé l'or, l'argent, le cuivre et le fer à l'état natif dans de telles conditions d'abondance et de pureté. Pour ce qui est de l'or, on ne l'y extrait pas seulement des mines, mais aussi du lit des rivières au moyen de la drague. Il y a, en effet, une espèce de sable aurifère que charrient les torrents et les fleuves, mais qui se trouve également en maints endroits dépourvus d'eau ; seulement, dans ces endroits, l'or échappe à la vue, tandis qu'aux lieux arrosés d'eau vive, on voit de prime abord reluire la paillette d'or. Au surplus, dans ce cas là, on n'a qu'à faire apporter de l'eau et à en inonder les terrains secs et arides, pour qu'aussitôt l'or reluise aux yeux. Cela fait, soit en creusant des puits, soit par tout autre moyen, on se procure le sable aurifère, on le lave ensuite, et l'or est mis à nu. Actuellement les lavages d'or sont plus nombreux dans le pays que les mines d'or proprement dites. A entendre les Galates ou Gaulois, leurs mines du Mont Cemmène et celles qu'ils possèdent au pied du Mont Pyréné, sont bien supérieures à celles d'Ibérie ; mais de fait les métaux d'Ibérie sont généralement préférés. Il arrive quelquefois, dit-on, qu'on rencontre parmi les paillettes d'or, ce qu'on appelle des *pales*, c'est-à-dire des pépites du poids d'une demi-livre et qui ont à peine besoin d'être purifiées. On parle aussi de pépites plus petites et de forme mamelonnée qu'on trouve en fendant la roche. Ces pépites soumises à une première cuisson et purifiées au moyen de terre alumineuse donne une scorie qui n'est autre chose que l'*électrum*. Cette scorie d'or mêlée d'argent est cuite de nouveau,

l'argent alors est brûlé et l'or seul demeure..... Pour l'exploitation des rivières à paillettes, on se sert de la drague, et le sable qu'elle extrait est lavé près de là dans des auges ou sébiles, ou bien l'on creuse un puits sur la rive, et la terre qu'on en retire est soumise au lavage ».

Diodore de Sicile ajoute, en parlant des mines de l'Espagne: « Les mineurs trouvent quelquefois des fleuves souterrains dont ils diminuent le courant rapide en les détournant dans des fossés inclinés, et la soif inextinguible de l'or les fait venir à bout de leurs entreprises. Ce qu'il y a de plus étonnant, c'est qu'ils épuisent entièrement les eaux au moyen des vis égyptiennes qu'Archimède, de Syracuse, inventa pendant son voyage en Egypte. Ils les élèvent ainsi successivement jusqu'à l'ouverture de la mine, et ayant desséché les galeries ils y travaillent à leur aise ».

Les Phéniciens, avant l'arrivée des colonies égyptiennes dans la Grèce, avaient, d'après Hérodote, construit des fonderies pour purifier l'or récolté dans l'île de Thasos et au Mont Pangée, dans la Macédoine, les mines les plus anciennement exploitées. Au temps de Philippe elles rapportaient encore plus de 1000 talents. La Phrygie était fertile en mines d'or. « Au-dessus de la contrée des Abydéniens, dit Strabon, se trouve la ville d'Astyra, possédant des mines aujourd'hui épuisées. »

« Le souvenir de Midas, l'un des rois de la Phrygie, disent Petitgand et Ronna, se lie aux études de notre jeune âge; ce ne sont pas les ablutions de ce prince dans le Pactole qui l'ont enrichi de paillettes d'or, comme le dit la poésie; le fleuve les arrachait aux versants des montagnes. En Colchide, où la fable avait aussi placé une toison d'or conquise par les Argonautes, les cours d'eau avaient la même propriété que le Pactole, et c'était sur des peaux de mouton, étendues au fond des ruisseaux, qu'on recueillait les parties les plus ténues du métal. Les mines de cette contrée étaient si productives qu'elles auraient suffi pour justifier l'expédition de Phryxus et beaucoup d'autres entreprises ».

D'après Hérodote, les Scythes plaçaient des coupes en or pur dans les tombeaux de leurs rois.

L'or était très abondant dans la Rome des Empereurs. Pline raconte que ses contemporains en ornaient leurs chevaux et leurs chars. Néron faisait ferrer ses chevaux favoris en or.

Tous ces faits, dont quelques-uns sont certainement exagérés, prouvent tout au moins que l'or fut commun dans l'antiquité.

Pline donne d'intéressants détails sur l'exploitation des mines d'or de son temps. On disloquait les massifs aurifères par abatage, et l'on traitait les éboulis par de grands courants d'eau à forte pression, procédé réédité et perfectionné de nos jours par les mineurs américains.

« Chez nous, dit Pline, on se procure l'or de trois façons: on le trouve en paillettes dans les fleuves, le Tage en Espagne, le Pô en Italie, l'Hèbre en Thrace, le Pactole en Asie, le Gange dans l'Inde. Il n'est point d'or plus parfait, étant ainsi poli par le mouvement et le frottement des eaux. En second lieu, on creuse des puits pour l'extraire, ou on va le chercher dans l'éboulement des montagnes. Exposons ces deux procédés. Ceux qui cherchent l'or en

enlèvent d'abort le ségulle : le ségulle est une terre qui indique le gisement ; là est la veine ; on lave le sable, et on estime la richesse de la veine par le résidu du lavage. Quelquefois on rencontre de ces veines aurifères à fleur de terre, rare bonne fortune dont on a vu récemment un exemple en Dalmatie, sous le règne de Néron ; cette veine fournissait par jour cinquante livres. L'or ainsi trouvé à la superficie est appelé alutatium, quand par dessous existe une terre aurifère. Au reste, les montagnes d'Espagne, arides, stériles et impropres à toute autre production, sont contraintes par l'homme de fournir cette production précieuse. L'or extrait des puits est nommé par les uns *canalicium*, par les autres *canalicuse*. Il est adhérent à du sable de marbre, et il ne brille pas à la surface ; et, différent de celui qui brille en grain sur le saphir oriental, la pierre thébaïque et d'autres pierres précieuses, il est engagé dans les molécules du marbre. Ces canaux de veine circulent le long des parois des puits ; de là le nom d'or *canalicium*. Les galeries sont soutenues avec des piliers de bois. La masse extraite est battue, lavée, brûlée, moulue en farine. On donne le nom d'apistacudes à l'argent qui sort du fourneau. Les impuretés que le fourneau rejette s'appellent comme celle de tous les métaux, scories. Cette scorie d'or est une seconde fois battue et chauffée dans des creusets de tasconium. Le tasconium est une terre blanche semblable à l'argile ; c'est la seule substance capable de supporter l'action du soufflet, du feu et de l'ébullition des matières. La troisième méthode surpasse les travaux des géants. A l'aide de galeries conduites à de longues distances, on creuse les monts à la lueur des lampes, dont la durée sert de mesure au travail, et de plusieurs mois on ne voit pas jour.

« Ces mines se nomment arrugies ; souvent il se forme tout à coup des crevasses, des éboulements qui ensevelissent les ouvriers. Certes, il peut paraître moins téméraire d'aller chercher des perles et des pourpres dans les profondeurs de la mer, et nous avons su faire la terre plus fatale que les eaux. En conséquence, on laisse des voûtes nombreuses pour soutenir les montagnes. Dans les deux méthodes on rencontre des barrières de silex ; on les brise avec le feu et le vinaigre. Mais, comme dans les souterrains la vapeur et la fumée suffoqueraient les mineurs, ils prennent plus souvent le parti de briser la roche à l'aide de machines armées de cent cinquante livres de fer ; puis ils enlèvent les fragments sur les épaules jour et nuit, se les passant de proche en proche à travers les ténèbres. Les mineurs placés à l'entrée sont les seuls qui voient le jour. Si le silex paraît avoir trop d'épaisseur, le mineur en suit le flanc, et il le tourne. Toutefois, le silex n'est pas l'obstacle le plus difficile : il est une terre, espèce d'argile mêlée de gravier (on la nomme terre blanche), qu'il est presque impossible d'entamer. On l'attaque avec des coins de fer et avec les mêmes maillets que plus haut : rien au monde n'est plus dur ; mais la soif de l'or est plus dure encore, et on en vient à bout. L'opération faite, on attaque en dernier lieu les piliers des voûtes. L'éboulement s'annonce ; celui-là seul qui s'en aperçoit est le veilleur placé au sommet de la montagne : celui-ci, de la voix et du geste, rappelle les travailleurs, et fait lui-même retraite. La montagne brisée tombe au loin avec un fracas que l'imagination ne peut concevoir, et un souffle d'une force incroyable. Les mineurs, victorieux, contemplent

cette ruine de la nature. Cependant il n'y a pas encore d'or; on n'a pas même su s'il y en avait quand on s'est mis à fouiller, et pour tant de périls et de dépenses il suffit d'espérer ce qu'on désirait. Un autre travail égal, et même plus dispendieux, est de conduire du sommet des montagnes, la plupart du temps d'une distance de cent milles, les fleuves, pour laver ces débris éboulés. On appelle ces canaux corruges, du mot *corrivatio*, je pense. Là encore il y a mille travaux; il faut que la pente soit rapide, afin que l'eau se précipite plutôt qu'elle ne coule, aussi l'amène-t-on des points les plus élevés ; à l'aide d'aqueducs, on passe les vallées et les intervalles. Ailleurs on perce des rochers inaccessibles, et on les force à recevoir de grosses poutres. Celui qui perce ces rochers est suspendu par des cordes ; de sorte qu'en voyant de loin ce travail, on croit avoir sous les yeux des bêtes sauvages, que dis-je? des oiseaux d'une nouvelle espèce. Ces hommes, presque toujours suspendus, sont employés à niveler la pente, et ils tracent l'alignement que suivra le corruge ; et là où il n'y a pas place pour poser le pied, des rivières sont conduites par la main de l'homme. Le lavage est mauvais quand l'eau qui arrive charrie de la boue; cette boue est appelée *urium* : or, pour se préserver de l'*urium*, on fait passer l'eau à travers des pierres siliceuses et du gravier. A la prise d'eau, sur le front sourcilleux des montagnes, on creuse des réservoirs de deux cents pieds de long sur autant de large et dix de profondeur. On y a laissé cinq ouvertures, d'environ trois pieds carrés. Le réservoir rempli, on ôte les bondes, et le torrent s'élance avec une telle force, qu'il entraîne des quartiers de roc. En plaine est un autre travail : on creuse des canaux qu'on nomme *agoges* pour le passage de l'eau. De distance en distance, le courant est ralenti par une couche d'ulex. L'ulex est semblable au romarin épineux, et propre à retenir l'or. Les côtés sont fermés avec des planches; et s'il y a un ravin à franchir le canal est soutenu en l'air. La terre conduite de la sorte, arrive jusqu'à la mer; la montagne écroulée se dissout et de cette façon l'Espagne a déjà reculé au loin ses rivages. C'est aussi en des canaux de ce genre que dans le premier procédé on lave les matières extraites avec un labeur immense ; sinon, les puits seraient bientôt obstrués. L'or obtenu par l'arrugie n'a pas besoin d'être fondu ; il est or tout aussitôt. On en trouve des blocs ; les puits en fournissent même qui dépassent dix livres. Les Espagnols nomment ces blocs palacres ou palavianes; l'or en très petit grain, ils le nomment baluce. On fait sécher ensuite l'ulex, on le brûle, et on en lave la cendre sur un lit d'herbe où l'or se dépose. Suivant quelques-uns, l'Asturie, la Galice et la Lusitanie fournissent de cette façon, par an, vingt mille livres pesant d'or. Dans cette production l'Asturie est pour la part la plus considérable. Il n'y a nulle part ailleurs un exemple d'une fécondité pareille, continuée pendant tant de siècles. J'ai dit plus haut qu'un antique sénatus-consulte avait défendu au mineurs d'attaquer l'Italie : sans cette loi, aucune terre ne serait plus productive en métaux. Il existe une loi censoriale relative aux mines d'or d'Ictimules, dans le territoire de Vercelles, par laquelle il était défendu aux fermiers de l'Etat d'employer plus de cinq mille ouvriers à l'exploitation. »

Diodore de Sicile nous a laissé une importante description de l'exploitation des mines d'or en Egypte, qu'il est intéressant de connaître.

« A l'extrémité de l'Egypte, entre les confins de l'Arabie et de l'Ethiopie, se

trouve un endroit riche en mines d'or, d'où l'on tire ce métal à force de bras, par un travail pénible et à grands frais. C'est un minerai noir, marqué de veines blanches et de taches resplendissantes. Ceux qui dirigent les travaux de ces mines emploient un très grand nombre d'ouvriers, qui tous sont ou des criminels condamnés, ou des prisonniers de guerre, et même des hommes poursuivis pour de fausses accusations et incarcérés par animosité ; les rois d'Egypte forcent tous ces malheureux, et quelquefois même tous leurs parents, à travailler dans les mines d'or ; ils réalisent ainsi la punition des condamnés, tout en retirant de grands revenus du fruit de leurs travaux. Ces malheureux, tous enchaînés, travaillent jour et nuit sans relâche, privés de tout espoir de fuir, sous la surveillance de soldats étrangers parlant des langues différentes de l'idiome du pays, afin qu'ils ne puissent être gagnés ni par des promesses, ni par des prières.

« La roche qui renferme l'or étant très compacte, on la rend cassante à l'aide d'un grand feu, et on la travaille ensuite des mains ; lorsque le minerai, devenu ainsi friable, est susceptible de céder à un effort modéré, des milliers de ces misérables le brisent avec des outils de fer, qui servent à tailler les pierres. Celui qui reconnaît la veine d'or se place à la tête des ouvriers et leur désigne l'endroit à fouiller. Les plus robustes des malheureux condamnés sont occupés à briser le silex avec des coins de fer, en employant, pour ce travail, non les moyens de l'art, mais la force de leurs bras ; les galeries qu'ils pratiquent de cette façon ne sont pas droites, mais vont dans la direction du filon métallique ; et comme, dans ces sinuosités souterraines, les travailleurs se trouvent dans l'obscurité, ils portent des flambeaux attachés au front. Changeant souvent la position de leur corps, suivant les qualités de la roche, ils font tomber sur le sol les fragments qu'ils détachent. Ils travaillent ainsi sans relâche sous les yeux d'un surveillant cruel qui les accable de coups.

« Des enfants encore impubères pénètrent, par les galeries souterraines, jusque dans les cavités des rochers, ramassent les fragments de minerai détachés et les portent au dehors, à l'entrée de la galerie. D'autres ouvriers, âgés de plus de trente ans, prennent une certaine mesure de ces fragments et les broient dans des mortiers de pierre avec des pilons de fer, de manière à les réduire à la grosseur d'une orobe. Le minerai ainsi pilé est pris par des femmes et des vieillards qui le mettent dans une rangée de meules, et, se plaçant deux ou trois à chaque manivelle, ils réduisent par la mouture chaque mesure de minerai pilé en une poudre aussi fine que la farine. Tout le monde est saisi de commisération à l'aspect de ces malheureux qui se livrent à ces travaux pénibles, sans avoir autour du corps la moindre étoffe qui cache leur nudité. On ne fait grâce ni à l'infirme, ni à l'estropié, ni au vieillard débile, ni à la femme malade. On les force tous au travail à coups redoublés, jusqu'à ce qu'épuisés de fatigue ils expirent à la peine. C'est pourquoi ces infortunés, ployant sous les maux du présent, sans espérance de l'avenir, attendent avec joie la mort, qui leur est préférable à la vie.

« Enfin, les mineurs ramassent le minerai ainsi moulu et mettent la dernière main au travail ; ils l'étendent d'abord sur des planches larges et un peu incli-

nées ; puis ils y font arriver un courant d'eau qui entraîne les matières terreuses, tandis que l'or, plus pesant, reste. Ils répètent plusieurs fois cette opération, frottent la matière légèrement entre les mains, et, en l'essuyant mollement avec des éponges fines, ils achèvent d'enlever les impuretés jusqu'à ce que la poudre d'or devienne nette et brillante. D'autres ouvriers reçoivent un poids déterminé de cette poudre et la jettent dans des vases de terre ; ils y ajoutent du plomb, en proportion du minerai, avec quelques grains de sel, un peu d'étain et du son d'orge. Après quoi, ils recouvrent les vases d'un couvercle qu'ils lutent exactement et les exposent à un feu de fourneau pendant cinq jours et cinq nuits, sans discontinuer. Ils les retirent ensuite du feu et les laissent refroidir ; en les découvrant ils n'y trouvent autre chose que l'or devenu très pur et ayant un peu perdu de son poids ; *toutes les autres matières ont disparu.* »

Les procédés primitifs de lavage, qui furent employés très longtemps sans modification importante, se perfectionnèrent cependant peu à peu, surtout après la découverte des gisements d'or de la Californie. « En Californie, dit Fournet, où presque simultanément le laborieux et sobre Chinois, l'énergique Yankée, Anglo-Saxon du Nord-Amérique et l'Espagnol Sud-Américain se réunirent, apportant chacun son révolver, ses passions que régularisèrent bientôt l'expéditive loi de Lynch, et son contingent d'inventions, on vit fonctionner les uns à côté des autres, des engins dont quelques-uns rappellent l'état naissant de la préparation mécanique. Il est facile de se convaincre du fait par la lecture d'une relation pleine d'animation d'un voyage de M. Simonin, et d'un rapport de M. Laur, inséré dans le *Moniteur*. De leurs détails intéressants, il résulte que, dans le cas où la division des masses devient nécessaire, on a recours à l'arastra ou bien au moulin chilien, à meules, tantôt verticales, tantôt horizontales, et mues par des manèges attelés d'ânes ou de mules. Leur simplicité n'a d'équivalent, en Europe, que les moulins des vallées piémontaises du pourtour du Mont-Rose. Le concassage préliminaire s'effectue, suivant la vieille méthode mexicaine, avec une sorte de martinet battant comme celui d'une forge et établi entre les branches d'un arbre fourchu, planté debout dans le sol. La tête de ce marteau est, tout simplement, une lourde pierre attachée par des cordes à l'extrémité antérieure d'un manche qu'un ouvrier fait jouer par la queue, et le minerai qui en reçoit les chocs a pour enclume un gros bloc qu'il creuse bientôt. Cet ancien mécanisme a été remplacé par des pilons de fonte.

« L'augette a fait place au *Cradle* ou *Rocker*, ingénieuse combinaison du crible et de la table à secousse en usage dans la préparation mécanique des minerais de l'Europe. Il fut importé par les Chinois, à la patience et à l'industrie desquels M. Simonin rend pleine justice. Ils installèrent presque tous les travaux des rivières, et quant à leur cradle, c'est une sorte de berceau balancé d'une main et muni d'un tamis supérieur où le gravier reçoit l'eau que l'autre main lui verse avec un pochon ou vase à manche nommé *dipper*. Les sables fins qui traversent la grille, tombent dans l'auge, proprement dite, dont le fond est un tablier de toile grossière sur laquelle l'or s'arrête, le reste étant emporté.

« Le *long-tom* n'est que le berceau agrandi et rendu immobile, car il se compose de la même claie supérieure sur laquelle arrive un courant d'eau. Les parties trop volumineuses pour traverser les mailles sont rejetées, et l'or, ainsi

que les matières divisées, se rendent dans le compartiment sous-jacent, où s'effectue une première épuration, avant d'en venir à la purification définitive.

« Enfin les lavages au *sluice* et au *flume*, perfectionnements du système chilien, imitent davantage la nature : ce sont de vrais lits de ruisseaux, figurés par de simples canaux inclinés, composés de trois planches, larges de $0^m,35$ à $0^m,60$, et ayant soit une longueur de $3^m,60$, soit au moins 300 mètres. Un fort courant parcourt leur étendue, et habituellement il est fourni par une pompe à chapelet que met en mouvement une roue pendante sur la rivière voisine. D'ailleurs, le fond du canal est garni d'un pavé de bois entre les joints duquel l'or se rassemble, s'il n'est pas muni de mercure que retiennent des godets ou bien un treillis. L'amalgame qui tend à se former, dans ce dernier cas, fait justice de l'or que les mécanismes les plus compliqués n'avaient pu retenir tout entier, tant il est vrai que les appareils les plus simples sont souvent les plus convenables. Le principal inconvénient de ce sluice est d'exiger beaucoup d'eau. »

L'amalgamation des sables aurifères était connu des anciens, ainsi qu'il résulte du passage suivant tiré de la *Collection des alchimistes grecs* de M. Berthelot :

« Prends de la terre des bords du fleuve d'Égypte qui roule de l'or, pétris-la avec un peu de son...; après avoir fait une pâte..., formes-en de petits pains...; fais-les sécher au soleil..., mets-les dans une marmite neuve..., et fais du feu dessous...; remue avec un instrument de fer jusqu'à ce que tu voies que tout est cuit et semblable à une cendre noire... Ayant pris une poignée de cette matière, jette-la dans un vase de terre cuite, ajoute du mercure, agite méthodiquement avec la main...; ajoute une mesure... et lave avec précaution jusqu'à ce que tu sois parvenu au mercure. Mets dans un linge, presse avec soin jusqu'à épuisement. En déliant le linge, tu trouveras la partie solide... Mets-en une boulette dans un plat neuf... dans une fossette pratiquée au milieu...; recouvre de nouveau la marmite, en la faisant adhérer au plat (avec un lut)...; fais chauffer sur un feu clair, avec du bois sec ou de la bouse de vache (desséchée), jusqu'à ce que le fond du plat devienne brûlant. Ale de l'eau auprès de toi, pour arroser la préparation avec une éponge, en veillant à ce que l'eau ne tombe pas sur le plat. Après la chauffe, retire le plat du feu : en découvrant, tu trouveras ce que tu cherches » : c'est-à-dire de l'or dans le fond ; quant au mercure, il a dû se condenser dans le couvercle refroidi.

« Ce traitement des minerais aurifères par le mercure, ajoute M. Berthelot, paraît s'être substitué à un traitement plus anciennement usité, dans lequel le minerai était fondu avec du plomb, du sel, un peu d'étain et du son d'orge, et soumis à une véritable coupellation.

Brown a donné, dans les *Transactions philosophiques* de l'année 1669, le procédé suivi de son temps à Schemnitz pour extraire l'or des minerais de cette contrée.

« On emploie, dit-il, plusieurs méthodes pour tirer le fin du minerai d'or ; on calcine ce minerai, on le fait fondre, en y ajoutant du minerai d'argent et d'autres minéraux, comme du sable ou du plomb, selon que le minerai est plus ou moins rebelle au feu ; on réduit le minerai en poudre fine, on le lave dans plusieurs eaux ; après quoi on étend cette poudre sur des draps de laine dans

un endroit qui ait une pente douce et oblique, en faisant couler l'eau par dessus, et remuant sans cesse la poudre ; dans cette opération, les parties légères et terrestres sont emportées par l'eau, et les parties pesantes et métalliques restent sur les draps; ensuite, on lave ces draps dans des grandes cuves, on laisse reposer l'eau, qu'on verse par inclinaison ; on lave plusieurs fois le sédiment, qui se trouve au fond des cuves, dans des auges, et à la fin on y mêle du vif-argent, en remuant bien la matière pendant l'espace d'une heure; cette mine étant ainsi lavée dans un vase de bois, on sépare ce qui n'est point amalgamé. Alors on frappe sur un côté du vase, et l'amalgame se ramasse tout en un coin; on met cet amalgame premièrement dans des linges grossiers, ensuite dans de plus fins, et on en exprime autant de vif-argent qu'on peut en tirer; après quoi on met le reste de la mine sur un plat troué, qu'on place sur un vase profond, enfoncé dans la terre, et au fond duquel on met du vif-argent; on couvre et on lute bien le tout, en donnant par dessus un feu de charbon assez violent; le vif-argent tombe au fond du vase par les trous du plat, et on ramasse l'or qui reste, pour le faire refondre au feu, afin de le raffiner. »

Terminons cet historique, comme d'habitude, en transcrivant ici les passages suivants extraits du *Système des connaissances chimiques* de Fourcroy :

« Il est de l'or comme de l'argent, l'époque de sa découverte se perd dans la nuit des temps, et la tradition ne fournit parmi les hommes aucune trace des évènements qui le leur ont fait connaître pour la première fois. On ne peut douter que ses belles propriétés, son inaltérabilité, son indestructibilité n'aient été appréciées presque aussitôt qu'il a été découvert, et qu'elles ne soient promptement devenues l'objet de l'estime et presque du culte général. Aussi la folie qui a pour but chimérique de le former de toutes pièces, de le créer comme la nature, est-elle une des maladies qui aient depuis longtemps travaillé l'espèce humaine. Tandis que quelques fanatiques se sont épuisés en vains et ruineux efforts pour produire de l'or, la foule a été généralement emportée par le désir d'en acquérir et d'en accumuler. Le philosophe qui calcule les crimes de tous les genres que cette passion effrénée a fait commettre sur le globe, est obligé de conclure que, malgré les avantages que ce métal a procurés à la société, la somme des maux qu'il a produits l'emporte de beaucoup sur celle du bien qu'il a fait naître.

« Dans la suite des recherches et des expériences nombreuses qui ont été faites sur l'or, les longs et pénibles travaux entrepris par les alchimistes tiennent le premier rang, et ouvrent, pour ainsi dire, la scène des découvertes chimériques dont il a été l'objet. Après avoir regardé l'or comme le plus pur, le plus parfait, le plus inaltérable, le plus simple des métaux; après l'avoir décoré du vain titre de roi, ils l'ont comparé au soleil, et ils l'ont représenté par le même emblème. Un cercle était le signe de sa perfection et de son immutabilité; c'était pour eux l'extrême, le *summum* de la métallisation, l'œuvre le plus accompli parmi les fossiles ; et peu s'en est fallu que dans leur délire ils ne l'aient placé à la tête de la création. Non seulement, suivant eux, il ne contenait rien d'âcre, rien d'étranger à la nature métallique, mais il était le produit d'une maturation accomplie, d'une incubation perfectionnée. De là les lentes expé-

riences auxquelles ils soumettaient les autres métaux pour les mûrir et les perfectionner ; de là l'infatigable patience qu'ils apportaient dans leurs recherches, et les formes ridicules même qu'ils donnaient à leurs instrument. L'argent, le plus voisin de l'état d'or, n'avait, dans leurs hypothétiques opinions, qu'un dernier degré d'amélioration à subir, qu'une teinture à acquérir, qu'une sorte d'affinage et de fixité à éprouver.

« Malheureux artisans d'un métier qui n'a jamais existé, et dont il est douteux que l'objet soit jamais déterminé, quoiqu'on ne puisse pas assurer qu'il y ait une impossibilité absolue de découvrir sa nature et sa composition intime, plus les alchimistes ont travaillé, et plus ils semblent s'être écartés du but qu'ils voulaient atteindre. Tout a prouvé jusqu'ici que l'or, comme les autres métaux, est un corps indestructible dont on ne peut séparer aucun principe, qu'on ne peut en aucune manière décomposer, et qui se comporte dans toutes les circonstances des opérations chimiques comme une matière simple ou indécomposable. Tout en ne faisant rien de ce qu'ils voulaient faire, les alchimistes ont appris à traiter l'or de beaucoup de manières différentes, à le faire changer de forme et de propriété, à le rappeler à son premier état, à le faire sortir aussi pur, aussi brillant et aussi intact des tortures multipliées qu'ils lui ont fait subir ; à le faire entrer dans différentes compositions, et surtout à le faire servir à plusieurs opérations curieuses ou utiles.

« C'est dans les récits fastueux des alchimistes que les premiers chimistes systématiques ont puisé les connaissances qu'ils ont commencé à recueillir et à disposer méthodiquement sur l'or. Ils ont également profité des nombreux travaux des adeptes, entrepris dans l'intention toujours trompée et toujours renaissante jusqu'aux jours de la physique expérimentale, de trouver dans ce métal une panacée, un remède universel. Toutes les recettes d'or potable, de teintures et d'élixirs aurifiques, tous les moyens prétendus de le diviser, de l'atténuer, de le dissoudre, ont été pour les véritables chimistes autant de faits sur ses affinités et ses combinaisons. Les travaux plus sensés des docimastiques et des métallurgistes sur l'art d'essayer, de purifier, d'extraire, d'affiner, de fondre, de couler, de forger et d'employer l'or de mille manières différentes, ont fourni beaucoup de détails utiles aux chimistes pour composer l'histoire de ce métal important. Enfin, les nombreuses et industrieuses pratiques de plusieurs arts dans lesquels on emploie l'or pour lui donner cent formes variées, pour le multiplier en surfaces, pour le faire briller en bijoux, ont encore servi aux auteurs des traités de chimie ; et de cette source abondante ont découlé tous les faits qui composent son histoire particulière. »

Coupellation. — Les Egyptiens et les Hébreux savaient déjà probablement purifier l'or et l'argent par une espèce de coupellation à l'aide du plomb et des cendres des végétaux. Dans cette opération, les cendres des végétaux faisaient le même office que les coupelles d'os calcinés.

La coupellation a été vaguement indiquée par Diodore de Sicile, Pline et Strabon. « Un sujet de surprise, dit Pline, c'est que pour purifier l'argent, il faille le calciner avec du plomb. »

L'extraction de l'argent de ses minerais par fonte plombeuse est fort ancienne.

« Heureusement qu'au rebours de l'argent, dit M. Fournet, le plomb et son sulfure sont très fusibles, très oxydables, et l'oxyde engendré sous l'influence de la chaleur est à peu près tout aussi facile à liquéfier que le métal qui en fait la base. D'un autre côté, celui-ci possède une précieuse puissance dissolvante à l'égard d'une foule d'autres corps. Il est un fondant par excellence, si bien que les alchimistes s'avisèrent de comparer le plomb au vieux et froid Saturne qui dévore ses propres enfants, prétendant d'ailleurs qu'il reçoit les influences de la planète de ce nom. En outre, ce même oxyde, vulgairement connu sous le nom de litharge, étant amené à l'état de fusion, jouit de la faculté mouillante de l'eau et de certains liquides. Eh bien ! en vertu de cette cause, il pénètre avec la plus grande facilité dans la plupart des corps poreux, et notamment dans les cendres que leur état pulvisculaire doit faire classer parmi les substances absorbantes les plus énergiques. Au contraire, par suite des étranges prédilections des effets capillaires, l'argent se refuse à cette intime dissémination, quelque soit le degré de fluidité auquel il est amené. De même que le mercure qui est dans l'impossibilité de mouiller un papier brouillard qu'imbibe l'huile, il demeure en parties suffisamment cohérentes entre elles pour constituer au moins des globules. Concluons donc que l'oxyde de plomb et l'argent métallique, corps tous deux si faciles à produire et pourtant si disparates dans les mêmes conditions, devaient tendre à se séparer du moment où un hasard quelconque amènerait un fondeur à chauffer suffisamment un minéral plombo-argentifère, et qu'enfin il trouva les grenailles du métal dans le magma cendreux et plombeux, résidu de son opération. Elles devaient nécessairement l'avertir, et puis un petit effort de son aptitude industrielle intervint pour amener le perfectionnement de cette ébauche de traitement. »

On a retrouvé au cap de Gate cinquante-deux fourneaux de coupellation ; à Barcelone, des plaques épaisses de litharge ; et aux environs de Carthagène, des saumons de plomb incomplètement dépouillés de leur argent et les gâteaux d'argent qui en provenaient.

M. Ledoux a décrit les fours de réduction découverts au milieu des scories amassées autour des anciennes usines de l'Attique, et remontant à la période grecque. Ils étaient très bas, cylindriques, d'environ 1 mètre de diamètre, et construits avec des micaschistes du Laurium ou avec des trachytes très réfractaires de l'île de Milo. Le combustible était du charbon de bois provenant des forêts du pays; le courant d'air était fourni par des soufflets mus à bras d'hommes.

Au-dessus des fours, de hautes cheminées devaient aspirer et enlever les fumées délétères du plomb. Le plomb d'œuvre, fondu et exposé au courant d'air, s'oxydait, se transformait en litharge qu'on enlevait, et l'argent restait au fond du creuset. On a retrouvé, non pas les fours de coupellation, mais, au milieu des scories, les débris des litharges jaunes et rouges qui en provenaient ; ces litharges, ou *écume d'argent*, comme les appelle Pline, étaient revivifiées et donnaient du plomb pauvre. (Léger, *les Travaux publics aux temps des Romains*).

L'or pur était appelé par les anciens *or apyre* (or sans feu), c'est-à-dire qui n'a pas besoin de passer par le feu.

Agatarchide nous indique le moyen qu'on employait pour purifier l'or. « Les fondeurs, dit-il, après avoir reçu, au poids et à la mesure, une certaine quantité de minerai d'or, le déposent dans un vase de terre ; ils y ajoutent du plomb proportionnellement à la quantité d'or, avec une addition de sel, d'un peu d'étain et de son d'orge ; ensuite ils recouvrent le creuset d'un couvercle qu'ils lutent exactement ; enfin, ils exposent le creuset à un feu de fourneau pendant cinq jours et cinq nuits, sans discontinuer. Après ce laps de temps, ils laissent refroidir la matière. Alors on voit apparaître l'or très pur, et sans la moindre trace des substances étrangères qu'on y avait ajoutées. Le métal a perdu un peu de son poids. »

Cette opération était une véritable coupellation. On ne voit pas la nécessité de l'étain, mais l'orge, comme toute matière organique, servait de réducteur.

L'or ainsi purifié s'appelait *or obryze*, c'est-à-dire or plusieurs fois passé au creuset. Suétone rapporte que Néron exigeait que les impôts lui fussent payés en or obryze, c'est-à-dire en or ayant subi les épreuves de la coupellation.

L'altération des monnaies a toujours été assez commune ; c'est à ce crime qu'est dû l'art de l'essayeur. « Les uns, dit Pline, altèrent les monnaies en y ajoutant du cuivre, les autres font une soustraction du poids légalement établi, et qui est tel que 84 deniers pèsent exactement une livre. C'est pourquoi on institua par une loi l'*art d'essayer les monnaies* (*ars denarios probandi*). Cette loi était si agréable au peuple qu'on éleva à Marius Gratidianius, qui l'avait fait porter, des statues massives dans toutes les rues de Rome... »

L'essai des monnaies se faisait très probablement déjà par la coupellation ; pour séparer l'or de l'argent, on employait un mélange semblable au *ciment royal* (Voir *Séparation de l'or et de l'argent*).

Mais les Romains savaient combien il était difficile, à l'aide de leurs procédés imparfaits, de séparer de l'or les dernières traces d'argent. On lit dans les *Institutes* : « De même que le vin et le miel donnent naissance à une espèce d'émulsion, ainsi, l'or et l'argent fondus ensemble donnent un alliage appelé *electrum*, dont il est également difficile de séparer les éléments. »

Dans un des papyrus de Leyde, qui remonte environ au IIIe siècle de notre ère, on trouve le moyen suivant pour purifier l'argent. « Prenez une partie d'argent et un poids égal de plomb ; mettez dans un fourneau, maintenez fondu jusqu'à ce que tout le plomb ait été consumé ; répétez l'opération jusqu'à ce qu'il devienne brillant ».

Au VIIIe siècle, Geber décrit clairement la coupellation. « L'argent et l'or supportent, dit-il, seuls l'épreuve de la coupellation. Le plomb résiste le moins ; il s'en va et se sépare promptement. Voici ce mode d'opération :

« Que l'on prenne des cendres passées au crible, ou de la chaux, ou de la poudre faite avec des os d'animaux brûlés, ou un mélange de tout cela, ou d'autres choses semblables. Il faudra ensuite les humecter avec de l'eau, les pétrir et les façonner avec la main, de manière à en faire une couche compacte et solide. Au milieu de cette couche, on fera une fossette arrondie et solide, au fond de laquelle on répandra une certaine quantité de verre pilé. Enfin, on fera dessécher le tout. La dessiccation étant achevée, on placera dans la fossette

l'objet que l'on veut soumettre à l'épreuve, et on allumera un bon feu de charbon. On soufflera sur la surface du corps que l'on examine, jusqu'à ce qu'il entre en fusion. Le corps étant fondu, on y projetera du plomb par parcelles, et on donnera un bon coup de feu. Et lorsqu'on verra le corps s'agiter et se mouvoir vivement, c'est un signe qu'il n'est pas pur. Attendez alors jusqu'à ce que tout le plomb ait disparu Si le plomb a disparu, et que ce mouvement n'ait pas cessé, ce sera un indice que le corps n'est pas encore purifié. Alors il faudra de nouveau y projeter du plomb et souffler à la surface jusqu'à ce que tout le plomb soit séparé. On continuera ainsi à projeter du plomb et à souffler, jusqu'à ce que la masse reste tranquille, et qu'elle apparaisse pure et resplendissante à sa surface. Dès que cela a lieu, on éteindra le feu ; car l'œuvre est alors parfaitement terminé. En projetant du verre sur la masse qu'on soumet à l'épreuve, on remarque que l'opération réussit mieux : car le verre enlève les impuretés. A la place du verre, on pourra employer du sel ou du borax, ou quelque alun. On pourra également faire l'épreuve du *cineritium* dans un creuset de terre, en soufflant tout autour et sur la surface, comme nous l'avons indiqué.

« Le cuivre se sépare de l'alliage un peu plus lentement que le plomb ; mais il est plus facilement enlevé que l'étain. Le fer ne se prête pas à la fusion, et c'est pourquoi il ne s'allie pas avec le plomb. Il existe deux corps qui résistent à l'épreuve de la perfection, à savoir, l'or et l'argent, à cause de leur solide composition, qui résulte d'un bon mélange et d'une substance pure ».

Les perfectionnements apportés au procédé de la coupellation permirent de traiter pour argent des plombs de moins en moins riches, si bien qu'au moyen-âge on put coupeller avec avantage les couvertures des vieux bâtiments.

Dans un manuscrit du XVe siècle, se trouve un chapitre relatif à la préparation des coupelles et à la construction d'un fourneau particulier destiné à la coupellation.

« Il est question, dit le D^r^ Hœfer, non seulement de la préparation des coupelles au moyen de cendres mouillées et façonnées dans un moule métallique, mais encore de la construction d'un fourneau particulier (moufle) exclusivement destiné à la coupellation. « Ce petit fourneau (*furnellum*) doit être carré, d'un « empan et demi de hauteur, de cinq quarts d'empan de largeur. Il faut y pra- « tiquer un petit pont en fer ; on y met les charbons, sur lesquels on ne souffle « jamais. On place au-dessous de ce pont une lame (de fer), sur laquelle on pose « la coupelle ». — L'auteur ajoute que le métal est soumis à la coupellation par doses fractionnées, et qu'on le fait fondre avec des quantités proportionnées de plomb ».

L'ordonnance de Philippe de Valois, de l'année 1343, décrit la coupellation en termes très précis. « Les coupelles, y est-il dit, sont de petits vaisseaux plats et peu creux, composez de cendres de sarment et d'os de pieds de moutons calcinez et bien lessivez ; pour en séparer les sels qui feroient pétiller la matière de l'essay, on bat bien le tout ensemble, et après cela on met, dans l'endroit où l'on a fait le creux, une goutte de liqueur qui n'est autre chose que de l'eau où l'on a délayé de la maschoire de brochet ou de la corne de cerf calcinez : ce qui

fait une manière de vernis blanc dans le creux de la coupelle, afin que la matière de l'essay y puisse estre plus nettement, et que le bouton de l'essay s'en détache plus facilement ».

L'ordonnance de 1343 insiste particulièrement sur la pureté du plomb employé pour l'opération. « Le général essayeur ou l'essayeur particulier doit avoir bon plomb et net, et qui ne tienne or, argent, cuivre ne soudoure, ne nulle autre communication; et de celuy doit faire essay..... »

Elle prescrit aussi une foule de précautions minutieuses dans l'emploi de la balance, elle va jusqu'à recommander d'éviter le contact de l'haleine : « Le général essayeur ou l'essayeur particulier doit avoir des balances bonnes et légières, loyaux et justes, qui ne jaugent d'un costé ne d'autre. Quand il poise les essays, il doit estre en lieu où il n'y ait vent ne froidure, et garder que son haleine ne charge la balance ».

Au XVIe siècle, Césalpin appelle le plomb un *savon* qui nettoie l'or et l'argent dans la coupellation.

Séparation de l'or et de l'argent. — Les Anciens savaient séparer l'or de l'argent. Strabon dit, en parlant des mines d'or du sud de l'Espagne : « Si l'or est fondu et purifié à l'aide d'une certaine terre appelée *stypteria*, il reste un résidu d'électrum (alliage d'or et d'argent) ; mais si l'on recuit ensuite ce résidu, qui contient de l'or et de l'argent, l'argent se consume et l'or reste ». Ce passage est assez obscur. Qu'est-ce que la terre *stypteria* ? Les uns prétendent que c'est le vitriol vert natif ; les autres, un alun naturel.

Pline décrit également le procédé, mais avec plus de détails :

« On torrêfie l'or dans un vase en terre, avec deux fois son poids de sel et trois fois son poids de *misy*, puis on répète l'opération avec deux parties de sel et une partie de la pierre appelée *schiste*. De cette façon, il donne des propriétés actives aux substances chauffées avec lui, tout en demeurant pur et intact. Le résidu est une cendre que l'on conserve dans un vase en terre ». L'affinage de l'or était produit par l'acide chlorhydrique formé, qui donnait du chlorure d'argent.

Dans un des papyrus de Leyde, examiné par M. Berthelot, on trouve la recette suivante, qui ressemble à la méthode connue plus tard sous le nom de *cément royal*, à l'aide de laquelle on séparait autrefois l'or et l'argent : « Prenez du vinaigre piquant, épaississez, prenez de..... (lacune dans le manuscrit), 8 drachmes de sel commun, 2 drachmes d'alun lamelleux (schiste), 4 drachmes de litharge, broyez avec le vinaigre pendant 3 jours, séparez par décantation et employez. Alors ajoutez au vinaigre 1 drachme de couperose, une demi-obole de....., trois oboles de chalcite (minerai de cuivre, tel que pyrite), une obole et demie de sory (sulfate de cuivre mélangé de sulfate de fer), une silique de sel commun, deux siliques de sel de Cappadoce (variété de sel gemme). Faites une lame ayant deux quarts (d'obole ?), soumettez-la à l'action du feu..... jusqu'à ce que la lame se rompe, ensuite prenez les morceaux et regardez-les comme de l'or affiné ».

Au moyen âge, pour effectuer la séparation de l'or et de l'argent, on employait le *cément royal* et l'antimoine. Le cément royal, usité autrefois dans la fabrication

des monnaies, était préparé ainsi, suivant Macquer : On prend 4 parties de briques pilées et tamisées, 1 partie de vitriol vert calciné au rouge, 1 partie de sel commun ; on en fait une pâte ferme que l'on humecte avec de l'eau ou de l'urine. On la stratifie avec des lames d'or minces dans un pot de terre ; on lute le couvercle et on chauffe à un feu modéré pendant 24 heures, en prenant garde de fondre l'or ; on répète au besoin l'opération. »

Dans un traité d'orfévrerie, dont on possède une copie datée de 1478, mais qui remonte à une époque plus ancienne, et inséré par M. Berthelot dans sa *Collection des alchimistes grecs*, on trouve trois procédés pour effectuer la séparation de l'or et de l'argent. Voici la traduction de ces textes donnée par M. Berthelot.

(N° 42). — *Eau pour extraire l'or de l'asèm* (alliage d'or et d'argent). « Prenant deux parties de sel ammoniac et trois parties de sel de nitre, broie bien dans un mortier ». On les met en réaction prolongée dans un alambic, ce qui fournit une eau divine.

« Quand tu voudras retirer l'or de l'asèm, coupe l'asèm en morceaux, mets-le dans l'alambic, bouche bien. Epuise l'action de l'eau divine et mets à part l'or : il est à l'état pulvérulent. Agglomère-le avec l'outil à dorer ».

(N° 43). — *Autre recette.* « Prends 2 litres d'alun ; du sel de nitre, 1 livre ; du vitriol romain, 1 livre et demie : broie, mets dans un alambic, place sur un fourneau ; ferme bien et recueille l'eau-forte. L'eau divine est ainsi confectionnée en 24 heures ».

« Quand tu voudras retirer l'or de l'asèm, mets l'eau-forte dans un vase de verre posé sur de la cendre chaude ; l'argent se dissout avec bouillonnement ». En évaporant la liqueur, le composé d'argent reste au fond de l'alambic.

(N° 44). — *Affinage de l'or.* « Prenant de la marcassite (sulfure d'antimoine naturel), 8 onces ; soufre, 4 onces ; fais fondre ensemble dans le creuset ; il se forme de l'antimoine (sulfuré).

« Lorsque tu voudras affiner l'or en grains, mets l'or dans un creuset au milieu du feu. Ensuite projette de l'antimoine (sulfuré) au milieu du creuset, à ta volonté, jusqu'à l'ébullition, etc. ».

(N° 45). — *Autre recette.* « Extraits l'or en poudre de l'asèm (par le procédé n° 43 ?) et place la poussière dans le creuset. Ensuite, délaie avec l'antimoine, au milieu du creuset, et fais chauffer. Après cela, place sur une brique de Grèce afin d'affiner et de laisser refroidir. On obtient ainsi de l'or fin ». — Dans ce procédé l'argent est perdu.

Le procédé de calcination avec l'antimoine était très défectueux. « Le troisième moyen d'affiner l'or et le séparer d'avec l'argent et le cuivre, dit Savot, se fait avec l'antimoine, en fondant avec l'or de l'antimoine plus ou moins, selon qu'il y a plus ou moins d'argent ou de cuivre allié avec l'or. L'antimoine étant ainsi fondu avec l'or non pur, il s'emboit et s'abreuve du cuivre et de l'argent, quittant l'or, lequel tombe peu après comme un régule au fond du creuset ; mais d'autant que cet or demeure aigre, ne se pouvant qu'il ne retienne et emporte avec soi quelque chose de l'antimoine, pour en retirer tout à fait l'antimoine, on fait exhaler et évaporer tout ce que l'or aurait pu tirer d'anti-

moine avec soi, en l'éventant avec prudence : car si on chasse l'antimoine un peu trop fort, il emporte de l'or avec soi ». (*Métallurgie des Anciens*).

D'après Hœfer, il est probable qu'on employait déjà sous le règne de Philippe de Valois l'eau-forte pour séparer l'argent de l'or. Cependant à en juger par une ordonnance de François Ier (de l'année 1540), ce moyen n'aurait commencé à être généralement en usage que vers le commencement du XVIe siècle.

Dans une *Ordonnance du Roy François Ier donnée à Blois le 19 mars, l'an 1540*, « les gages des Essayeurs de la Monnaie, dit Savot, sont augmentés de la moitié, pour raison de ce départ avec l'eau-forte; car il y est dit en termes exprès, que les Essayeurs au lieu de 50 livres tournois qu'ils avaient accoutumé d'avoir, auront chacun 100 livres tournois pour subvenir aux frais des essais de l'or au feu et à l'eau ».

Paracelse (1493-1541) décrit nettement la séparation de l'or et de l'argent au moyen de l'eau-forte. « Pour séparer, dit-il, les métaux à l'aide de l'eau-forte ou d'autres eaux corrosives semblables, vous procéderez de la manière suivante : Commencez par réduire l'alliage en petites parcelles, introduisez-le ensuite dans une cornue, et versez-y de l'eau-forte ordinaire en quantité suffisante. Laissez digérer jusqu'à ce que le tout se résolve en une eau limpide. Si c'est un alliage d'or et d'argent qu'on a ainsi traité, l'argent seul se dissoudra, et l'or se déposera semblable à du gravier noir. C'est ainsi que les deux métaux, l'or et l'argent se trouvent séparés l'un de l'autre. Voulez-vous retirer l'argent de la liqueur sans avoir recours à la distillation ? Plongez dans la liqueur une lame de cuivre : l'argent se déposera comme du sable au fond du vase, pendant que la lame de cuivre sera attaquée et corrodée ».

Agricola (1494-1555) donne la description détaillée de la coupellation, et signale l'emploi de l'eau-forte pour la séparation de l'or et de l'argent. Il indique aussi le vitriol vert et l'huile de vitriol, puis le soufre et l'antimoine pour le même usage.

A la même époque, l'Italien Biringuccio décrit les procédés d'affinage de l'or, et donne des détails très précis sur la méthode dite d'*inquartation*, qui est encore employée aujourd'hui.

Les Vénitiens et plus tard les Hollandais avaient le monopole du commerce de l'eau-forte et de l'eau légale.

Avant de terminer, signalons l'emploi de la pierre de touche dans l'antiquité : « A propos de l'or et de l'argent, dit Pline, il faut parler de la pierre coticula (pierre de touche). Les experts, quand ils ont frotté avec cette pierre comme avec une lime le minéral pour en détacher quelques parcelles, disent aussitôt combien ce minéral renferme d'or, d'argent ou de cuivre, à un scrupule près ; et cette épreuve merveilleuse est infaillible ».

Au moyen-âge, les orfèvres, qui n'avaient pas besoin de procédés aussi exacts que celui de la coupellation, essayaient l'argent à la *raclure* ou à l'*échoppe* ; ils faisaient les essais d'or avec les touchaux, comme aujourd'hui. Pour essayer une matière d'argent, ils en tiraient de petits morceaux de un à deux grains, à l'aide d'une espèce de burin appelée *échoppe* ; ils les mettaient sur des charbons ardents, et ils jugeaient, par la blancheur du métal, du degré de sa pureté.

PLATINE

Le platine se rencontre en grains et en pépites, disséminés dans des alluvions analogues à celles qui fournissent l'or.

Le platine était inconnu en Europe, comme métal distinct, avant 1749. On vendait cependant sous ce nom, d'origine espagnole et signifiant *petit argent*, quelques bijoux blancs peu estimés. Charles Wood, essayeur à la Jamaïque, le trouva dans les Indes occidentales, vers 1741, et en donna quelques échantillons au Dr Brownrigg, qui les présenta à la Société royale de Londres, en 1750. Antonio de Ulloa, mathématicien espagnol qui accompagna au Pérou, en 1735, les Académiciens français envoyés pour la mesure d'un degré du méridien, en donna le premier une notion un peu exacte dans la relation de son voyage publiée en 1748 à Madrid. Wood fit connaître quelques propriétés de ce métal dans les *Transactions philosophiques* des années 1749 et 1750.

« Ces premiers essais, qui annonçaient des propriétés très extraordinaires, dit Fourcroy, firent un grand bruit en Europe, à une époque où la découverte d'un métal surtout aussi singulier que paraissait l'être celui-ci, était un phénomène hors de tout ce qu'on avait osé espérer. Alors les plus grands chimistes de l'Europe travaillèrent à l'envi le platine et recherchèrent ses caractères distinctifs. Scheffer, chimiste suédois, dont Bergman a publié les leçons, donna en 1752, dans les mémoires de l'Académie de Stockholm, la première suite exacte d'expériences d'après lesquelles il rapprocha ce métal de l'or par ses propriétés, et l'appela *or blanc*. Lewis, chimiste anglais, à qui, parmi beaucoup d'autres travaux, on doit une histoire très complète pour le temps de l'argent et de l'or, a fait et publié, dans les Transactions philosophiques pour 1784, un travail suivi et très complet sur le platine. Margraff consigna dans les Mémoires de Berlin pour 1757 le détail de ses expériences sur ce métal. Tous ces premiers travaux ont été recueillis et rapprochés en France par Morin dans un ouvrage publié en 1758, qui avait pour titre : *Le platine, l'or blanc* ou *le huitième métal*. C'est une compilation méthodique de tout ce qui avait été fait jusque-là.

« Macquer et le citoyen Baumé entreprirent en commun, à cette dernière époque, un grand nombre d'expériences intéressantes sur le platine; elles sont consignées dans les Mémoires de l'Académie des sciences pour 1758. Buffon a rapporté peu de temps après, dans le premier tome de ses suppléments, une suite de recherches qu'il avait faites en commun avec Milly et le citoyen Guyton. M. de Sickingen a fait aussi des recherches nombreuses et utiles sur le platine, qu'il communiqua à l'Académie, et dont Macquer a donné un extrait détaillé dans son Dictionnaire de chimie. Delisle a aussi présenté, en même temps à peu près, à l'Académie des sciences un travail sur ce métal.

« Après ces recherches déjà très multipliées, Achard, le citoyen Guyton, Lavoisier, Pelletier, ont donné successivement des moyens d'obtenir le platine pur, celui de le fondre, et de nouvelles connaissances sur ses combinaisons. Bergman a écrit une Dissertation particulière sur la nature de ses précipités

par différents réactifs alcalins. M. Chabaneau, alors professeur de chimie en Espagne, s'est occupé des procédés propres à traiter ce métal en grand, et y a réussi. A Paris, des artistes habiles se sont aussi appliqués avec ardeur à ce genre de travail. Les citoyens Carrochez ingénieur, et Janetty orfèvre, ont trouvé également des procédés utiles pour purifier le platine et pour le forger. Le premier en a construit des miroirs de télescope, et le second en fabrique tous les jours des lames, des fils, des creusets et toutes sortes d'ustensiles qui servent en physique et en chimie. »

Le procédé suivi par Carrochez et Janetty avait été indiqué par Achard, en 1784 ; il consistait à fondre le platine par l'intermédiaire de l'arsenic, et à calciner ensuite l'alliage. Mais ce n'est que depuis les recherches de Wollaston que le travail du platine est devenu facile. Ce procédé, rendu public en 1829, repose sur ce fait curieux, constaté d'abord par Knight, que la mousse de platine peut se forger et devenir malléable par une forte compression, le recuit et le martelage.

C'est Delisle qui, le premier, en 1773, eut l'idée de précipiter le platine de ses dissolutions par le sel ammoniac et de calciner le précipité.

Enfin Morveau, Mussin-Puschkin, Berzélius, Edmond Davy ont étudié successivement ce métal, et ont fait connaître ses principales propriétés.

Le platine natif n'est jamais pur ainsi que le montre les analyses suivantes :

	Oural	Colombie	Choco	Bornéo	Californie
Platine	85.50	84.30	86.16	71.87	57.75
Rhodium	1.15	3.46	2.16	»	2.47
Iridium	»	1.46	1.09	7.92	3.10
Palladium	1.10	1.06	0.35	1.28	0.25
Osmium	»	1.03	0.97	0.48	0.81
Osmiure d'iridium	1.14	»	1.91	8.43	27.65
Cuivre	0.45	0.74	0.40	0.43	0.20
Fer	8.32	5.31	8.03	8.40	7.70
Chaux	»	0.12	»		
Quartz	»	0.60	»		

Métallurgie. — La première opération consiste à faire digérer à chaud la mine de platine avec de l'acide chlorhydrique, auquel on ajoute peu à peu de l'acide azotique, à mesure que la dissolution s'opère : l'osmiure d'iridium, le quartz, le zircon, etc., restent inattaqués. Lorsqu'on juge que la dissolution est achevée, on évapore la liqueur de manière à l'amener à la consistance sirupeuse ; on peut facilement recueillir l'acide, si on opère cette évaporation dans un appareil distillatoire ; il se trouve alors mêlé à un peu d'acide osmique, qui s'est formé pendant l'attaque du minerai. On étend ensuite d'une petite quantité d'eau et on décante ; le liquide distillé est remis de nouveau dans la cornue, afin d'attaquer les parcelles de platine qui ont pu échapper à la première attaque.

On fait bouillir la dissolution du minerai pour décomposer le chlorure de palladium qu'elle renferme, et on ajoute du chlorhydrate d'ammoniaque, qui donne un précipité plus ou moins rougeâtre, suivant la quantité d'iridium que

contient la liqueur : le chlorure de palladium, le chlorure de rhodium, ainsi qu'une forte proportion de fer et un peu de cuivre restent en dissolution. Le platine n'est pas complètement précipité de sa solution, il en reste une petite quantité dans les eaux-mères.

Le précipité contenant le platine et l'iridium est recueilli, desséché et chauffé au rouge naissant ; le platine iridié reste sous la forme d'une masse spongieuse et peu cohérente, de couleur grise. L'iridium donnant au platine plus d'élasticité et de dureté, et par conséquent n'étant pas nuisible, on ne se préoccupe pas de le séparer de ce métal. La mousse de platine est comprimée à froid au moyen d'une presse à vis, dans un anneau de fer, et l'on martèle à chaud le disque ainsi obtenu. Le platine possédant la faculté de se ramollir, avant de fondre, et de se souder à lui-même, on obtient ainsi un gâteau de métal. Il est nécessaire, afin d'éviter les soufflures dans la masse, que la compression soit très énergique.

MM. Debray et Deville ont indiqué, en 1859, un procédé de préparation basé sur la propriété que possède le plomb de dissoudre tous les métaux de la mine de platine, à l'exception de l'osmiure d'iridium et du fer. On commence par fondre la mine de platine, dans un four à réverbère, avec son poids de galène et un peu de fer : le fer décompose une partie de la galène, s'empare du soufre et met le plomb en liberté.

On obtient un régule au-dessus duquel se trouve l'osmiure d'iridium, tandis qu'une scorie de plomb flotte à sa surface. On coupelle le régule platinifère ; les métaux étrangers se volatilisent ou entrent dans les pores de la coupelle, tandis que le platine, qui reste sur la coupelle, est affiné par fusion dans des creusets en chaux. Ces creusets (fig. 71) se composent de deux parties : 1° une voûte A formée d'un morceau de chaux cylindrique, légèrement cintrée inférieurement et percée de deux trous C et D ; par C entre un chalumeau à gaz séparés, dans lequel pénètrent de l'oxygène et du gaz d'éclairage, destinés à chauffer la cavité intérieure du four ; on introduit par D, qui est muni d'un bouchon en chaux, le platine à fondre ; la voûte porte en outre, latéralement, une rainure peu profonde ; 2° une sole B obtenue en pratiquant, dans un morceau de chaux également cylindrique, une cavité hémisphérique sur les bords de laquelle on creuse une rainure E, légèrement inclinée, correspondant à celle de la voûte ; c'est par l'ouverture formée par la réunion de ces deux rainures que s'échappent les deux produits de la combustion, et que l'on coule le métal après sa fusion.

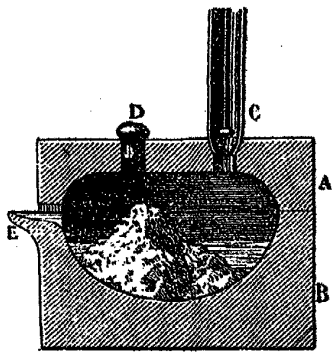


Fig. 71. Creuset pour la fusion du platine.

Lorsque le four est porté au rouge par la combustion des deux gaz, on projette peu à peu, par l'ouverture D, les fragments de platine, qui entrent bientôt en fusion ; la chaux agit sur les impuretés du métal, telles que le silicium, le fer,

le cuivre, etc., et les transforme en combinaisons fusibles, qui pénètrent dans la masse poreuse du creuset. Le métal fondu est coulé dans une lingotière recouverte de plombagine, ou dans un moule en chaux. On soumet ensuite le lingot de platine au martelage afin de le rendre encore plus compacte.

Dans le département de la Seine, on traite annuellement environ 184 kil. de mine de platine, dont on retire à peu près 129 kil. de platine métallique.

PALLADIUM.

Ce métal fut découvert, en 1803, par le Dr Wollaston. Pour séparer le palladium du platine, il opéra ainsi qu'il suit : On dissout le platine brut dans l'eau régale, et dans cette dissolution, dont on a préalablement chassé l'excès d'acide, on verse goutte à goutte du cyanure de mercure. La liqueur se trouble, et il se précipite une matière d'un blanc jaunâtre pâle. Ce précipité lavé, séché et exposé à une forte chaleur laisse une matière blanche qui est le palladium. En chauffant cette matière avec du soufre et du borax, on peut l'obtenir sous forme de bouton métallique.

RHODIUM.

Wollaston découvrit également, en 1803, dans la mine de platine, un nouveau métal, auquel il a donné le nom de rhodium, en raison de la couleur rose de ses sels (de ῥόδον). Pour obtenir le métal, Wollaston opéra par le procédé suivant :

On dissout la mine de platine dans l'eau régale, et on sature l'excès d'acide par de la soude caustique ; on ajoute du sel ammoniac pour précipiter le platine, puis du cyanure de mercure qui forme avec le palladium un précipité de cyanure de palladium. On ajoute de l'acide chlorhydrique à la liqueur pour décomposer l'excès de cyanure de mercure ; on évapore jusqu'à siccité, et on lave avec de l'alcool à 0,837 le résidu bien pulvérisé : toute la matière se dissout, excepté le chlorure double de sodium et de rhodium, qui reste sous forme d'une poudre d'un beau rouge foncé.

Cette poudre est séchée et exposée dans un tube de verre à l'action d'un courant d'hydrogène. Le chlorure de rhodium est réduit avant même que la température ne soit portée jusqu'au rouge naissant. On lessive la masse afin d'enlever le sel marin : le rhodium reste à l'état pulvérulent. En le fondant avec le soufre et l'arsenic, et calcinant ensuite pendant longtemps le sulfure blanc ou l'arséniure jusqu'au rouge blanc dans un creuset découvert, on peut obtenir le rhodium sous forme de culot métallique.

IRIDIUM ET OSMIUM.

L'iridium a été découvert par Tennant, en 1803; mais avant qu'il eût communiqué les résultats de ses expériences, il avait paru dans les *Annales de chimie* une

dissertation de Descotils sur le même sujet, qui devint ensuite l'objet de recherches plus étendues de la part de Vauquelin et Fourcroy.

Lorsqu'on dissout à une douce chaleur le platine brut dans l'eau régale étendue, il reste une poudre noire brillante, en petites écailles, que les chimistes considéraient comme du graphite. Tennant, ayant examiné cette poudre, montra qu'elle était formée par deux métaux inconnus jusqu'alors. Il appela l'un de ces métaux *iridium*, à cause de la variété des couleurs qu'il communique à ses dissolutions, et l'autre *osmium*, (de ὀσμή, *odeur*) parce qu'il exhale, lorsqu'on l'obtient, une odeur particulière.

Wollaston reconnut, dans la mine de platine, la présence de *l'osmiure d'iridium*, c'est-à-dire d'un composé de même nature que la poudre noire examinée par Tennant.

RUTHENIUM.

Le ruthénium, après avoir été entrevu par Osann, en 1828, ne fut réellement découvert qu'en 1846 par Claus. C'est à ce dernier chimiste qu'on doit toutes les données précises relatives à ce métal. Ses recherches ont été publiées dans les *Bulletins* de l'Académie de Saint-Pétersbourg.

Voici le procédé employé par Claus pour obtenir ce métal.

Les parties de la mine de platine dissoutes dans l'eau régale ne renferment pas de ruthénium ; on ne s'occupe donc pas de la liqueur résultant de l'attaque de la mine de platine par l'eau régale.

On calcine les résidus de la mine de platine ou l'osmiure d'iridium avec leur poids de potasse et le double d'azotate de potassium, dans un creuset d'argent qu'on dispose dans un creuset de Hesse sur une couche de magnésie. On maintient la température au rouge vif pendant une heure et demie, puis on vide la masse fondue dans une capsule de fer ; après qu'on a ainsi traité plusieurs portions, on reprend la masse fondue par de l'eau (14 litres d'eau pour 90 grammes de minerai) et on laisse reposer le tout, dans un flacon rempli et bien bouché, pendant quatre jours dans l'obscurité. On décante ensuite la solution orangée du dépôt noir. Ce dernier est formé surtout d'oxyde d'iridium, mais il renferme encore un peu de ruthénium qu'on peut retirer par un nouveau traitement semblable au premier

« La solution alcaline orangée renferme de l'osmite et du ruthénate de potassium, du peroxyde d'osmium, de l'azotite et de l'azotate de potassium. L'addition d'acide azotique en sépare du bioxyde d'osmium hydraté contenant 15 à 20 % d'oxyde de ruthénium. Ce dépôt, d'un noir velouté, est distillé, avec de l'eau régale, en prenant les précautions nécessaires pour condenser le peroxyde d'osmium. Le résidu de cette distillation est formé principalement de sesquichlorure et de tétrachlorure de ruthénium. On transforme ceux-ci en chlorures ammoniacaux doubles en ajoutant du sel ammoniac à leur solution aqueuse bouillante, le chlororu-

thénite $Ru^2 Cl^{10} (Az H^4)^4$, se dépose, tandis que le chloruthénate, $Ru Cl^6 (Az H^4)^2$, reste dissous avec une coloration rouge foncé. Pour l'isoler, on ajoute beaucoup de sel ammoniac, on évapore à sec et on lave le résidu cristallin rouge à l'alcool faible qui dissout le sel ammoniac, mais non le chlorure double. Ce sel, purifié par plusieurs cristallisations, laisse du ruthénium spongieux pur par la calcination.

La liqueur d'où se sont séparés l'oxyde d'osmium et l'oxyde de ruthénium renferme encore du ruthénium ; on la fait bouillir avec de l'acide chlorhydrique pour chasser l'osmium à l'état d'acide osmique, on l'évapore à sec, on redissout le résidu et on en précipite le ruthénium par le sulfure ammonique, en ajoutant un peu d'acide libre.

Enfin, pour retirer le ruthénium du dépôt noir riche en iridium qui reste après l'attaque par le nitre et qui retient une petite quantité de potassium, on le distille avec de l'eau régale, on concentre la solution, on enlève le chloriridate de potassium, puis, par l'addition d'un peu de sel ammoniac, on sépare le reste de l'iridium à l'état de chloriridate d'ammonium. Les eaux mères additionnées de beaucoup de sel ammoniac, fournissent alors le chlororuthénate brun. »

M. Frémy, puis Deville et Debray ont indiqué ensuite de nouveaux modes de préparation de ce métal.

CHAPITRE XIII

Verrerie et céramique.

VERRE

On ne sait pas encore d'une façon positive si on doit l'origine du verre à la Phénicie ou à la Phrygie. On connaît le récit de Pline à ce sujet. « On raconte, dit-il, que des marchands phéniciens, ayant relâché sur le littoral du fleuve Belus, préparaient, dispersés sur le rivage, leur repas, et que ne trouvant pas de pierres pour exhausser leurs marmites, ils employèrent à cet effet des pains de *natron* (carbonate de soude natif) de leur cargaison. Ce *nitre* (c'est-à-dire ce natron) ayant été soumis à l'action du feu avec le sable répandu sur le littoral du fleuve, ils virent couler des ruisseaux transparents d'une liqueur inconnue, et telle fut l'origine du verre. »

Cette opinion se trouve répétée, avec quelque variante, d'après Flavius Josephe, par Palissy dans son *Traité des eaux en fontaines*. « Aucuns disent que les enfants d'Israël ayant mis le feu en quelques bois, le feu fut si grand qu'il eschauffa le nitre avec le sable, jusques à le faire couler et distiller le long des montagnes, et que dès lors on chercha l'invention de faire artificiellement ce qui avait esté fait par accident pour faire les verres. »



Fig. 72. Verriers Thébains.

Il faut remarquer, au sujet de cette légende, qu'il est difficile d'admettre que les Phéniciens ou les Juifs aient pu liquéfier, à l'air libre, des matières qui demandent, pour entrer en fusion dans des appareils perfectionnés, une chaleur de 1000 à 1500°.

Néri, dans sa préface à l'*Art de la verrerie*, adopte une version amplifiée ; il

suppose qu'à l'endroit où s'arrêtèrent les marchands phéniciens, « il se trouva une grande quantité de l'herbe communément appelée *kali*, dont les cendres donnent la *Soude* et la *Rochette*; il s'en forma du verre; la violence du feu ayant uni le sel et les cendres de la plante, avec du sable et des pierres propres à se vitrifier. »

Quoi qu'il en soit de l'origine du verre, cette substance était connue dès l'antiquité la plus reculée; on voit, en effet, sur les tombes des Beni-Hassan, qu'on suppose remonter à 2000 ans au moins avant Jésus-Christ, des verriers thébains travaillant le verre à la *canne* (fig. 72 et 73).

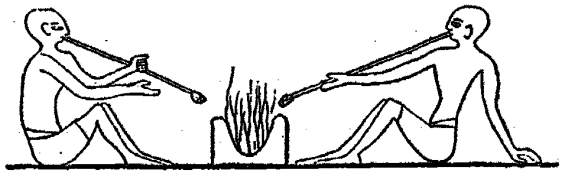


Fig. 73. — Verriers thébains.

Thèbes, Sidon, Tyr avaient des verreries renommées. Les Egyptiens furent les seuls importateurs du verre à Rome jusqu'au règne de Tibère, époque à laquelle cette industrie fut créée à Rome. Mais les verreries prirent dans cette contrée un essort si rapide et si considérable, que lorsqu'un certain Icaurus voulut fêter son avènement aux fonctions d'édile, il put faire construire un théâtre à trois étages : le premier étage était en marbre, le deuxième en verre, le troisième en bois doré.

La Gaule reçut de ses vainqueurs l'industrie verrière, et elle fit bientôt une concurrence redoutable aux verriers romains. Du IVe au VIe siècle, cette industrie perdit beaucoup de son importance, mais elle se releva ensuite peu à peu, et, à partir du XIe siècle, nous possédons la liste des principaux verriers de France.

Théodose avait déjà gratifié les verriers des exemptions et immunités attachées aux charges de l'empire, et vers la fin du XIIIe siècle, on voit certains verriers, se disant gentilshommes, demander et obtenir de Philippe-le-Bel des privilèges analogues.

Une charte de 1448 (en Lorraine) accorde aux verriers les privilèges qui appartenaient à *gens nobles, extraits de noble lignée*; mais vers la fin du XVIe siècle, on vérifia les titres de noblesse, et tous ceux qui ne purent exhiber que des titres de concession domaniale furent considérés comme exposition irrégulière. Les verriers en appelèrent aux tribunaux : ceux-ci décidèrent que la profession de verrier ne conférait aucun droit à la noblesse, mais qu'elle n'y dérogeait pas. Cette doctrine, confirmée par la lettre de Henri IV, fit règle pour l'avenir.

Un assez grand nombre de nobles fondèrent, au XVIIIe siècle, des verreries

plus ou moins importantes, et purent, malgré le préjugé de la noblesse sur le travail, continuer à porter orgueilleusement leur nom.

Les Vénitiens, qui pendant longtemps eurent une grande renommée comme verriers, prétendent que l'industrie verrière prit naissance presque à la même époque que la fondation de leur ville ; dès le XIIIe siècle, les actes de la République prouvent non seulement l'importance de leurs verreries, mais encore l'extrême l'importance qu'ils attachaient à cette industrie. Le grand Conseil, à cette époque, fit proclamer qu'il punirait de confiscation l'exportation hors de Venise, des matières premières composant le verre, des recettes pour le fabriquer, et même celle du verre cassé. En 1289, un second décret enjoint aux verriers d'avoir à s'établir dans la petite île de Murano, qui n'est séparée de la ville que par un espace de mer de peu d'étendue ; il devenait ainsi plus facile de les surveiller. En 1547, le Conseil se réserva le droit de veiller sur les verreries et prit les décisions suivantes : si un ouvrier transporte son art dans un pays étranger, au détriment de la République, il lui sera envoyé l'ordre de revenir ; s'il n'obéit pas, on mettra en prison les personnes qui lui appartiennent de plus près ; si, malgré l'emprisonnement de ses parents, il s'obstinait à vouloir demeurer à l'étranger, on chargera quelque émissaire de le tuer. En 1762, ces dispositions furent confirmées ; on y ajouta même quelques nouvelles rigueurs. Ces décisions barbares n'empêchèrent pas deux transfuges, Girolamo et Alvise Luna, de fonder en Toscane une verrerie sous la protection de Côme II.

Henri II, voulant soustraire la France à l'impôt qu'elle payait à l'Italie pour les importations considérables de vases de verre qu'elle recevait de Venise, créa à Saint-Germain-en-Laye une verrerie ; à cet effet, il attira en France un Italien nommé Thesco-Mutio, qui avait le secret de la fabrication vénitienne.

Mais la fabrique de Saint-Germain ne paraît pas avoir subsisté longtemps après la mort de Henri II ; le malheur des guerres civiles fut cause de sa ruine. En 1603, Henri IV établit de nouvelles fabriques à Paris et à Nevers, qui, selon de Thou, ne firent que languir. Sous Louis XIV, Colbert créa des manufactures de glaces, mais ne s'occupa pas de la verrerie de luxe, et les fabriques de vases de verre tombèrent dans une telle décadence, qu'en 1759, l'Académie des sciences proposa pour prix l'indication des moyens propres à relever cette industrie.

L'Allemagne et la Bohême, voulant également s'affranchir du tribut qu'elles payaient à la République vénitienne, se mirent, à la fin du XVIe siècle, à fabriquer chez elles.

La Belgique, vers la même époque, créa quelques établissements qui se développèrent peu à peu.

Suivant M. Labastre, l'art de la verrerie fut introduit en Angleterre par Cornélius de Launay, qui fut appelé à Londres par Elisabeth ; en 1567, Jean Quarre, originaire d'Anvers, accompagné d'ouvriers de son pays, vint y établir une seconde manufacture.

Les anciens fabriquaient-ils le verre de la même façon que nous ?

Pline donne de précieux renseignements sur la fabrication du verre. « Aujour-

d'hui, dit-il, à l'embouchure du fleuve Vulturne, en Italie, sur la côte, dans un espace de 6000 pas, entre Cumes et Liternum, on recueille un sable blanc très tendre, et on le broie au mortier ou à la meule; ensuite on y mêle 3 parties de nitre (carbonate de soude), soit au poids, soit à la mesure ; le mélange étant en fusion, on le fait passer dans d'autres fourneaux; là, il se prend en une masse à laquelle on donne le nom d'*ammonitre*. Cette masse est mise en fusion et elle donne du verre pur et des pains de verre blanc. Cet art a passé même en Gaule et en Espagne, où l'on traite le sable de la même manière. »

Comme le fait remarquer M. Péligot, la recette donnée par Pline est erronée, quant aux proportions ; car en fondent 1 partie de sable avec 3 parties de soude, on obtient un produit *soluble dans l'eau*, qui n'est pas du verre.

« Néanmoins, ajoute M. Péligot, l'exclusion de l'élément calcaire, qui assure à la verrerie moderne son inaltérabilité relative, n'était pas absolue ; car le sable propre à fabriquer le verre contient souvent du carbonate de chaux, et, dans un autre passage, Pline parle de l'emploi de la chaux comme d'un progrès réalisé de son temps.

« Depuis, dit-il, tant l'esprit de l'homme est inventif, on ne se contenta pas « de mêler de la soude à la matière du verre, on y joignit aussi de la pierre « magnétique... Pareillement, on commença à y ajouter de petites pierres « luisantes de toutes les espèces, ensuite des coquilles et des sables fossiles. »

« Il ne paraît pas que cette indication ait été mise à profil par les verriers de son temps et même de temps beaucoup plus rapprochés de nous ; car presque aucune des recettes qui nous ont été transmises ne fait mention de la chaux, qui se rencontrait néanmoins dans le mélange vitrifiable d'une façon accidentelle, et pour ainsi dire inconsciente, apportée soit par le sable, soit par le fondant alcalin dont on faisait usage. Alphonse Barba, dans son *Traité de métallurgie*, recommande de mêler 2 parties de sable transparent ou de farine de pierres fondues au feu et 1 partie de soude. D'autres, selon lui, prennent 2 parties de cendres et 1 partie de sable ; Perez de Vegas indique les mêmes proportions. Au XVIe siècle, Agricola, dans son traité *De re metallica*, donne comme il suit la manière de faire le verre :

« Pour faire le mélange des matières fusibles pulvérisées, on observe de mettre 2 parties contre 1 de nitre, de sel fossile ou de sel tiré des plantes ; on y joint un peu d'aimant. On pense de nos jours, aussi bien qu'anciennement, qu'il a la propriété d'attirer la liqueur du verre de la même manière qu'il a celle d'attirer le fer, de le nettoyer et de le rendre blanc, de vert ou nébuleux qu'il était; le feu consume ensuite l'aimant. »

« Dans les notes ajoutées au *Traité de l'art de la verrerie*, publié à Florence par Néri en 1612, Kunckel dit que « pour fabriquer le verre, il convient d'employer « 200 livres de la pierre à fusil et 140 à 150 livres de sel..., on ajoute de la ma« gnésie, ainsi nommée, dit-il, parce qu'elle ressemble par son poids et sa cou« leur à l'aimant, qui, en latin, s'appelle *magnes*. » On sait que l'oxyde de manganèse, que les verriers de tous les temps ont employé comme substance décolorante, est désigné par les anciens auteurs tantôt comme de la pierre d'aimant, tantôt sous le nom de *magnésie*. »

M. Péligot a analysé un certain nombre de verres anciens, dont la fabrication remonte probablement vers le IIe siècle ; il a trouvé qu'ils avaient la composition suivante :

Silice	66,7	66,0	67,4	70,9	69,4	69,4
Chaux.	5,8	7,2	2,7	7,9	6,4	7,1
Alumine, oxydes de fer et de manganèse. .	2,8	3,0	5,7	4,5	2,9	2,0
Soude et potasse	24,7	23,8	24,2	16,7	21,3	20,7
	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

« On voit, dit-il, que dans tous ces verres la proportion de chaux est minime : elle est la moitié ou le tiers de celle qu'on rencontre aujourd'hui dans les verres de récente fabrication.

« Il n'y a pas longtemps, d'ailleurs, que le rôle de la chaux dans la vitrification est apprécié à sa juste valeur. Ainsi, ce n'est qu'en l'année 1756 que Pierre Deslandes, directeur de St-Gobain, substituant le salin aux soudes brutes d'alicante, ajoutait de la chaux à la *composition* pour remplacer les matières terreuses que le lessivage avait écartées... »

Aussi les verres de fabrication ancienne s'altéraient-ils profondément sous l'influence de l'eau et des agents atmosphériques. « Et quant à ce que je t'ai dit, qu'aucunes pierres ne se consomment à l'humidité de l'air, je te dis à présent, non seulement les pierres, mais aussi le verre auquel il y a une grande quantité de sel ; et qu'ainsi ne soit, tu trouveras es temples de Poitou et de Bretagne un nombre infini de vitres, qui sont incisées par le dehors, par l'usage du temps ; et les vitriers disent que la Lune a ce fait ; mais ils me pardonneront : car c'est l'humidité des pluies qui a fait dissoudre quelque partie dudit verre » (Bernard Palissy).

Cristal.—« A quelle époque remonte la découverte du verre à base de plomb, du cristal ? dit M. Péligot. Cette question a donné lieu à de nombreuses controverses : elle a généralement reçu de la part des archéologues et même des chimistes une solution qui, à mon humble avis, n'est pas fondée. »

Les anciens introduisaient certainement du plomb dans un certain nombre de leurs compositions vitreuses. Les imitations de pierres précieuses qu'on faisait du temps de Pline et aussi au moyen-âge étaient fabriquées avec des matières riches en plomb.

Fougeroux de Bondaroy, membre de l'Académie royale des sciences, a publié dans les Mémoires de l'Académie pour l'année 1787, l'examen d'un verre désigné sous le nom de *miroir de Virgile*. « Entre les raretés et les richesses de différentes espèces qui font partie du trésor de St-Denys, en France, on conservait une substance transparente, de forme ovale, longue de 14 pouces dans son plus grand diamètre, de 12 pouces dans son petit, et épaisse d'un bon pouce, à laquelle on a laissé le nom vulgaire de *miroir de Virgile* : le poids total de ce morceau était d'environ 30 livres ; sans prétendre faire à ce verre une antiquité aussi reculée, l'on assure qu'il est depuis les premiers temps que ce trésor a été établi dans cette maison.....

« Le verre est homogène, d'un vert mêlé avec du jaune ; il est poli sur les deux surfaces ; mais les bords semblent n'avoir pas été usés et conserver l'empreinte du moule qui lui a donné la forme. Un pouce cube pèse 1660 grains ; le pouce cube du verre des volcans pèse 800 grains. »

Pour savoir quel est le métal qui entrait dans la composition de ce verre, de Bondaroy en réduisit une certaine quantité en poudre, mêla celle-ci avec du flux noir et fit fondre le mélange à un feu violent. Il obtint ainsi un culot de plomb malléable. Il estima que ce verre contenait moitié de son poids de *chaux* de plomb (oxyde de plomb). Il ajoute : « Je crois qu'il n'y a pas un siècle qu'on a commencé à se servir de chaux de plomb pour donner de la pesanteur aux cristaux ; et certainement depuis ce temps, ce moyen est réservé comme secret dans les verreries. Les Anglais l'ont employé dans l'espèce de verre pesant qu'ils nomment *flint-glass*, qui, s'il était de bonne qualité, remplirait les désirs des astronomes et de tous ceux qui font usage des lunettes achromatiques ; et à Paris, pour les verres appelés *strass*, du nom de leur inventeur. Si ce verre, dit de Virgile, est ancien, s'il est factice, on connaissait donc, il y a longtemps, le moyen de faire du verre lourd en ajoutant de la chaux de plomb aux verres de sable ».

Mais, comme le fait remarquer M. Péligot, cette opinion serait parfaitement fondée si l'auteur, connaissant mieux la nature du cristal anglais, avait recherché et constaté dans le miroir de Virgile la présence de la potasse, car il ne suffit pas de mettre en évidence la présence du plomb dans un verre pour en conclure que c'est du cristal ; le cristal, en effet, est un silicate double de potasse et de plomb.

Les auteurs qui veulent que les anciens aient connu le cristal s'appuyent sur un passage du traité d'Eraclius (1) ayant pour titre *De coloribus et artibus Romanorum*, dans lequel on lit le passage suivant, traduit ainsi par M. Bontemps.

« *Du verre fait avec le plomb.* — Prenez du plomb neuf le plus pur ; mettez-le dans un vase de terre neuf, calcinez-le jusqu'à ce qu'il soit réduit en poudre et laissez-le refroidir. Prenez ensuite du sable et mêlez-le avec la poudre de plomb dans la proportion de deux de plomb pour un de sable, et mettez le mélange dans un creuset éprouvé que vous placerez dans le four et ferez fondre, comme nous l'avons indiqué précédemment, et vous brasserez souvent le verre jusqu'à ce qu'il soit bien fondu.

« Si vous voulez du verre vert prenez de la limaille de bronze, et ajoutez-la au plomb dans la proportion convenable... »

Mais ce produit n'est pas du cristal ; c'est un silicate simple de plomb. C'est probablement aussi de ce même verre, que parle Merret, médecin anglais, dans les notes ajoutées par lui à l'*Art de la verrerie* de Néré : « le verre de plomb n'est pas en usage dans nos verreries d'Angleterre à cause de sa trop grande fragilité ». Dans un autre passage, il dit : « Quercetanus assure avoir vu un anneau fait de verre de plomb, qui, trempé pendant une nuit dans du vin, lui donnait

(1) On ne connaît pas la date précise de cet écrit ; on suppose qu'il faut le placer entre le VIIe et le Xe siècle.

une qualité purgative sans jamais perdre cette propriété ». Ce silicate simple de plomb devait, en effet, être non seulement très fragile, mais aussi très altérable.

Le cristal a été inventé, suivant M. Péligot, en Angleterre, dans la première moitié du XVIIIe siècle. « La révocation de l'édit de Nantes (1685) amena l'émigration d'un grand nombre d'ouvriers verriers qui vinrent s'établir en Angleterre et qui contribuèrent puissamment au développement de leur industrie dans ce pays. Dans la première moitié du XVIIIe siècle, les verres anglais étaient préférés aux verres de Bohême pour les usages de la table; une révolution des plus importantes venait, en effet, de s'opérer dans l'industrie verrière; le *cristal*, verre à base de plomb, que les anglais désignent sous le nom de *flint-glass*, venait d'être découvert chez eux et se substituait avec avantage aux verres ordinaires à base de chaux et d'alcali. Il est difficile d'établir d'une manière certaine la date exacte de cette substitution. Ce qui est certain c'est que, vers 1665, le verre à base de plomb n'était pas encore fabriqué en Angleterre » ainsi que cela résulte de la note de Merret rapportée ci-dessus.

Le bois étant devenu rare en Angleterre, on lui substitua la houille, en 1635, pour la fabrication du verre. Cette substitution fut, d'après M. Bontemps, l'origine de la découvert du cristal. « En employant le nouveau combustible, on dut bientôt s'apercevoir que le verre était plus coloré que celui qu'on avait précédemment fondu avec du bois; l'effet de cette coloration dut être attribué à la houille, et les verriers cherchèrent par tous les moyens possibles à combattre cette influence colorante : c'est ainsi qu'ils arrivèrent sans doute à soustraire la matière en fusion au contact de la fumée de la houille en couvrant le creuset d'un dôme qui lui donnait la forme d'une cornue à col court; mais en protégeant ainsi la matière en fusion, on s'aperçut aussitôt que cette matière ne subissait plus une température aussi élevée ; il fallait prolonger la fonte et augmenter la dose du *fondant*, l'alcali ; il en résultait une autre cause de coloration et un verre d'une moindre qualité. C'est ainsi qu'on fut amené à ajouter au lieu d'alcali, un fondant métallique, l'*oxyde de plomb*, qui fut employé en aussi grande quantité qu'on le pût, sans produire une coloration tirant au jaune: non seulement on obvia aux inconvénients de la houille et du pot couvert, mais il en résulta le verre le plus blanc, le plus parfait qu'on eût jamais obtenu, auquel le cristal de la Bohême le plus beau ne peut être comparé... Ce fut sans doute vers la fin du XVIIe siècle que ce résultat fut produit ; car, vers 1750, quand le célèbre Dollond faisait ses premières expériences sur l'achromatisme, le *flint-glass* à base de plomb semblait être d'un usage courant pour les services de table ».

Tout en acceptant comme ingénieuse et comme vraisemblable cette explication de la découverte du cristal, M. Péligot fait remarquer que le cristal anglais n'avait pas à beaucoup près, dans l'origine, la perfection et la blancheur que lui attribue M. Bontemps ; il ne les a acquises que progressivement. Voici, en effet, ce que disait, en 1760, Bosc d'Antic, dans son *Mémoire de la verrerie* qui a remporté le prix proposé par l'Académie royale des sciences : « Quelque florissantes que soient leurs verreries, les Anglais ne doivent pas se flatter, avec John

Cary, qu'elles soient portées à la plus haute perfection. Leur cristal n'est pas d'une belle couleur ; il tire sur le jaune et sur le brun, pour peu que la couleur rouge de la manganèse domine. Il est si mal cuit qu'il ressue le sel, se crassit, se rouille promptement, est rempli de points et nébuleux ».

« Ce n'est que lentement, ajoute M. Péligot, et sous l'influence des perfectionnements apportés par la chimie à la purification de la potasse, au choix du sable et surtout du minium, que les cristaux anglais et français sont arrivés à devenir supérieurs aux plus beaux verres de Bohême, dont la teinte est toujours un peu jaunâtre et qui n'ont pas d'ailleurs, à beaucoup près, à cause de leur faible densité, l'éclat du cristal.

Ce n'est qu'en 1784, qu'un four à cristal à pots couverts, d'après la méthode anglaise, fut établi à St-Cloud, près Paris, par Lambert ; quelques années plus tard, cette usine fut transportée à Montcenis, puit au Creuzot, sous le nom de *verrerie de la reine* : elle a cessé de travailler en 1827.

Vers la même époque, le cristal *fondu au bois et à pots découverts* était fabriqué dans la verrerie de St-Louis (Moselle). En 1787, de Beaufort, directeur de cette usine, présenta à l'Académie des sciences diverses pièces à l'imitation du *flint-glass* des Anglais. Macquer et de Bondaroy firent un rapport constatant la bonne qualité de ces produits. « On ne peut, disent-ils en terminant, qu'encourager M. de Beaufort à suivre et à augmenter un objet de fabrication qui probablement, procurera de l'avantage à notre commerce et pourra même devenir utile aux sciences ».

En 1800, M. d'Artigues fonda une cristallerie à Vonèche, près de Givet. Lors du traité de 1815, cet établissement se trouvant en dehors du territoire français, M. d'Artigues acheta à Baccarat la verrerie de Ste-Anne, où l'on n'avait fait jusqu'alors que du verre à vitre et de la gobeleterie ordinaire, et la transforma en une cristallerie, qui passa en 1823 entre les mains d'une puissante société. C'est là l'origine de la célèbre cristallerie de Baccarat, si célèbre aujourd'hui dans le monde entier.

Aventurine.—L'aventurine artificielle a été pendant fort longtemps un produit dû exclusivement à l'industrie vénitienne. « Beaucoup de tentatives, dit M. Peligot, ont été faites pour découvrir le tour de main sur lequel repose cette fabrication. Un habile chimiste, M. Eugène Hautefeuille, est arrivé, par des essais persévérants, à fabriquer ce verre en assez grande quantité ; il a publié dans le bulletin de la Société d'encouragement (octobre 1860) un mémoire dans lequel il indique *libéralement* les procédés qu'il a suivis ».

Voici la partie la plus importante du mémoire de ce savant chimiste :

« Plus heureux que mes prédécesseurs, dès 1841 je suis parvenu, non sans peine, à obtenir ce produit, et, comme on a pu s'en convaincre, sous un assez gros volume, par les échantillons qui ont été mis à l'Exposition universelle de 1855, et pour lesquels j'ai obtenu une mention honorable.

« Mes occupations ne me permettant plus de me livrer à cette fabrication, je viens remplir la promesse que je faisais à l'Académie des sciences dans sa séance du 2 mars 1846, et donner la théorie qui m'a servi à trouver le tour de main pour obtenir sûrement un verre aventuriné, et je serai heureux d'apprendre que, par ce que je vais dire, j'aurai aplani la route à un successeur.

« Ma théorie est que les cristaux triangulaires et hexagonaux qui se trouvent dans l'aventurine, et qui lui donnent la couleur, ne sont que du silicate de protoxyde de cuivre en suspension dans un verre alcalin non dévitrifiable, et non du cuivre métallique cristallisé, comme tous les auteurs précédemment cités se sont plu à le répéter. On peut, d'ailleurs, s'en convaincre par l'expérience suivante due à M. Levol. L'aventurine, finement pulvérisée et traitée par une dissolution bouillante de potasse caustique, s'y dissout entièrement; mais, si on s'arrête au moment où le verre seul est dissous, on obtient une couleur violette verdissant à l'air; et si, après avoir recueilli les cristaux, on les traite par un sel mercuriel, ils doivent, si c'est du cuivre, devenir blancs en s'amalgamant avec le mercure précipité, et, comme ils ne changent pas de couleur, on doit en déduire qu'ils ne sont pas du cuivre métallique, mais bien du silicate de protoxyde de cuivre.

« En outre, un verre si chargé de cuivre métallique devrait donner, par sa fusion seule, un bouton de cuivre plus ou moins gros, ce qui n'a jamais lieu.

« Pour vérifier l'exactitude de cette théorie, j'ai fondu dans un creuset le mélange suivant :

Glace Saint-Gobain	2000
Nitrate de potasse	200
Battitures de cuivre	125
Peroxyde de fer	60

« Le résultat fut un verre coloré par du bioxyde de cuivre, par conséquent transparent et de couleur verte, et, pour me conformer à la légende, qui dit que ce corps était le résultat d'un métal tombé fortuitement dans le creuset, j'ai ajouté la quantité de fer métallique en limaille (38 grammes) nécessaire pour ramener, dans ce verre en fusion, le bioxyde de cuivre à l'état de protoxyde rouge et non transparent; puis, laissant refroidir très lentement, j'ai obtenu du premier coup un verre aventuriné partout, de la couleur rose exigée par le commerce, et dont l'analyse a donné :

			L'aventurine de Venise analysée par M. Levol.
Silice	0,616	. . . . .	0,605
Alumine	0,023	. . . . .	0,022
Protoxyde de fer . . .	0,042	. . . . .	0,037
Chaux	0,059	. . . . .	0,068
Protoxyde de cuivre .	0,050	. . . . .	0,048
Alcalis	0,210	. . . . .	0,220
		Acide sulfurique .	Traces.
	1,000		1,000

« Sa densité était égale à 2,615. Ce verre est facile à pulvériser; sa poussière est d'un blanc sale dans laquelle on ne distingue plus de paillettes, *si ce n'est en la mouillant*; ces paillettes sont jaunes et brillantes; *le nitrate de mercure ne les blanchit aucunement.*

« La poudre d'aventurine mise en vase clos, en contact avec l'ammoniaque liquide, donne une liqueur *incolore bleuissant au contact de l'air*.

« L'acide nitrique faible n'*attaque point les paillettes*.

« On voit que ces chiffres sont à peu près identiques, et bien différents de ceux donnés par l'analyse calculée du produit obtenu par la recette indiquée par MM. Fremy et Clemendot, et qui sont :

Silice.	52
Alumine.	1
Protoxyde de fer	20
Chaux	6
Protoxyde de cuivre . . .	10
Potasse	7
Soude.	4
	100

« Aussi, quand on cherche à vérifier cette recette, on obtient une masse noire dévitrifiée en partie.

« Le corps que l'on jette dans le creuset peut être du fer, du charbon, de la pyrite de fer, du cuivre métallique, de l'étain, du zinc, du cobalt et du manganèse métallique, pourvu qu'il ramène le bioxyde de cuivre à l'état de protoxyde; on aura toujours de l'aventurine par un refroidissement lent.

Ainsi donc, pour obtenir de l'aventurine, on fondra l'un des mélanges suivants :

Glace de St-Gobain . .	2000	Sable	1500	Verre	1200
Nitre.	200	Craie.	357	Sable.	600
Battitures de cuivre. .	125	Carbon. de soude sec.	801	Carbonate de soude .	650
Peroxyde de fer. . . .	60	Carbonate de potasse.	143	Nitre.	200
		Nitre.	200	Battitures	125
		Battitures de cuivre .	125		

« Quand le verre sera bien liquide, on ajoutera 38 grammes de fer ou de fonte en tournure fine, par portions de 12 grammes à la fois, enveloppées dans du papier; on les y incorporera en maclant le verre au moyen d'une tige de fer rougie, et, quand tout y sera, on verra le verre être devenu rouge sang et opaque, et, de liquide, être devenu pâteux et bulleux; alors, arrêtant le tirage du fourneau, fermant le cendrier, couvrant de cendre le creuset recouvert de son couvercle, et laissant refroidir très lentement, le lendemain, en cassant le creuset, on trouvera la masse aventurinée.

« Ci-joint quelques exemples d'expériences faites pour vérifier les analyses données précédemment :

1° Pour refaire de l'aventurine d'après l'analyse de M. Wöhler,

J'ai fondu en grand :

Talc	18 k.
Os calcinés	5
Craie	9,7
Battitures de cuivre	4,5
Battitures de fer	5,3
Fer	0,5
Carbonate de potasse à 53 pour 100	3.9
Carbonate de soude à 53 pour 100	15,0
Sable	54,0
	115,9

« La fonte a duré trente-quatre heures ; le résultat, après refroidissement, fut un verre très brun, à cassure rayonnée, aventuriné, très fin, et commençant à se dévitrifier par place.

« 2° Pour refaire de l'aventurine d'après l'analyse de M. Peligot, j'ai fondu :

Sable	1350	
Chaux	178	= Craie . 319
Fer	49	
Étain	50	
Battitures de cuivre	97	
Plomb	20	
Nitre	241	
Carbonate de soude sec	417	

« Cet essai ne monte pas après refroidissement ; masse rouge sang, trace d'aventurine.

« 3° Moyenne d'après l'analyse de M. Peligot et la mienne, j'ai fondu :

Verre	1200
Sable	600
Carbonate de soude sec	650
Battitures de fer	108
Battitures de cuivre	108
Et les 2 kilog. de matière précédemment obtenus	2000

« Le résultat, toujours après refroidissement, fut un verre bien cristallisé et d'une belle cassure.

« J'en conclus qu'il ne faut pas s'éloigner des nombres suivants, que j'ai toujours obtenus par les nombreuses analyses que j'ai faites de l'aventurine rose du commerce, et qui sont :

Silice	60,39
Alumine	3,71
Protoxyde de fer	2,50
Protoxyde d'étain	2,48
Chaux	8,61
Magnésie	0,08
Oxyde de plomb	0,69
Protoxyde de cuivre	4,05
Potasse	5,70
Soude	11,31
Oxyde de manganèse	0,21
Acide phosphorique ou borique	traces.

« Je ferai remarquer que ce n'est que récemment que l'on trouve de l'étain et du plomb dans l'aventurine du commerce, qui est d'une couleur plus tendre que l'ancienne, qui était d'une couleur plus foncée, et surtout de la plus ancienne, qui était presque transparente et de couleur verte. L'analyse de cette aventurine brune a donné :

	Levol.	Hautefeuille.
Silice	60,50	60,66
Chaux	6,25	8,63
Protoxyde de cuivre	4,86	3,89
Protoxyde de fer	4,10	4,90
Alumine	2,25	
Alcalis	22,04	21,92
	100,00	100,00

Suivent diverses densités d'aventurine.

Venise verte ancienne	2,70
— brune ancienne	2,63
— rouge nouvelle	2,69
— rouge cristaux fins	2,61
— rouge cristaux très fins	2,76
— veine non cristallisée	2,71

« Pour éviter les recherches à ceux qui voudront suivre ces indications, je joins ici l'analyse des divers produits dont on peut se servir :

	1° Glace de Saint-Gobain.	2° Verre blanc.
Silice	735	700
Chaux	60	83
Potasse		106
Soude	170	58
Magnésie		7
Alumine	25	17
Fer Manganèse	10	7
Oxyde de plomb		1
	1,000	0,979

3° Os calcinés.

Acide phosphorique	400
Chaux	490
Acide carbonique	110
	1,000

4° Talc.

Silice	0,594
Alumine	0,016
Chaux	0,011
Magnésie	0,250
Alcali	0,063
Eau	0,063
	0,997

« Tout ce que je viens de dire paraît bien simple ; on obtient, en effet, à chaque fois, du verre cristallisé ; néanmoins le produit commercial est difficile à obtenir, par suite de l'irrégularité qui se fait dans la masse, qui est tantôt trop veinée, tantôt cristallisée trop finement, ce qui diminue sa valeur.

Vitres. — Pendant fort longtemps, c'est-à-dire jusqu'au siècle dernier, on a mis en doute l'existence des vitres chez les anciens ; mais il est établi aujourd'hui que l'usage des vitres était connu, sinon des Grecs, au moins des Romains. Car dans des fouilles faites à Pompéi on a découvert des vitres attenant encore à leurs châssis en bronze. « On a trouvé en 1772, à Pompéi, dit Quatremère de Quincy, une fenêtre avec un beau vitrage de près de trois palmes ; les vitres avaient une palme en carré. » Mazois, dans son ouvrage sur les *Ruines de Pompéi*, nous apprend que les vitres posées dans les rainures des châssis mesuraient 50 centimètres de largeur sur 72 centimètres de hauteur, et que leur épaisseur était de 5 à 6 millimètres.

M. Claudet a analysé ce verre et a reconnu qu'il avait pour composition :

Silice	69.48
Chaux	7.24
Soude	17.31
Alumine	3.55
Oxyde de fer	1.15
Oxyde de manganèse	0.39
Oxyde de cuivre	Traces
	99.07

« La nature du verre pompéien, remarque M. Péligot, est la même que celle de certains produits similaires de fabrication moderne : produits d'assez médiocre qualité, il est vrai ; car, trop riches en soude, ils ne contiennent pas assez de chaux. »

Le bon verre à vitre actuel doit avoir la composition suivante, d'après M. Péligot.

Silice	69.06
Chaux	13.04
Soude	15.20
Alumine	1.80
	100.00

M. Bontemps, qui a examiné un fragment des vitres trouvés à Pompéi, a reconnu d'après la forme des bulles contenues dans ce verre et aussi d'après l'inégalité de son épaisseur, que ces vitres n'avaient pas été obtenues par le procédé du soufflage, mais qu'elles avaient été coulées dans un cadre métalliques.

« Le verre est bien fondu, dit M. Bontemps, exempt de nœuds et autres défauts. Il y des parties qui sont exemptes de bulles; il s'en trouve en grande quantité dans d'autres portions; mais elles ne sont pas toutes inhérentes à la fusion. L'épaisseur du verre est inégale; elle est de plus de 5 millimètres par places, tandis que dans d'autres elle est à peine de 3. Ce signe seul n'indiquerait pas que ces vitres n'ont pas été soufflées. L'une des surfaces porte l'empreinte de l'aire sur laquelle le verre a reposé étant chaud; ce pourrait être la marque de la pierre réfractaire sur laquelle on aurait développé le *cylindre* ou *manchon*; mais l'autre surface n'est pas semblable à celle qui proviendrait d'un soufflage. Puis il y a d'autres signes encore plus certains que ce verre n'a pas été soufflé : les bulles ne sont ni celles d'un cylindre ni celles d'une boule développée en plateau.

« On voit évidemment que chaque vitre a été l'objet d'un coulage; que ce coulage, dans certaines parties, n'a pas atteint tout à fait la règle qui devait le borner; que, dans d'autres, au contraire, l'ouvrier étant arrivé en coulant près de la limite, a rétrogradé en repliant le verre sur lui-même, et qu'il y a eu ainsi interposition d'air et formation d'une couche de bulles.... »

L'usage des vitres existait donc sous les Romains.

Mais pendant bien longtemps ensuite, cet usage fut perdu. Au IIIe siècle de notre ère, on commença à employer le verre pour garnir les fenêtre des églises.

Lactance disait vers la fin du IIIe siècle que « notre âme voit et distingue les objets par les yeux du corps comme par des fenêtres garnies de verre. » Les vitres dont parle Lactance n'étaient que de petites pièces rondes, peu transparentes, qu'on désignait sous le nom de *cives*, et qui furent en usage jusqu'au VIIe siècle.

L'emploi des vitres pour les habitations particulières ne remonte qu'au XIVe siècle; ces vitres étaient formées par de petits morceaux de verre enchassés dans des bandes de plomb, et encore était-ce chose tellement rare que les fenêtres des palais mêmes n'en étaient pas toutes garnies.

M. Sauzay (*La Verrerie*) rapporte, à ce propos, les deux citations suivantes : Dans le compte de Jean Avin receveur général de l'Auvergne, on lit :

« Pour la venue de Mme la duchesse de Berry (1413), pour aller à Montpen-

sier, faire faire certains chassitz aux fenaistrages dudit chastel, pour les ansire (clore) de toiles cirées par défaut de verrerie. »

A la cour si brillante et si luxueuse des ducs de Bourgogne, on commanda en 1467 pour le palais « vingt pièces de bois à faire châssis de voirrières de papier, servant aux fenestres des chambres. »

En Angleterre la fabrication du verre à vitre ne remonte qu'au VIIe siècle.

« Les Anglais, dit Le Vieil, vers la fin du VIIe siècle ne savaient pas encore ce que c'était que verrerie ni vitrerie, jusqu'à ce que Saint-Vilfrid eût fait venir de France des vitres et des vitriers pour fermer les fenêtres de la cathédrale d'York, que Saint-Paulin avait fait bâtir. » (*Art de la peinture sur verre et de la vitrerie*, publiée en 1774, dans le *Dictionnaire des arts et métiers de l'Académie des sciences*). D'après le même auteur, Saint-Benoist Biscop, étant passé en France cinq ans après Saint-Vilfrid, en emmena des maçons, pour construire l'église et les bâtiments de son monastère de Viremouth, et que peu de temps après il en tira des verriers et des vitriers, qui y firent les premières vitres qu'on ait vues en Grande-Bretagne, et en garnit les fenêtres de l'église et du monastère. D'après Le Vieil, ce fut donc des Français que les Anglais apprirent l'art de la vitrerie. D'Angleterre, cet art fut importé en Allemagne par les évêques anglais Villebrod, Ouinfrid et Villehade.

Mais les vitres restèrent rares et précieuses dans cette contrée, pendant encore très longtemps. On trouve dans le règlement de 1567, fait par l'intendant du duc de Northumberland : « Et, parce que dans les grands vents, les vitres de ce château et des autres châteaux de Monseigneur se détériorent et se perdent, il serait bon que toutes les vitres de chaque fenêtre fussent démontées et mises en sûreté lorsque sa Seigneurerie part ; et si, à quelque moment, sa Seigneurerie et d'autres séjournent à aucuns desdits endroits, on pourrait les remettre, sans qu'il en coûtât beaucoup, tandis qu'à présent le dégât serait très coûteux et demanderait de grandes réparations » (cité par M. Péligot).

En 1661, on ne voyait de vitres en Écosse, qu'aux chambres principales des habitations du roi.

Les vitres d'un seul morceau ne furent employées que sous le règne de Louis XVI.

Ces vitres, encastrées dans le bois, étaient de petites dimensions ; il en fallait vingt-quatre au moins pour le vitrage d'une fenêtre.

« Il est impossible, dit M. Péligot, de fixer d'une manière bien précice l'époque à laquelle l'usage des vitres blanches se répandit parmi nous : il paraît que cet usage n'était pas fréquent, même pour les églises, dans les premières années du XIVe siècle. Berneton de Périn, dans sa dissertation insérée dans le *Journal de Trévoux*, avance qu'avant le XIIe siècle, cet emploi existait en France ; mais c'est une simple conjecture. Les premières fabriques de verre à vitre ne datent que du XIVe siècle, sous Philippe VI et le roi Jean.

A la vérité il s'en établit neuf en moins d'un demi-siècle. « Mais on ne doit « pas s'imaginer, dit encore Le Vieil, que l'usage des vitres blanches fût déjà « assez accrédité pour en être la seule cause ; car, quoiqu'il paraisse qu'on y « fabriquait que du verre en plats, il est certain que tous les plats de verre qu'on

« y *ouvrait* n'étaient pas des vitres blanches. Les vitriers, dans les démolitions « qu'ils font journellement des vitres peintes de ce temps là, trouvent des boudins de verres de couleur, qui avaient été ouverts en plat.

« Le Viel attribue à Philippe de Caqueray, écuyer, seigneur de St-Immes, la création, en 1330, de la première *grosse verrerie*; mais M. A. Millet, dans son *Histoire d'un four à verre de l'ancienne Normandie*, a montré qu'en 1302 cette fabrication existait déjà dans cette province à Bézu-la-Forêt. »

Mais l'usage général des vitres est moderne ; ainsi, à la fin du XVIIIe siècle, il existait encore, sous le nom de *chassissiers*, une corporation qui avait pour profession de garnir les fenêtres de carreaux en papier huilé. Ce métier est décrit avec l'art du vitrier dans le volume de l'*Encyclopédie méthodique* publiée en 1791. A cette époque, les carreaux de papier étaient cependant fort rares à Paris, les peintres et les graveurs seuls en faisaient usage ; mais à Lyon ils étaient encore très employés, surtout dans les fabriques d'étoffe de soie.

Glaces. — Les miroirs dont se servaient surtout les anciens étaient en bronze, en argent et en airain blanc de Corinthe. Comme ce dernier alliage, qu'on fabriquait aussi à Brindes en Italie, se ternit rapidement, on attachait à sa monture une éponge et de la pierre ponce pour le nettoyer et le polir. Au temps des Empereurs, les miroirs d'argent étaient devenus si communs, au dire des historiens anciens, que les servantes même en avaient sur leur toilette.

Cependant les miroirs en verre n'étaient pas complètement inconnus. « Autrefois, dit Pline, Sidon était célèbre par ses verreries ; on y avait même inventé les miroirs de verre. » L'assertion du naturaliste latin fut mise en doute pendant longtemps ; mais diverses découvertes sont venues confirmer sa véracité. Ainsi, il existe au musée de Turin deux miroirs antiques en verre trouvés dans les tombes de Sakkara, près de Memphis ; ils sont encastrés à l'aide d'un cercle en bois dans de petites figurines qui leur servent de support.

Mais l'usage des miroirs en verre ne devint d'un usage général que lorsqu'on eut perfectionné les procédés de polissage et d'étamage. Jusqu'au XVIe siècle, il est presque toujours fait mention des miroirs en argent, bien qu'on en fabriquât aussi en verre.

Suivant Lazari, ce ne fut qu'au XIVe siècle que les Vénitiens remplacèrent les miroirs en métal poli par des mirois en verre, au revers desquels ils plaçaient une feuille métallique. On attribue cette invention à Vincenzo Roder. « Mais, dit M. Sauzay, soit que la routine la repoussât, soit que le résultat obtenu n'eût pas immédiatement atteint le but qu'on espérait, on l'abandonna, et les miroirs en métal redevinrent à la mode jusqu'au moment où deux Murahéziens, Andrea et Domenico d'Anzolo dal Gallo, qui connaissaient ou qui peut-être avaient découvert de leur côté le mode de travail employé en Allemagne et en Flandre, adressèrent (1503) au conseil des Dix une supplique dans laquelle ils lui exposaient « que, possédant le secret de faire de bons et parfaits miroirs « de verre cristallin, chose précieuse et singulière, et inconnue du monde entier, « si l'on excepte une verrerie d'Allemagne qui, associée à une maison flamande, « exerçait le monopole de cette fabrication et écoulait ses produits du levant au « couchant à des prix excessifs, et désirant mettre Murano à même d'établir une

« concurrence qui ne pouvait qu'être profitable à la république, ils demandaient « qu'on voulût bien leur donner un privilège exclusif dans tout le territoire de la « République pendant vingt-cinq ans » (*La verrerie*).

Ce privilège fut accordé. Après les vingt-cinq ans révolus, comme l'entreprise avait dépassé toutes les espérances qu'on avait pu concevoir, un grand nombre de verriers s'empressèrent de fabriquer des miroirs, si bien que les miroitiers devinrent si nombreux qu'en 1564 la République fut obligée de les séparer des autres verriers, et d'établir pour eux une confrérie particulière.

Les miroirs fabriqués à Venise étaient soufflés en cylindre, comme le verre à vitre, étendus, dégrossis, polis et étamés; c'est pourquoi les miroirs des XVe et XVIe siècle sont toujours d'une petite dimension.

Les glaces de Venise ont joui pendant longtemps d'une réputation méritée, mais celles de France étaient aussi estimées. La reine Elisabeth fit venir en Angleterre des verriers normands « pour fabriquer des glaces à la mode de France. » En effet, au XVIe siècle, l'industrie des glaces et des miroirs était assez développée dans notre pays ; mais elle était surtout florissante en Lorraine. « Volleyr de Sérouville, secrétaire ordinaire du duc de Lorraine, dit M. Péligot dans son *Traité du verre*, nous a transmis à cet égard des détails curieux dans sa « Chronique abrégée par petits vers huytains des Empereurs, Roys et ducs Daustrasie », suivie du Traicté des singularitez du parc d'honneur (1530).

Le passage suivant est extrait du chapitre ayant pour titre : « *Forges à faire mirouer, voirres fins et communs ; avec les voirreries de gros voirres.* »

« .... Au lieu de Pontamousson quinzième jour de juing ou environ le maî-
« tre fait présent au prince et modérateur dudit parc dung crucifix mis sur une
« grande croix de voirre en grosseur de la cuisse dung homme accoustré si ri-
« chement de couleur que l'on estait aveuglé de la beaulté et lueur... Joingt
« sensiblement que à Raon au pays des Vosges et à St-Quirin l'on faict les mi-
« rouers qui se transportent par toute la chrestienté ; ce que l'on racompte avoir
« été faitau lieu de Bainville susnommé — aux mirouers — assis sur la rive
« de Mezelle entre Charmes et Bayon. »

« ... Et se forgent les voirres en la fournaise ardente par une merveilleuse
« artifice avec ung fer attaché au bout d'un baston percé par le moyeu duquel
« il tire la matte embrassée laquelle à force de souffler et roulier sur une pian-
« che vient à l'arrondir et enfler tant et si longuement qu'elle a prins la forme
« et grosseur des mirouers grands, moyens et petits, comme bon semble au dit
« maistre ouvrier ; puis après il applique le plomb par grande subtilité pour
« donner le lustre et réverbération des choses, lesquelles sont opposées et mises
« au devant desdits mirouers qui, depuis avoir été disjoints et séparez dudit
« canale de fer, sont mis en pièces pour en répartir à tous ceux qui en veulent
« avoir. »

Avant l'emploi de l'amalgame d'étain pour étamer les glaces, on recouvrait le verre, comme on vient de le voir, d'une mince couche de plomb.

Venise conserva pendant fort longtemps le monopole de la fabrication des

glaces; celles-ci étaient bisautées et d'une assez grande dimension; en outre, elles étaient remarquables par leur blancheur et la pureté du verre.

Colbert, en 1664, demanda à François de Bonzi, évêque de Béziers, alors ambassadeur à Venise, d'emprunter à la République deux industries importantes: *les miroirs et les points de Venise.*

Nous avons dit déjà combien étaient durs les règlements industriels de Venise : aussi la commission donné par Colbert à François de Bonzi n'était-elle pas commode à remplir. L'ambassadeur commença à répondre au ministre que pour lui envoyer des ouvriers, il courrait risque d'être jeté dans la mer ; il ajoutait que Venise vendait à la France des miroirs pour 100.000 écus au moins par an, et des dentelles pour trois ou quatre fois autant.

Cependant une vingtaine d'ouvriers vénitiens arrivèrent à Paris, au mois d'août 1665. « La compagnie des glaces fut immédiatement fondée par les soins de Colbert, et Nicolas du Noyer, receveur général des tailles d'Orléans, reçut, au mois d'octobre de la même année, les lettres-patentes qui lui accordaient, pour vingt ans, le privilège exclusif d'établir une *manufacture de glaces de miroir par des ouvriers de Venise.* Par ces lettres, le roi accordait, selon d'anciens usages, « que toutes les personnes nobles qui pourraient s'associer dans cette manufacture le feraient sans déroger à leur noblesse, avec exemption de tailles, logements de gens de guerre, etc., à tous ceux qui pourraient y travailler, même à leurs commis, serviteurs et domestiques. » (Péligot).

Cette manufacture de glaces fut fondée à Paris, dans le faubourg St-Antoine, sur l'emplacement occupé aujourd'hui par la caserne de Reuilly.

« Son installation, dit M. Péligot, avait été fort coûteuse, et, au bout d'un an, les résultats qu'elle donnait étant fort médiocres, elle entra en rapport avec un gentilhomme verrier de Normandie, Richard Lucas, sieur de Nehou, lequel avait été signalé à Colbert par M. de Chamillard. Le sieur de Nehou dirigeait, à Tour-la-Ville, près Cherbourg, une verrerie établie en 1653 ; il avait fourni en 1656, les verres blancs du Val-de-Grâce, et il était arrivé, en profitant des indications fournies par des ouvriers de Strasbourg, qui avaient dérobé par ruse aux ouvriers de Venise leurs procédés de soufflage, à faire avec succès des glaces de miroir. »

Quelques années plus tard, en 1673, les glaces françaises étaient plus parfaites que celles de Venises ; dès l'année précédente un arrêt du Parlement prohibait expressément l'entrée des glaces venant de l'étranger.

Après la mort de Richard de Nehou, Louvois accorda à Pierre de Bagneux, son successeur, un nouveau privilège de trente ans, à partir du 1er janvier 1684; mais ce privilège était moins exclusif que les précédents, car, en même temps, Louvois accordait aux intéressés de la verrerie de Ponthieu, en Normandie, la faculté d'envoyer à Paris du *verre brut propre à faire des glaces,* pour y être doucí et poli par les pensionnaires de l'Hôtel des Invalides, qui venait d'être fondé, et un autre privilège à une verrerie des environs de Montmirail, lequel fut racheté en 1704 par la Cie de St-Gobain.

On ne sait pas au juste quel est l'inventeur du procédé de coulage pour les glaces. Les uns attribuent cette invention à Abraham Thévart, d'autres à Louis Lucas de Nehou, neveu de Richard Lucas de Nehou.

Par lettres-patentes du 14 décembre 1688, Abraham Thévart, se disant l'inventeur d'un secret permettant de fabriquer des glaces d'une grandeur extraordinaire, obtint le privilège de fabrication des grandes glaces au-dessus de 60 pouces sur 40, tandis que Pierre de Bagneux continuerait à fabriquer les petites places au-dessous de ces dimensions.

« Thévart, dit M. Cochin, qui se dit ici l'inventeur d'un nouveau procédé, paraît n'avoir été que le prête-nom d'associés qui voulaient faire concurrence à la Cie de Bagneux. Son nom figure uniquement dans les actes de procédure. Il s'attribue un mérite qu'il est juste de restituer à Lucas de Nehou; et s'il en fallait une preuve, il la fournit lui-même en appelant Louis Lucas de Nehou, qui quitta la Cie de Bagneux et parvint à fabriquer, par le procédé de coulage, des glaces si grandes et si belles que le roi voulut les voir.

Les quatre premières glaces coulées furent présentées à Louis XIV, en 1691.

« L'habile verrier persuada aux associés de chercher hors Paris quelque lieu où les choses fussent moins chères, et ils achetèrent du domaine royal l'ancien château de St-Gobain, près la Fère, tout en ruines, assez bien disposé néanmoins à cause de la proximité des bois et de la rivière d'Oise descendant à Paris; ils y élevèrent plusieurs bâtiments, tant pour la fabrication que pour le logement des gentilshommes, commis et ouvriers. De nouvelles lettres patentes de février 1693 renouvellent à Abraham Thévart le droit de prendre en tous lieux du royaume les matières nécessaires à sa fabrication, l'exemption de tous droits pour le transport de ses produits, de tous impôts pour son personnel, et la faveur de mettre aux portes de l'établissement un portier à la livrée royale, les armes de France et le titre de *Manufacture royale de grandes glaces.* » (*La manufacture de glaces de St-Gobain de 1665 à 1865*).

L'inscription gravée sur marbre placée à la porte de la chapelle de St-Gobain par le conseil d'administration de cette compagnie semble consacrer les droits de Louis Lucas de Nehou, qui *inventa, en 1691, la méthode de couler les glaces et installa la manufacture, en 1695, dans le château de St-Gobain, où il est mort, en 1728.* C'est d'après des recherches faites dans les archives de St-Gobain et les traditions conservées chez quelques anciens ouvriers de cette usine, que Louis Lucas de Nehou devrait être considéré comme le véritable inventeur du coulage des glaces.

« Malgré ces témoignages, dit M. Péligot, il reste encore quelque doute sur le nom du véritable inventeur du procédé de coulage des glaces. Les documents qui attribuaient cette découverte à Abraham Thévart venaient aussi des archives de l'administration de St-Gobain. Ainsi que le fait remarquer M. Bontemps, le plus important est le privilège du roi en date du 14 décembre 1688. »

Le privilège du roi en faveur d'Abraham Thévart dit : « Louis, par la grâce de Dieu, etc. Notre cher et amé Abraham Thévart nous a représenté que, depuis plusieurs années, il se serait appliqué à rechercher les secrets et moyens de faire des glaces d'une beauté et grandeur extraordinaires...et qu'après plusieurs épreuves, il en aurait enfin découvert le secret, de sorte que, par le moyen des machines qu'il a inventées, il pourrait fabriquer des glaces de 60 à 80 pouces de hauteur et au-dessus, sur 35 à 40 et plus de largeur.... A ces causes.... avons

accordé et octroyé, et par ces présentes, signées de notre main, accordons et octroyons audit sieur Thévart, ses héritiers et ayants cause, de fabriquer où bon leur semblera des glaces de 60 pouces de haut sur 40 pouces de large et de toutes autres hauteurs et largeurs au-dessus, sans qu'il puisse en faire au-dessous desdits volumes ni employer en œuvre, vendre, ni débiter, sous prétexte de rupture, des petites glaces.... Donné à Versailles, le 14e jour de décembre, l'an de grâce 1688, et de notre règne le quarante-sixième.

« Signé : Louis. »

« Il nous paraît donc évident, dit M. Bontemps, qu'on doit s'en tenir à l'édit de Louis XIV de 1688, dans lequel Abraham Thévart est seul énoncé *comme ayant recherché pendant plusieurs années et découvert le secret du coulage et inventé les machines pour l'exécuter.* »

« Quel que soit d'ailleurs, ajoute M. Péligot, le nom de l'inventeur de ce procédé, nul ne peut contester l'origine toute française de cette grande découverte qui, transformant un objet de luxe en un produit de consommation générale, donne à un mélange de sable, d'alcali et de pierre calcaire une valeur qui dépasse annuellement 60 millions de francs. »

Terminons en rapportant ici ce que dit M. Cochin du coulage des glaces à St-Gobain.

« Le premier progrès, ce fut l'invention du coulage; je ne crois pas qu'il existe, dans l'ensemble merveilleux de tous les procédés industriels, une opération plus étonnante, un mélange de force, d'adresse, de courage et de rapidité, plus surprenant.

« Quand on entre pour la première fois la nuit dans une des vastes halles de St-Gobain, les fours sont fermés, et le bruit sourd d'un feu violent, mais captif, interrompt seul le silence. De temps en temps, un verrier ouvre le *pigeonnier* du four pour regarder dans la fournaise l'état du mélange ; de longues flammes bleuâtres éclairent alors les murailles des *carcaises*, les charpentes noircies, les lourdes tables à laminer, et les matelas sur lesquels des ouvriers demi-nus dorment tranquillement.

« Tout-à-coup l'heure sonne, on bat la générale sur les dalles de fonte qui entourent le four, le sifflet du chef de halle se fait entendre, et trente hommes vigoureux se lèvent. La manœuvre commence avec l'activité et la précision d'une manœuvre d'artillerie. Les fourneaux sont ouverts, les vases incandescents sont saisis, tirés, élevés en l'air, à l'aide de moyens mécaniques ; ils marchent, comme un globe de feu suspendu, le long de la charpente, s'arrêtent et descendent au-dessus de la vaste table de fonte placée avec son rouleau devant la gueule béante de la *carcaise*. Le signal donné, le vase s'incline brusquement ; la belle liqueur d'opale, brillante, transparente et onctueuse, tombe, s'étend, comme une cire ductile, et, à un second signal, le rouleau passe sur le verre rouge; le *regardeur*, les yeux fixés sur la substance en feu, écrème d'une main agile et hardie les défauts apparents ; puis le rouleau tombe ou s'enlève, et vingt ouvriers munis de longues pelles pressent vivement la glace dans la *carcaise*, où elle va se recuire et se refroidir lentement. On retourne, on recommence, sans désordre,

sans bruit, sans repos ; la coulée dure une heure ; les vases à peine remplacés sont regarnis ; les fours sont refermés, les ténèbres retombent, et l'on n'entend plus que le bruit continu du feu qui prépare de nouveaux travaux.

« Lorsque la glace a été enfermée dans la *carcaise*, elle y reste environ trois jours.

« Le défournement est moins dramatique que la coulée. Rien de plus saisissant toutefois que la tranquillité assurée avec laquelle dix à douze ouvriers, sans autre secours que des courroies, tirent, dressent et portent cette grande glace mince et fragile, en marchant au pas comme des soldats, depuis la *carcaise* jusqu'au *pupitre*, placé sur des roues et des rails, qui va la porter encore brute à l'atelier d'équarrissage, où elle sera examinée, classée, coupée et mise en route pour les ateliers chargés de la rendre parfaite.

« Déjà ce verre est beau, mais opaque ; il faut qu'il devienne transparent, poli et parfaitement plan. Chargé de réfléchir et de transmettre la lumière, il ne doit, par aucun défaut, arrêter, disperser et obscurcir ses puissants et délicats rayons. On va donc porter cette glace fragile, la *dégrossir* sous une *ferrasse* avec du sable, la reprendre, la sceller, la *doucir* à l'émeri contre une autre glace qui est fixe, la retourner pour doucir l'autre face, la reporter, la *savonner* à la main, puis la reprendre encore et la *polir* en la frottant avec des feutres garnis de *potée*, le tout à l'aide d'instruments compliqués, mis en mouvement par la vapeur ou par l'eau, la laver, l'examiner, la réparer, la revoir encore, et la diriger enfin, quand elle est parfaite, vers le magasin où elle sera classée, puis étamée, ou coupée, et livrée au public. »

Bouteilles et verres à boire. — L'usage des bouteilles est relativement moderne ; ce n'est guère, en effet, qu'à partir du XVe siècle qu'il devint général. Jusqu'à cette époque, le vin était conservé soit dans des outres en peau, soit dans des jarres de terre. La plus ancienne verrerie à bouteilles est celle de Quiquengroque, près de la Capelle, dans le département de l'Aisne ; elle a été fondée en 1290. Elle conserve dans ses archives les brevets qui lui ont été octroyés par Charles de Bourgogne (1467), par François Ier (1523), par Charles X (1565), par Henri III (1574), par Henri IV (1598), par Philippe, roi de Castille (1559) etc. Mais cependant l'usage général des bouteilles ne remonte pas plus haut que le XVe siècle.

Les coupes en verre sont connues depuis la plus haute antiquité. « Pour qui la rougeur et l'obscurcissement des yeux ? dit Salomon, sinon pour ceux qui passent le temps à boire le vin et qui mettent leur plaisir à vider des *coupes* ? Ne regardez pas le vin lorsque sa couleur brille dans le *verre* ».

Ainsi dix siècles avant Jésus-Christ, les Hébreux se servaient déjà de coupes en verre. Chez ce peuple, pendant les cérémonies du mariage, le grand prêtre présentait à l'époux et à l'épouse une coupe remplie de vin, laquelle, lorsqu'ils y avaient l'un et l'autre trempé leurs lèvres, était brisée en éclats.

Chez les Romains, les coupes en verre ne tardèrent pas à remplacer les coupes d'argent et or. « Le verre le plus estimé, dit Pline, est le verre incolore et transparent, parce qu'il ressemble le plus au cristal (de roche). Pour boire, il a même chassé les coupes d'argent et d'or ; mais, à moins qu'on y verse d'abord du liquide froid, il ne résiste pas à la chaleur... »

Gravure sur verre.—Dans les annales de Creil de 1786, on trouve un procédé pour graver sur verre dû au comte de G... Ce procédé consistait à enduire l'une des faces du verre de cire fondue ou de vernis de graveur, à tracer le trait avec une échoppe, à entourer ce trait d'un petit rebord de cire, puis à y verser un mélange à parties égales d'acide sulfurique et de spath-fluor pulvérisé. Afin d'empêcher l'évaporation, on recouvrait le verre d'une assiette de porcelaine ; au bout d'un ou deux jours, le trait était gravé. Cette méthode, comme on le voit, était peu pratique.

En 1788, Puymaurin, sans connaître le procédé du comte de G..., indiqua un emploi direct de l'acide fluorhydrique pour cette opération. « J'ai vu, dit-il, dans le laboratoire de M. de Fourcroy, un carreau de verre dépoli et corrodé par le gaz qui s'exhalait d'une cornue, où il y avait un résidu de distillation d'acide fluorique. Étonné de ce prompt et singulier effet, j'ai voulu essayer si je pourrais en obtenir un pareil de l'acide fluorique combiné avec l'eau. Je l'obtins et m'assurai alors que l'acide fluorique avait sur le verre une action presque égale à celle de l'eau-forte et des autres acides sur le cuivre et les autres minéraux.

« Je n'avais plus qu'un pas à faire pour profiter de cette propriété de l'acide fluorique, et la rendre utile aux arts. Imitant le procédé des graveurs sur cuivre à l'eau-forte, je couvris une glace d'un enduit de cire, j'y dessinai quelques figures, recouvris le tout d'acide fluorique et l'exposai au soleil. Je vis bientôt les traits que j'avais gravés se recouvrir d'une poudre blanche, due à la dissolution du verre. Au bout de quatre ou cinq heures, je détachai l'enduit et lavai la glace. Je reconnus, avec le plus grand plaisir, la vérité de mes conjectures, et je m'assurai que, par le secours de l'acide fluorique, un graveur intelligent pourrait graver sur la glace et le verre le plus dur, comme on grave à l'eau-forte sur le cuivre » (*Journal de Physique*, 1788).

CÉRAMIQUE

L'art de travailler les argiles pour les convertir en ustensiles domestiques ou en vases d'ornement s'appelle *céramique*, du nom grec des potiers « *keramos* ». L'empreinte du sabot d'un cheval dans la terre glaise, un morceau d'argile durci sur la cendre d'un foyer ou simplement desséché par l'ardeur du soleil, ont pu donner l'idée à l'homme d'employer la terre pour en faire des objets destinés à ses besoins. Cependant cette idée semble ne s'être présentée qu'assez tard à l'esprit de l'homme préhistorique : l'industrie du silex florissait déjà depuis longtemps, le vase en bois était probablement inventé, la corne du bœuf primitif servait déjà sans doute de coupe, lorsque la pensée lui vint d'avoir recours à l'argile humide et de la pétrir de ses mains.

« L'art du potier, dit Brongniart, est après l'art de fabriquer des armes pour leur défense, quelques tissus grossiers pour leurs vêtements, celui que les hommes ont cultivé le premier, celui qui a été comme la première ébauche de la civilisation ; car les armes étaient indispensables pour soutenir et défendre

la vie, les tissus végétaux ou des peaux pour éloigner les douleurs physiques les deux seules choses évidemment et essentiellement utiles, tandis que la fabrication de la poterie la plus grossière est déjà un art de luxe. On peut vivre et vivre sans souffrance, et ne point faire cuire ses aliments; mais il faut peut-être pour faire, avec le limon le moins rebelle au maniement du potier, un vase qui se durcira à l'air et au feu, et ne servira qu'après le résultat éloigné de cette opération, il faut, dis-je, plus de soins, de réflexions et d'observations que pour façonner du bois, des os, des peaux et des filaments, des armes et des vêtements, car ces matériaux offrent immédiatement à l'ouvrier le résultat de son travail. »

Suivant Tylor, le vase en bois ou la corbeille de jonc ou d'osier aurait été, à proprement parler, le premier *substructum* de la céramique. Enduit soit à l'intérieur, soit à l'extérieur, d'une couche d'argile destinée à mieux protéger le contenant ou le contenu, puis consumée par une combustion volontaire ou par un incendie purement accidentel, le bois détruit aurait laissé intact le revêtement argileux. (1) De là à faire des vases avec la terre seule et à la durcir au feu, il n'y avait plus qu'un pas à franchir. Le moulage direct, d'après Brongniart, date, en effet, des âges les plus reculés, et a été appliqué d'abord sur des fruits qui, en se putréfiant, laissaient intacte l'argile moulée sur leurs contours. On trouve des traces indiscutables de ce procédé dans les vases en forme de calebasse, qui contiennent encore les débris du péricarpe de ce fruit, que l'on rencontre dans les anciens tumuli de l'Ohio. Dans ces mêmes tombeaux, on trouve des fragments de poterie portant l'empreinte des sacs en étoffe grossière ou en écorce nattée, dans lesquelles ils avaient été primitivement moulés. De nos jours encore, les indigènes habitant le cours inférieur du Murray (Esquimaux) font cuire leurs aliments dans un trou creusé en terre, qu'ils enduisent d'argile. D'autres fois, ils appliquent une couche d'argile sur des gourdes ou des vases en bois pour qu'ils puissent aller au feu. Les habitants actuels des îles Fidji moulent encore leurs vases de terre sur des fruits à coque plus ou moins résistante. N'est-ce pas là indubitablement l'origine de l'art du potier ?

Les pâtes argileuses non cuites ont précédé presque partout celles qui doivent à la cuisson une plus grande résistance; un grand progrès fut donc réalisé lorsqu'on découvrit qu'en soumettant les vases de terre à l'action du feu on leur enlevait, avec leur fragilité, l'inconvénient de se délayer dans l'eau.

(1) « L'histoire nous fournit dans la pratique d'une nation sauvage un exemple de la manière dont les premiers hommes seront parvenus à se faire des vases commodes et durables. Il est dit dans la relation d'un voyage fait aux terres australes que les habitants de ces climats faisaient cuire leurs aliments dans des morceaux de bois creusés qu'ils mettaient sur le feu; mais comme la flamme n'aurait pas manqué d'endommager ces sortes de vases, pour remédier à cet inconvénient ils s'étaient avisés de les revêtir de terre grasse. Cet enduit les préservait, et donnait aux aliments le temps de cuire.

« Une pareille épreuve a dû faire imaginer facilement la poterie. L'expérience ayant appris que certaines terres résistaient au feu, il a été simple de supprimer le vase de bois, qui a cependant donné l'idée de mouler la terre, et indiqué la manière de l'employer à différents usages; art qui, suivant Platon, a dû être bientôt inventé, parce qu'on n'a pas besoin de secours des métaux pour travailler les vases de terre » (Goguet, *De l'origine des lois, des arts et des sciences*).

Une remarque, qui peut s'appliquer également à tous les produits de l'industrie primitive, a été faite au sujet des poteries : c'est qu'elles se ressemblent d'autant plus chez tous les peuples, qu'elles appartiennent à une civilisation moins avancée. Elles diffèrent, au contraire, beaucoup par la forme, par l'ornementation, le fini du travail, dès que la culture intellectuelle de ces mêmes peuples est arrivée à un degré de développement supérieur.

Quant au tour du potier, connu depuis longtemps en Chine, il est représenté sur les peintures murales de Thèbes et sur les murs des tombeaux des Beni-Hassan, dont la date remonte à 19 ou 20 siècles avant J.-C.; mais son emploi général en Europe est de beacoup plus récent. Les Grecs en attribuent l'invention à Talus, sculpteur athénien, qui vivait vers l'an 1200 avant l'ère chrétienne; Il est probable que c'est Talus qui a, sinon inventé, du moins introduit le tour du potier en Europe.

Les vases qui ne sont pas cuits à des températures élevées ou qui ne doivent pas à des compositions convenables la propriété d'être imperméables, restent poreux ou absorbants. Un grand et nouveau progrès a donc été réalisé le jour où l'on a su recouvrir cette terre poreuse d'une couche vitreuse, imperméable, d'une *glaçure*.

Les premières glaçures qui furent employées paraissent avoir été des glaçures silico-alcalines; certaines poteries italo-grecques, romaines, quelques poteries anciennes, arabes, persanes, américaines sont recouvertes d'une telle glaçure.

Le vernis de plomb ne fut découvert que longtemps après. On en attribue la découverte à un potier de Schelestadt, vers l'an 1283.

Les vernis plombeux, étant transparents, ne permettaient pas de dissimuler la couleur des pâtes ; l'introduction de l'oxyde d'étain dans la glaçure la rendit blanche, opaque, et permit de cacher, sous une couche plus ou moins épaisse d'un véritable *émail*, le ton généralement rougeâtre de l'argile cuite. C'est aux Arabes et aux Maures d'Espagne qu'il faut attribuer l'honneur de cette découverte. Bientôt la faïence émaillée se répandit en Italie, et cette fabrication y brilla d'un vif éclat pendant la durée des XV et XVIe siècles.

Les progrès de l'art et le développement de la civilisation entraînèrent les productions céramiques au-delà des ustensiles de ménage, et les fit sortir de la destination qu'elles avaient reçues des croyances primitives ; elles devinrent des objets de luxe et même d'apparat dans l'ameublement. Toutefois on peut dire que ce changement est presque récent, au moins en Europe. Tous les amateurs de poteries d'art connaissent les bas-reliefs émaillés de Lucca della Robbia et les belles faïences de Pesaro, d'Urbino, etc., fabriquées dans le XVIe siècle. Et si ces belles poteries occupent dans toutes les collections une place importante, c'est qu'elles joignent au mérite d'une fabrication soignée, celui d'un art remarquablement développé (Salvébat).

« Lorsque Lucca della Robbia à Florence, vers 1430, et Orazzio Fontana à Pesaro, vers 1540, dit Brongniart, découvrirent et portèrent tout de suite au

plus haut degré de perfection la belle faïence connue alors sous le nom de *majolica*, de *terra invitriata*, les ducs de Toscane, et principalement les ducs Guidobaldo de la Rovere, admirant ces belles productions, en favorisèrent la fabrication par tous les genres d'encouragement. Les artistes les plus habiles du temps fournirent des dessins de formes et de sujets. D'habiles peintres les exécutèrent, et cette faïence, qui porta, dit-on, le nom de *porcelaine d'Italie*, devint pour les ducs de Toscane un objet digne d'être offert par eux aux personnages du plus haut rang, aux souverains même. On cite les artistes qui travaillèrent au beau service dont le grand-duc fit présent à l'Empereur Charles-Quint. Mais lorsqu'à la mort de Guidobaldo cette faïence devint un objet de commerce, sa fabrication dût être et fut négligée ; l'art tomba dans les métiers. »

Vers la même époque, la faïence émaillée s'étendait en Allemagne, à Nuremberg, et devint célèbre.

En France, un homme de génie, Bernard Palissy créa des poteries émaillées d'un genre tout nouveau.

Palissy se fixa à Saintes, en 1539. « Quelques années plus tard, dit M. Cap, déjà surchargé de famille et luttant contre la misère, le hasard fit tomber entre ses mains une coupe de terre émaillée d'une grande beauté. Aussitôt il conçoit la pensée d'imiter ce travail, et de se livrer à un art entièrement nouveau pour lui. On sait qu'à cette époque la poterie n'était point recouverte de vernis, ou du moins que cet art déjà pratiqué en Italie, à Faenza et à Castel-Durande, n'était point encore connu en France. Palissy vint à penser que, s'il parvenait à découvrir le secret de cet émail, il pourrait élever l'art de la poterie à un degré de perfection inconnu jusqu'alors. Le voilà donc livré à cette recherche, mais en aveugle « comme un homme qui taste en ténèbres » attendu qu'il n'avait aucune connaissance ni des matières ni des procédés. C'est dans son traité de l'*Art de Terre* qu'il faut lire l'admirable récit de ses tentatives, des difficultés qu'il eut à vaincre et des maux qu'il eût à souffrir pendant le cours de seize années, avant d'avoir réussi à donner toute la perfection désirable aux objets sortis de ses mains. Ce n'est pas sans une admiration mêlée d'attendrissement qu'on peut lire les pages sublimes dans lesquelles il raconte avec autant de simplicité que de grandeur la longue série de ses efforts et de ses misères. Forcé de préluder à la recherche de son nouvel art par la connaissance des terres argileuses, la construction des fourneaux, l'art du modeleur, du potier, du mouleur, et l'étude de la chimie qu'il fut obligé, comme il dit, « d'apprendre avec les dents » c'est-à-dire en s'imposant les privations plus dures, il faut le voir poursuivre sa pensée avec une ardeur, une constance à toute épreuve ; consacrant ses veilles, ses économies, sa santé, et jusqu'aux choses nécessaires à sa subsistance, à ses recherches incessantes ; déchu à chaque instant dans son espoir, mais retrouvant tout son courage à la moindre lueur de succès, et, dans cette lutte de l'intelligence, de la volonté, contre les obstacles de toute nature, parvenir enfin à lasser la mauvaise fortune et à faire triompher sa pensée créatrice.

« Cependant il lui faut subvenir aux besoins d'une nombreuse famille, soutenir les reproches des siens, les représentations de ses amis, les sarcasmes de ses voisins, et continuer à exercer ses talents ordinaires, afin « d'es-

chapper le temps » qu'il employait à la recherche de son nouvel art. En 1543, des commissaires chargés d'établir la gabelle en Saintonge l'appelèrent pour lever le plan des îles et des marais salants de la province. « Cette commission parachevée, dit il, je me trouvay muny d'un peu d'argent, et je reprins l'affection de poursuyvre à la recherche desdits émaux. » Le voici donc de nouveau livré à des essais innombrables ; il passe les nuits et les jours à rassembler, à combiner toutes les substances qu'il croit propre à son objet ; il pulvérise, broie, mélange ces drogues dans toutes les proportions, il en couvre les fragments de poterie, il les soumet à toutes les épreuves, à tous les degrés de cuisson. Mécontent des fours ordinaires à poterie, il construit de ses propres mains des fourneaux semblables à ceux des verriers ; il va chercher la brique, l'apporte sur ses épaules, pétrit la terre, maçonne lui-même ses fourneaux, les emplit de ses ouvrages, allume le feu, et attend le résultat. Mais, oh déception! tantôt le feu est trop faible, tantôt il est trop ardent; ici l'émail est à peine fondu, là il se trouve brûlé ; les pièces sont déformées, brisées, ou bien elles sont couvertes de cendres. A chaque difficulté nouvelle, il faut trouver un expédient, un remède ; et il en trouve de si ingénieux, de si efficaces, que l'art les a adoptées pour toujours. Mais des obstacles d'une autre nature viennent s'ajouter aux premiers : c'est le manque d'argent, de bois et matières. Il imagine de nouvelles ressources, il redouble d'ardeur, il réunit tous ses moyens et déjà, plus assuré de sa réussite, il entreprend une nouvelle fournée mieux entendue et plus considérable que les précédentes, car il avait employé huit mois à exécuter les ouvrages dont elle devait se composer, et consacré plus d'un mois, jour et nuit, à la préparation de ses émaux. Cela fait, il met le feu à sa fournée, et l'entretient pendant six jours et six nuits, au bout desquels l'émail n'était pas encore fondu. Désespéré, il craint de s'être trompé dans les proportions des matières, et il se met à refaire de nouveaux mélanges, mais sans laisser refroidir son appareil. Il pile, broie, combine ses ingrédients et les applique sur de nouvelles épreuves, en même temps qu'il pousse et active la flamme en jetant du bois par les deux gueules du fourneau. C'est alors qu'un nouveau revers, le plus grand de tous, vient l'atteindre : il s'aperçoit que le bois va lui manquer... Il n'hésite pas : il commence par brûler les étais qui soutiennent les tailles de son jardin, puis il jette dans la fournaise ses tables, ses meubles et jusqu'au plancher de sa maison. L'artiste était ruiné, mais il avait réussi ! »

Cependant les travaux de Bernard Palissy ne semblent pas avoir été pour la France l'origine des faïences émaillées. Peu de temps après lui, vers la fin du XVIe siècle, des ouvriers italiens vinrent fonder la fabrique de faïences de Nevers ; à l'imitation des Majolica, Nevers eut des fabriques florissantes jusque vers la fin du XVIIIe siècle ; bientôt après Rouen suivit cet exemple.

Porcelaine. — « Lorsque les porcelaines de la Chine et du Japon, fabriquées dans ces contrées depuis bien des siècles, furent importées en Europe, d'abord par les Portugais, puis par les Hollandais, l'industrie des produits d'art en reçut une rude atteinte. Les porcelaines furent préférées pour la décoration des appartements aux plus belles poteries émaillées de Nevers ou d'Italie. A mesure que la porcelaine devenait plus commune et moins chère, la faïence, abandonnée par les

riches, ne trouva plus que des consommateurs trop pauvres ou trop indifférents aux œuvres d'art pour que la fabrication put se maintenir à la hauteur qu'elle avait atteinte pendant le XVIe siècle » (Salvétat).

Suivant M. Ch. Lauth, il est probable que les premières pièces de porcelaine arrivèrent en Europe, apportées par les Vénitiens, à la fin du XIIIe siècle ; au milieu du XVe siècle, Charles VII, roi de France, reçut en cadeau du sultan de Babylone des porcelaines chinoises. Cependant ce ne fut qu'au XVIe siècle, par l'intermédiaire des marchands portugais et hollandais, que l'importation des porcelaines prit une véritable importance.

D'après les savantes recherches de M. Stanislas Julien, c'est dans le siècle qui précède l'ère chrétienne que se trouve mentionné, pour la première fois, d'une manière irréfutable, la fabrication de la porcelaine chez les Chinois.

« Il est facile de comprendre, dit M. Ch. Lauth, l'étonnement et l'admiration que provoquèrent à leur arrivée en Europe, ces objets, de matière inconnue, revêtus de couleurs éclatantes, avec leurs formes multiples, bizarres et élégantes à la fois. Il est aussi facile de comprendre que les savants et les artistes portèrent avec passion leurs recherches de ce côté ; mais il ne faut pas oublier que la chimie n'existait point alors et que rien, pour ainsi dire, ne pouvait servir de guide à l'esprit des chercheurs.

« Nous n'en devons admirer que davantage la découverte que deux Français firent à la fin du XVIIe siècle, je veux parler de celle de la porcelaine tendre. Paris et Rouen se disputent l'honneur d'avoir été le berceau de cette découverte ; que ce soit Louis Poterat ou Reverend à qui nous en sommes redevables, nous n'en saluons pas moins avec fierté et reconnaissance les noms de ces travailleurs émérites qui ont doté la France d'une industrie charmante, dont aujourd'hui encore les produits sont recherchés avec le plus vif empressement par les amateurs et les artistes.

« Nous devons insister sur le caractère français de cette découverte, et dans un temps où par envie, par septicisme ou par découragement, tant d'esprits se laissent aller à douter du génie de notre pays, nous devons saluer par nos applaudissements la mémoire de tous ceux qui ont accru le patrimoine glorieux de la France.

« La porcelaine tendre n'a aucun rapport avec la porcelaine ordinaire ; elle ne renferme ni kaolin ni feldspath : c'est un produit artificiel, presque un verre, qu'on obtient avec une fritte composée essentiellement de sable, de chaux, de potasse, de soude et une petite quantité de marne calcaire. Le mélange, rendu plastique par l'addition de savon noir ou de divers mucilages, est façonné, cuit sans émail et recouvert après cuisson d'un cristal composé de silice, de plomb, de potasse et de soude. La beauté de cette matière, sa glaçure parfaite, la facilité avec laquelle les couleurs vitrifiables s'y fixent, font de la porcelaine tendre une combinaison exceptionnellement favorable à la décoration ».

C'est à la *porcelaine tendre*, qu'il faut rapporter ces belles poteries, dont la fabrication a jeté sur la manufacture de Sèvres, pendant la dernière moitié du XVIIIe siècle, un si vif éclat.

Mais la découverte de la porcelaine tendre n'arrêta pas les recherches des

savants et des potiers qui voyaient bien qu'elle ne présentait aucun des caractères de la porcelaine de Chine.

On trouve dans certaines contrées des gîtes d'une argile blanche, qui contient une petite quantité de matières alcalines : c'est le *kaolin*. En mélangeant cette terre avec certaines roches fusibles à de hautes températures, et qu'on rencontre généralement dans les mêmes endroits que le kaolin, on obtient des pâtes qui ont une plasticité suffisante pour le façonnage et qui présentent cette propriété remarquable de donner des produits translucides par la cuisson, tout en conservant leur blancheur. La couverte que l'on applique sur les porcelaines cuit en même temps qu'elles à une très haute température ; elle est formée de matières terreuses et alcalines, et comme la température de sa fusion est très élevée, elle est dure et très résistante ; de là le nom de *porcelaine dure* qu'on donne à cette sorte de poterie.

L'histoire de la découverte du kaolin est fort curieuse et mérite d'être racontée. Brongniart a écrit sur ce sujet des pages intéressantes, que nous nous faisons un plaisir de transcrire ici :

« Nous sommes obligés d'attendre 1700 pour trouver en Europe les premiers résultats de la fabrication de la véritable porcelaine. C'est en Saxe, à Dresde, que cette fabrication a commencé ; son histoire est fort curieuse.

« Les fabricants de faïence, la plus belle poterie qu'on eût alors, et les chimistes cherchaient de nouvelles pratiques industrielles ; les princes surtout, frappés depuis 200 ans de l'éclat, de la dureté, de la solidité et de la translucidité des poteries de la Chine et du Japon, que les Portugais nomment *porcellana*, durent faire et firent en effet, notamment dans le XVIIe siècle, beaucoup d'efforts pour arriver à imiter cette belle poterie. On fit venir des matières premières de la Chine, mais elles avaient déjà subi une préparation mécanique qui les avait réduites en une poudre fine indéterminable ; d'ailleurs la pâte de la porcelaine chinoise était composée de matières différentes, et il fallait reconnaître ces matières, les trouver en Europe, et découvrir dans quelles proportions elles devaient être mélangées. Ces recherches n'aboutirent à rien ; le hasard, comme dans la plupart des découvertes, fit beaucoup plus. Mais aussi, comme dans les brillantes découvertes, c'est qu'il se présenta aux yeux d'un homme de science et de génie qui sut apprécier et saisir ce qu'il lui offrait.

« Cet homme ou plutôt ces deux hommes, car il me paraît qu'ils ont contribué autant l'un que l'autre à la découverte de la porcelaine en Europe, furent :

« Ehrenfried Waltcher de Tschirnhaus et Jean-Frédéric Böttcher ou Böttger.

« Tschirnhaus suivit, pour y arriver, la voie de la vitrification, art qu'il avait pratiqué avec succès. C'est celle que suivit aussi Réaumur en se faisant l'idée que la porcelaine n'était qu'un verre imparfait. Il arriva comme Réaumur à produire un verre laiteux qui n'avait aucune des qualités de la porcelaine.

« Bottger, élève en pharmacie chez Zorn, à Berlin, était assez chimiste pour suivre la recherche de la transmutation des métaux ; il avait acquis par ce genre de travail une sorte de considération auprès du roi de Prusse Frédéric Guillaume Ier. Il craignit que cette considération n'arrivât jusqu'à la persécu-

tion s'il n'obtenait pas ce qu'il avait annoncé. Il quitta Berlin, voyagea trois ans en Saxe, ce pays de mines et de toutes sortes de bonne argile à poterie; mis enfin par un rescrit de 1701, du roi de Pologne, Frédéric Auguste Ier, électeur de Saxe, à l'abri des poursuites du roi de Prusse, il s'établit à Dresde, toujours sur la réputation, très respectée alors, d'un habile alchimiste. Il eut le sort de presque tous les adeptes, il ne trouva pas ce qu'il cherchait, mais il fut mis sur la voie de découvrir ce qu'il ne cherchait pas.

« L'électeur de Saxe ordonna à Tschirnhaus, adepte dans une autre direction, de recevoir Böttger dans son laboratoire, mais de surveiller ses travaux, Tschirnhaus avait aussi voyagé en Saxe, et comme minéralogiste il en connaissait bien les argiles. Il fournit à Böttger une bonne argile rouge d'Okrilla, près Meissen, pour en faire des creusets de fusion ; il obtint une poterie rouge, dense, solide, très dure, mais opaque ; on la nomma porcelaine rouge. Ce n'était pas de la porcelaine puisqu'elle n'avait aucune translucidité, c'était un grès-cérame, espèce de poterie qui, ne diffère de la porcelaine que par son opacité. Il avait suivi, comme on doit le remarquer, au lieu de la voie vitrique, la voie céramique qui devait le mener bien plus sûrement que la première à la découverte de la porcelaine. Cependant ce n'est pas ce qu'on vit d'abord dans cette découverte de grès-cérame rouge, mais une matière résistant à une haute température qui pourrait bien conduire à la découverte bien plus importante de la teinture d'or.

« Alors le roi de Pologne, électeur de Saxe, donna à Böttger pour qu'il ne fût pas exposé dans ses recherches à la curiosité du public, un laboratoire et des ouvriers dans le palais d'Albert, à Meissen. Il fut pourvu de tout ce qui pouvait lui être agréable, il avait une voiture pour aller à Dresde aussi souvent qu'il le voulait; mais aussi il avait pour compagnon un officier qui ne le quittait pas, car on craignait qu'il ne s'enfuit emportant avec lui ses précieux secrets.

« En 1706, le roi de Suède, Charles XII, entra en Saxe. L'électeur craignant pour Böttger, pour ses travaux et probablement aussi pour ses secrets, les résultats d'une pareille invasion, le fit conduire avec Tchirnhaus et trois de ses ouvriers, sous une escorte de cavalerie, dans la forteresse de Kœnigstein où il lui fit établir un laboratoire. Il y était soumis à une surveillance encore plus sévère. Cette dure réclusion ne lui ôta, dit-on, rien de sa gaieté, il faisait des vers et s'amusait avec ses trois compagnons, Ritter, Romanns et Beichling, qui malgré cela formèrent un plan d'évasion.

« Après un an de séjour et de travaux à Kœnigstein, il fut reconduit à Dresde le 22 septembre 1707, et placé dans une nouvelle maison avec un nouveau laboratoire que l'électeur de Saxe lui avait fait arranger sur le *Jungferbastei*.

« Il reprit avec Tschirnhaus ses travaux pour arriver à la fabrication de la porcelaine, de celle qui devait ressembler à la porcelaine chinoise. Les recherches furent longues et fatiguantes ; on y passait des nuits entières, et on donne encore ici un exemple du caractère jovial de Böttger, en disant que dans des essais de cuisson qui duraient 3 et 4 jours il ne quittait pas la place et savait tenir ses ouvriers éveillés par sa conversation gaie et piquante.

« Quelques circonstances doivent être remarquées dans la suite de ces tentatives.

« On dit que les fusions préparatoires étaient faites au moyen du miroir ardent de Tschirnhaus. Il avait pris pour le façonnage de ses pièces un potier habile de Dresde, nommé Fischer et un certain père Eggebrecht qui avait été occupé dans les fabriques de faïence de Hollande si justement célèbres.

« Tschirnhaus mourut en 1708. Cet évènement n'interrompit pas les travaux ; enfin on fit dans le plus grand des fours une fournée qui dura 5 jours et 5 nuits et qui réussit parfaitement. On dit que l'électeur voulut assister à la fournée suivante, et qu'on tira devant lui une cazette dans laquelle était une théière qui fut jetée rouge dans l'eau sans être brisée. Cette poterie était encore un grès-cérame rouge mentionné plus haut. On lui donnait l'éclat de la porcelaine, soit en le polissant sur le tour des lapidaires, soit en le couvrant d'une glaçure fondant à basse température, mais ce n'était pas encore de la vraie porcelaine.

« C'est en 1709 que Böttger parvint enfin à obtenir une véritable porcelaine à pâte blanche, translucide et en tout semblable aux porcelaines de la Chine et du Japon.

« On procéda presque immédiatement à établir la grande fabrique royale dans le château d'Albert à Meissen. Böttger en fut nommé directeur.

« On s'étudia à imiter complètement les porcelaines chinoises dans toutes leurs couleurs, formes, peintures, dorures et si parfaitement que dans le musée céramique de Dresde qu'on nomme le palais du Japon, où une quantité immense de ces porcelaines sont conservées, il a fallu, dans le plus grand nombre des cas, que je visse la marque de la porcelaine de Saxe (les deux épées en croix) pour distinguer ces porcelaines de celles de la Chine.

« On ne sut pas d'abord quelle fut la terre à porcelaine qu'il employa dans ses premiers essais de porcelaine blanche ; cependant l'anecdote racontée plus bas semble nous apprendre que le kaolin d'Aue, près Schneeberg, fut la base de cette première porcelaine de Saxe, comme il l'est encore actuellement ; mais la date (1711) ne s'accorde pas avec celle de 1710 donnée comme étant celle de l'année où se vendit la première porcelaine blanche à la foire de Leipsick. Il faut qu'il y ait erreur dans la première date, ou qu'en effet, la première porcelaine blanche n'ait pas été faite avec le kaolin d'Aue.

« Böttger, devenu directeur, ne mit plus dans ses travaux la même suite, la même ardeur que lorsqu'il était à la recherche de ce qu'il avait enfin trouvé ; il mena une vie de plaisir et de luxe et mourut jeune (âgé de 35 ans), en 1719.

« Il ne me paraît pas qu'on eût vu alors en France, aucun échantillon de kaolin européen, car toutes les comparaisons des terres qu'on pensait être de cette espèce, se reportaient toujours à celui de la Chine, et jamais à ceux de Saxe ou de Passau, employés déjà depuis longtemps en Allemagne, et dont, malgré toutes les défenses, il eût toujours été possible de se procurer quelques échantillons ; du moins on ne voit pas que Guettard, Lauraguais, Macquer, dans leurs mémoires et leurs virulentes disputes, aient jamais cité, comme terme de comparaison, aucun kaolin d'Europe.

« En 1753, un nommé Paul Hannong, bourgeois de Strasbourg, et fabricant de faïence et même de porcelaine à Hagueneau, possédant les procédés de la composition des porcelaines d'Allemagne, proposa à M. Boileau, directeur de la

manufacture de porcelaine de France encore à Vincennes, de vendre à cet établissement le secret de la fabrication de la porcelaine dure, dite alors porcelaine allemande. Il vint à Paris, fit voir des échantillons, et donna des renseignements qui inspirèrent de la confiance, mais il mit à la communication de ses procédés un prix si exagéré (100.000 fr. comptant et 12.000 fr. de rente viagère), qu'on y renonça d'abord, et d'autant plus volontiers qu'on savait que les matériaux de cette porcelaine n'était pas pris sur le sol français, mais que l'élément essentiel, le kaolin, venait des environs de Passau.

« Un arrêt de 1754, portant défense au sieur Hannong de maintenir sa manufacture de porcelaine en France, le força de s'adresser à l'électeur palatin ; il obtint de lui en 1755, la permission d'établir sa manufacture à Frankenthal, dans un grand local que l'électeur lui concéda pour 1000 écus d'argent empire. P. Hannong céda cette manufacture à son fils aîné, pour une valeur de 125.000 francs.

« Sur ces entrefaites, Hannong le père mourut; le fils aîné, possesseur de la manufacture de Frankenthal apporta encore plus de difficultés que son père à la communication des procédés ; alors on s'adressa au frère cadet Pierre-Antoine Hannong, et on trouva dans ce jeune homme une plus grande facilité pour renouer la négociation de l'acquisition des procédés : les ministres du roi Louis XV, notamment M. Bertin, manifestent dans toutes les correspondances et les mémoires que j'ai sous les yeux, le désir de soustraire la France, en portant la fabrication de la porcelaine à sa plus grande perfection, à l'importation d'un objet de luxe provenant de l'étranger, et dont on portait le montant à une somme considérable. On fit donc tous les efforts, toutes les démarches nécessaires pour y arriver ; M. Boileau fut envoyé à Strasbourg et à Frankenthal, et enfin, le 29 juillet 1761, un traité d'acquisition des procédés de la porcelaine dure fut passé entre Pierre-Antoine Hannong et M. Boileau, directeur de la manufacture royale de porcelaine de France alors transférée à Sèvres. Mais on vit bientôt l'impossibilité de mettre ce traité à exécution par défaut des matières premières, le kaolin et le felsdpath, et en 1765, époque de la découverte du kaolin en France, on liquida au sieur Hannong ses créances de toute espèce, moyennant 4000 francs et une pension viagère de 1200 francs.

« C'est dans un mémoire lu à l'Académie royale des sciences, le 13 novembre 1765, que Guettard fit connaître exactement le lieu où il avait extrait des terres à porcelaine semblables aux kaolins de la Chine, et avec lesquelles il fit les premiers essais dans le laboratoire de M. le duc d'Orléans à Bagnolet; c'est là qu'il obtint les premières pièces de porcelaine, mais d'une porcelaine un peu grise.

« Trois mois après (janvier 1766) le comte de Lauraguais vint combattre de la manière la plus grossière, la plus éloignée de ce qu'on devait attendre de la politesse d'un homme de ce rang, la réalité des résultats de Guettard ; mais ce qu'il y a d'incontestable en faveur de Guettard, c'est que dans ce mémoire, dont la date est certaine, il décrit exactement le gîte du kaolin et du felspath (Pétuntzé) près d'Alençon ; c'est qu'on fait avec ces matières une véritable, mais assez laide porcelaine ; on peut donc dire, d'après ces dates et ces faits, que Guettard a fait connaître le premier un gîte de vrai kaolin en France, susceptible d'entrer comme tel dans la composition d'une pâte de porcelaine.

« La découverte d'un autre gîte de kaolin bien plus beau, bien plus abondant

enfin parfait en tout, est celui de St-Yrieix, près Limoges; elle est presque de la même époque que celle du kaolin d'Alençon, mais tout à fait indépendante de celle-ci; la manière dont il a été trouvé ne peut laisser aucun doute à ce sujet.

« Madame Darnet, femme d'un assez pauvre chirurgien de S-^{t}Yrieix, remarqua dans un ravin des environs de ce bourg, une terre blanche onctueuse qu'elle regarda comme une matière savonneuse propre au blanchissage du linge; dans cette supposition, elle la fit voir à son mari qui soupçonna dans cette terre une tout autre nature, et pour éclaircir un doute, qu'un homme sans aucune instruction n'aurait pas eu, il courut à Bordeaux la montrer à un pharmacien nommé Villaris. Celui-ci qui certainement avait entendu parler des recherches passionnées qu'on faisait pour découvrir en France la terre à porcelaine nommée kaolin, crut y reconnaître les caractères de cette terre; il se rendit à St-Yrieix et envoya sur le champ cette argile à Macquer, le chimiste qui s'était aussi beaucoup occupé des argiles propres à faire la porcelaine à la manière des Chinois; il reconnut aussitôt le kaolin et en alla constater le gisement et l'abondance dans un voyage qu'il fit à St-Yrieix en août 1768. Ensuite par des expériences faites à Sèvres, il changea tous les doutes en certitude en faisant entrer cette argile comme base de la porcelaine dure.

« Ainsi cette trouvaille due au hasard, en passant en peu de jours entre les mains de trois personnes successivement plus instruites, devient une découverte d'une grande influence sur l'intensité céramique en France.

« La fabrication de la porcelaine dure fut bientôt établie à Sèvres par Macquer, et ce chimiste lut en juin 1769 un mémoire à l'Académie des sciences, en présentant des pièces de la porcelaine qui venait d'être fabriqué à Sèvres; il décrit les caractères et les qualités de cette porcelaine, mais sans faire connaître encore les procédés employés pour la faire. En 1774 la fabrication y était en pleine activité. . . . . .

« La découverte des porcelaines, ajoute Brongniart, et surtout l'introduction de la porcelaine chinoise en Europe, poteries bien plus brillantes et bien plus solides que les faïences et susceptible de recevoir tous les genres d'ornements imaginables, produisit vers la fin du XVIIIe siècle le même étonnement, le même mouvement dans les arts du dessin que celui que la faïence avait fait naître vers le XVe siècle. Les princes voulurent de même s'attribuer exclusivement la fabrication de cette belle poterie, ou du moins en honorer les produits par des encouragements de toutes nature et par la plus noble destination: elle fut pour eux, comme elle l'est encore aujourd'hui, un des objets les plus précieux des présents royaux et diplomatiques. »

Pendant que le continent s'occupait de la fabrication de la porcelaine dure, l'Angleterre perfectionnait celle des terres de pipes. L'introduction, vers 1725, par Astbury, du silex broyé dans les pâtes, formées auparavant uniquement d'argile plastique, puis les travaux d'un potier célèbre, Wedgwood, avaient amené, vers la fin du XVIIIe siècle, la fabrication des poteries anglaises à un degré d'avancement fort remarquable. Si bien que, au commencement de ce siècle, les *cailloutages* anglais auraient conquis tous les marchés de l'Europe, sans la précaution que prirent les gouvernements de protéger les industries indigènes par des tarifs de douane très élevés, ou même de maintenir, comme en

France, une prohibition complète des produits anglais. Ces *cailloutages*, en effet, étaient bien fabriqués et coûtaient beaucoup moins cher que la porcelaine, qui à cette époque était d'un prix assez élevé.

NOTE A

Récit de Bernard Palissy

« Sçaches qu'il y a vingt et cinq ans passez qu'il me fut monstré une coupe de terre, tournée et esmaillée d'une telle beauté que deslors j'entray en dispute avec ma propre pensée, en me rememorant plusieurs propos qu'aucuns m'avoient tenus en se mocquant de moy, lors que je peindois les images. Or voyant que l'on commençoit à les délaisser au pays de mon habitation, aussi que la vitrerie n'avoit pas grande requeste, je vay penser que si j'avois trouvé l'invention de faire des esmaux je pourrois faire des vaisseaux de terre et autre chose de belle ordonnance, parce que Dieu m'avoit donné d'entendre quelque chose de la pourtraiture; et des lors, sans avoir esgard que je n'avois nul connoissance des terres argileuses, je me mis à chercher les esmaux, comme un homme qui taste en ténèbres. Sans avoir entendu de quelles matières se faisoyent les dits esmaux, je pilois en ces jours-là de toutes les matieres que je pouvais penser qui pourroyent faire quelque chose, et les ayant pilées et broyées, j'achetois une quantité de pots de terre, et après les avoir mis en pièces, je mettois des matieres que j'avois broyées dessus icelles, et les ayant marquées, je mettois en escrit à part les drogues que j'avois mis sur chacune d'icelles, pour mémoire; puis ayant faict un fourneau à ma fantasie, je mettois cuire les dites pieces pour voir si mes drogues pourroyent faire quelques couleurs de blanc; car je ne cherchois autre esmail que le blanc; parce que j'avois ouy dire que le blanc estoit le fondement de tous les autres esmaux. Or parce que je n'avois jamais veu cuire terre, ny ne sçavois à quel degré de feu ledit esmail se devoit fondre, il m'estoit impossible de pouvoir rien faire par ce moyen, ores que mes drogues eussent esté bonnes, parce qu'aucune fois la chose avoit trop chaufé et autrefois trop peu, et quand lesdites matieres estoyent trop peu cuites ou bruslées, je ne pouvois rien juger de la cause pourquoy je ne faisois rien de bons, mais en donnois le blasme aux matieres, combien que quelquefois la chose se fust peut estre trouvé bonne, ou pour le moins j'eusse trouvé quelque indice pour parvenir à mon intention, si j'eusse peu faire le feu selon que les matières le requeroyent. Mais encores en ce faisant je commettois une faute plus lourde que la susdite ; car en mettant les pieces de mes espreuves dedans le fourneau, je les arrangeois sans consideration ; de sorte que les matières eussent esté les meilleures du monde et le feu le mieux à propos, il estoit impossible de rien faire de bon. Or m'estant ainsi abuzé plusieurs fois, avec grand frais et labeurs, j'estois tous les jours à piler et broyer nouvelles matieres et construire nouveaux fourneaux, avec despense d'argent et consommation de bois et de temps.

« Quand j'eus bastelé plusieurs années ainsi imprudemment, avec tristesse et soupirs, à cause que je ne pouvois parvenir à rien de mon intention, et me souvenant de la despense perduë, je m'avisoy pour obvier à si grande despense d'envoyer les drogues que je voulois approuver à quelque fourneau de potier ; et ayant conclut en mon esprit telle chose, j'achetoy de rechef plusieurs vaisseaux de terre, et les ayant rompus en pieces, comme de coustume, j'en couvray trois ou quatre cent pieces d'esmail, et les envoyay en une poterie distante d'une lieue et demie de ma demeurance, avec requeste envers les potiers qu'il leur pleust permettre cuire lesdites espreuves de dans aucuns de

leurs vaisseaux : ce qu'ils faisoyent volontiers; mais quand ils avoient cuit leur fournée et qu'ils venoyent à tirer mes espreuves, je n'en recevais que honte et perte, parce qu'il ne se trouvoit rien de bon, à cause que le feu desdits potiers n'estait assez chaut, aussi que mes espreuves n'estoyent enfournées au devoir requis et selon la science ; et parce que je n'avois connoissance de la cause pourquoy mes espreuves ne s'estoyent bien trouvées, je mettois (comme j'ai dit cy-dessus) le blasme sur les matieres : de rechef je faisois nombre de compositions nouvelles, et les envoyay aux mesmes potiers, pour en user comme dessus : ainsi fis-je par plusieurs fois, tousjours avec grands frais, perte de temps, confusion et tristesse.

« Quand je vis que je ne pouvois par ce moyen rien faire de mon intention, je pris relasche quelque temps, m'occupant à mon art de peintre et de vitrerie, et me mis en non chaloir de plus chercher les secrets des esmaux ; quelques jours après survindrent certains commissaires, députez par le Roy, pour exiger la gabelle au pays de Xaintonge, lesquels m'appelerent pour figurer les isles et pays circonvoisins de tous les marez salans dudit pays. Or apres que ladite commission fut parachevée et que je me trouvay muny d'un peu d'argent je reprins encore l'affection de poursuyvre à la suitte desdits esmaux, et voyant que je n'avais pu rien faire dans mes fourneaux ny a ceux des potiers susdits, je rompi environ trois douzaines de pots de terre tout neufs, et ayant broyé grande quantité de diverses matières, je couvray tous les lopins desdits pots desdites drogues couchées avec le pinceau : mais il te faut entendre que de deux ou trois cents pièces, il n'y en avait que trois de chascune composition ; ayant ce fait, je prins toutes ces pieces et les portay à une verrerie, afin de voir si mes matières et compositions se pourroyent trouver bonnes aux fours desdites verreries. Or d'autant que leurs fourneaux sont plus chauds que ceux des potiers, ayant mis toutes mes espreuves dans lesdits fournaux, le lendemain que je les fis tirer, j'aperceus partie de mes compositions qui avoyent commencé à fondre, qui fut cause que je fut encores d'avantage encouragé de chercher l'esmail blanc, pour lequel j'avois tant travaillé.

« Touchant des autres couleurs, je ne m'en mettois aucunement en peine ; ce peu d'apparence que je trouvai lors, me fit travailler pour chercher le dit blanc deux ans outre le temps susdit, durant lesquels deux ans je ne faisois qu'aller et venir aux verreries prochaines, tendant aux fins de parvenir à mon intention. Dieu voulut ainsi que je commençois à perdre courage, et que pour le dernier coup je m'estois transporté à une verrerie, ayant avec moy un homme chargé de trois cents sortes d'espreuves, il se trouva une desdites espreuves qui fut fondue dedans quatre heures après avoir esté mise au fourneau, laquelle espreuve se trouva blanche et polie de sorte qu'elle me causa une grande joie telle que je pensois être devenu nouvelle créature. Et pensois des lors avoir une perfection entière de l'esmail blanc. Mais je fus fort esloigné de ma pensée ; cette espreuve estoit fort heureuse d'une part, mais bien mal-heureuse de l'autre, heureuse en ce qu'elle me donna entrée à ce que je suis parvenu, et mal-heureuse en ce qu'elle n'estoit mise en doze ou mesure requise ; je fus si grand beste en ces jours-là, que soudain que j'eus fait ledit blanc qui estoit singulièrement beau, je me mis à faire des vaisseaux de terre, combien que jamais je n'eusse conneu terre, et ayant employé l'espace de sept ou huit mois à faire lesdits vaisseaux, je me prins à eriger un fourneau semblable à ceux des verriers, lequel je bastis avec un labeur indicible ; car il falloit que je maçonnasse tout seul, que je destrampasse mon mortier, que je tirasse l'eau pour la destrempe d'iceluy, aussi me falloit moy mesme aller querir la brique sur mon dos, à cause que je n'avois nul moyen d'entretenir un seul homme pour m'ayder en cest affaire. Je fis cuire mes vaisseaux en première cuisson ; mais quand ce fut à la seconde cuisson, je reçeus des tristesses et labeurs tels que nul homme ne voudroit croire. Car

au lieu de me reposer de mes labeurs passez, il me fallut travailler l'espace de plus d'un mois, nuit et jour, pour broyer les matieres desquelles j'avois fait ce beau blanc au fourneau des verriers ; et quand j'eus broyé lesdites matières j'en couvrai les vaisseaux que j'avois faits : ce fait, je mis le feu dans mon fourneau par deux gueules, ainsi que j'avois vu faire auxdits verriers, je mis aussi mes vaisseaux dans ledit fourneau pour cuider faire fondre les esmaux que j'avois mis dessus ; mais c'étoit une chose malheureuse pour moy : car combien que je fusse six jours et nuits devant ledit fourneau sans cesser de brusler bois par les deux gueules, il ne fut possible de pouvoir faire fondre ledit esmail, et estoit comme un homme désespéré ; et combien que je fusse tout estourdi du travail que je me vay adviser que dans mon esmail il y avoit trop peu de la matière qui devoit fondre les autres, ce que voyant, je me prins à piler et broyer la dite matière, sans toutefois laisser refroidir mon fourneau, par ainsi j'avois double peine, piler, broyer et chauffer ledit fourneau. Quand j'eus ainsi composé mon esmail je fût contraint d'aller encore acheter des pots, afin d'esprouver le dit esmail ; d'autant que j'avois perdu tous les vaisseaux que j'avois faits ; et ayant couvert lesdites pièces du dit esmail, je les mis dans le fourneau, continuant toujours le feu en sa grandeur ; mais sur cela il me survint un autre malheur, lequel me donna une grande fascherie, qui est que le bois m'ayant failli, je fus contraint de brusler les estapes (étaies) qui soutenoyent les tailles de mon jardin, lesquelles estant brulées, je fus contraint brusler les tables et planchers de la maison afin de faire fondre la seconde composition. J'estois en une telle angoisse que je ne sçaurois dire, car j'estois tout tari et dessechè à cause du labeur et de la chaleur du fourneau ; il y avoit plus d'un mois que ma chemise n'avoit seiché sur moy, encores pour me consoler on se moquoit de moy, et mesme ceux qui devoient me secourir alloient crier par la ville que je faisois brusler le plancher ; et par tel moyen l'on me faisoit perdre mon crédit et m'estimoit-on être fol

« Les autres disoient que je cherchois à faire la fausse monnoye, qui estoit un mal qui me faisoit seicher sur les pieds ; je m'en allois par les rues tout baissé, comme un homme honteux : j'estois endetté en plusieurs lieux et avois ordinairement deux enfans aux nourrices, ne pouvant payer leurs salaires ; personne ne me secouroit. Mais au contraire ils se moquoyent de moy, en disant : il lui appartient bien mourir de faim, parce qu'il delaisse son mestier. Toutes ces nouvelles venoyent à mes oreilles quand je passais par la rue ; toutesfois il me resta encore quelque espérance qui m'encourageoit et soustenoit, d'autant que les dernières espreuves s'estoyent assez bien portées, et deslors en pensois sçavoir assez pour pouvoir gaigner ma vie, combien que j'en fusse fort esloigné (comme tu entendras ci-après) et ne doit trouver mauvais si j'en fais un long discours, afin de te rendre plus attentif à ce qui te pourra servir.

« Quand je me fus reposé un peu de temps avec regret de ce que nul n'avoit pitié de moy, je dis à mon âme, qu'est-ce qui te triste, puisque tu as trouvé ce que tu cherchois ? travaille à présent et tu rendras honteux tes détracteurs ; mais mon esprit disoit d'autre part, tu n'as rien de quoi poursuivre ton affaire ; comment pourras-tu nourrir ta famille et acheter les choses requises pour passer le temps de quatre ou cinq mois qu'il faut avant que tu jouisse de ton labeur ? Or ainsi que j'estois en telle tristesse et debat d'esprit, l'espérance me donna un peu de courage, et ayant considéré que je serois beaucoup long pour faire une fournée toute de ma main, pour abreger et gagner le temps et pour plus soudain faire apparoir le secret que j'avois trouvé dudit esmail blanc, je prins un potier commun et luy donnay certains pourtraits, afin qu'il me fist des vaisseaux selon mon ordonnance, et tandis qu'il faisoit ces choses je m'occupois à quelques médailles : mais c'estoit une chose pitoyable : car j'estois contraint nourrir ledit potier en une taverne à crédit : parce que je n'avois nul moyen en ma maison. Quand nous

eusmes travaillé l'espace de six mois, et qu'il falloit cuire la besogne faite, il fallu faire un fourneau et donner congé au potier, auquel par faute d'argent je fus contraint donner de mes vestements pour son salaire. Or, parce que je n'avoit point d'estoffes (matériaux) pour eriger mon fourneau, je me prins à deffaire celuy que j'avois fait à la mode des verriers, afin de me servir des estoffes de la despoüille d'icceluy. Or parce que ledit four avoit si fort chauffé l'espace de six jours et nuits, le mortier et la brique dudit four s'estoient liquifiés et vitrifiés de telle sorte, qu'en desmaçonnant j'eus les doigts coupez et inciscz en tant d'endroits que fus contraint manger mon potage ayant les droits enveloppez de drapeau. Quand j'eus deffait ledit fourneau, il fallut eriger l'autre qui ne fut pas sans grande peine : d'autant qu'il me falloit aller querir l'eau, le mortier et la pierre, sans aucun ayde et sans repos. Ce fait, je fis cuire l'œuvre susdite en premiére cuisson, et puis par emprunt ou autrement je trouvais moyen d'avoir des estoffes pour faire des esmaux, pour couvrir ladite besogne, s'estant bien portée en premiére cuisson ; mais quand j'eus acheté lesdites estoffes il me survint un labeur qui me cuida faire rendre l'esprit. Car apres que par plusieurs jours je me fus lassé à piler et calciner mes matiéres, il me les convint broyer sans aucune ayde à un moulin à bras, auquel il falloit ordinairement deux puissants hommes pour le virer ; le désir que j'avois de parvenir à mon entreprise me faisoit faire des choses que j'eusse estimé impossibles. Quand lesdites couleurs furent broyées, je couvris tous mes vaissaux et médailles dudit esmail, puis ayant le tout mis et arrangé dedans le fourneau, je commençay à faire du feu, pensant retirer de ma fournée trois ou quatre cents livres, et continuay ledit feu jusque à ce que j'eus quelque indice et espérance que mes esmaux fussent fondus et que ma fournée se portoit bien. Le lendemain quand je vins à tirer mon œuvre, ayant premiérement osté le feu, mes tristesses et douleurs furent augmentées si abondamment que je perdis toute contenance. Car combien que mes esmaux fussent bons et ma besogne bonne, néanmoins deux accidens estoyent survenus à ladite fournée, lesquels avoient tout gasté ; et afin que tu t'en donnes de garde, je te dirai quels y sont ; aussi apres ceux-là je t'en diray un nombre d'autres, afin que mon malheur te serve de bonheur, et que ma perte te serve de gain. C'est parce que le mortier de quoy j'avais massonné mon four estoit plain de cailloux, lesquels sentant la vehemence du feu (lors que mes esmaux commençoient à se liquéfier) se crevérent en plusieurs piéces, faisans plusieurs pets et tonnerres dans ledit four. Or ainsi que les esclats desdits cailloux sautoient contre ma besogne, l'esmail qui estoit déjà liquéfié et rendu en matière glueuse, print lesdits cailloux, et se les attacha par toutes les parties de mes vaisseaux et médailles, qui sans cela se fussent trouvez beaux. Ainsi connoissant que mon fourneau estoit assez chaut, je le laissai refroidir jusques au lendemain ; lors je fus si marri que je ne le sçaurois dire, et non sans cause : car ma fournée me coûtoit plus de six vingts écus. J'avois emprunté le bois et les estoffes, et si avois emprunté partie de ma nourriture en faisant ladite besogne. J'avois tenu en esperance mes crediteurs qu'ils seroient payez de l'argent qui proviendroit de pieces de ladite fournée, qui fut cause que plusieurs accoururent dès le matin quand je commençois à desenfourner. Dont par ce moyen furent redoublées mes tristesses ; d'autant qu'en tirant ladite besogne je ne recevois que honte et confusion. Car toutes mes piéces estoyent semées de petits morceaux de cailloux, qui estoyent si bien attachez autour desdis vaissaux, et liez avec l'esmail, que quand on passoit les mains par dessus, lesdits cailloux coupoyent comme rasoirs ; et combien que la besogne fust par ce moyen perdue, toutesfois aucuns en vouloient acheter à vil pris ; mais parce que ce eust esté un décriement et rabaissement de mon honneur, je mis en piéces entiérement le total de ladite fournée et me couchoy de malancolie, non sans cause, car je n'avois plus de moyen de subvenir en ma famille : je n'avois en ma maison que reproches : au lieu de me consoler l'on me donnoit des ma-

lédictions ; mes voisins qui avoient entendu cette affaire disoyent que je n'estois qu'un fol, et que j'eusse eu plus de huit francs de la besogne que j'avois rompues, et estoyent toutes ces nouvelles jointes avec mes douleurs.

« Quand j'eus demeuré quelque temps au lit, et que j'eus considéré en moy mesme qu'un homme qui seroit tombé en un fossé, son devoir seroit de tascher de se relever, en cas pareil je me mis à faire quelques peintures, et par plusieurs moyens je prins peine de recouvrer un peu d'argent ; puis je disois en moy-mesme que toutes mes pertes et hazards estoyent passez, et qu'il n'y avoit rien plus qui me peust empescher que je ne fisse de bonnes pièces ; et me prins (comme au paravant) à travailler au dit art. Mais en cuisant une autre fournée il survint un accident auquel je ne me doutois pas ; car la vehemence de la flambe du feu avoit porté quantité de cendres contre mes pieces, de sorte que par tous les endroits où ladite cendre avait touché, mes vaisseaux estoyent rudes et mal polis, à cause que l'esmail estant liquifié s'estoit joint avec lesdites cendres ; nonobstant toutes ces pertes je demeuray en espérance de me remonter par le moyen dudit art : car je fis faire grand nombre de lanternes de terre à certains potiers pour enfermer mes vaisseaux quand je les mettais au four : afin que par le moyen desdites lanternes mes vaisseaux fussent garantis de la cendre. L'intention se trouva bonne et m'a servi jusque au jourd'huy : Mais ayant obvié au hazard de la cendre, il me survint d'autres fautes et accidents tels, que quand j'avois fait une fournée, elle se trouvoit trop cuitte, et aucune fois trop peu, et tout perdu par ce moyen. J'estois si nouveau que je ne pouvois discerner du trop ou du trop peu, aucune fois ma besogne estoit cuitte sur le devant et point cuitte à la partie de derrière ; l'autre après que je voulais obvier à tel accident, je faisois brusler le derrière et le devant n'estoit point cuit : aucune fois il estoit cuit à dextre et bruslé à senestre ; aucune fois mes esmaux estoyent mis trop clairs, et autrefois trop espais : qui me causoit de grandes pertes ; aucune fois que j'avois dedans le four diverses couleurs d'esmaux, les uns estoyent brulez premier que les autres fussent fondus. Bref j'ay ainsi hastelé l'espace de quinze ou seize ans ; quand j'avois appris à me donner garde d'un danger, il m'en survenoit un autre, lequel je n'eusse jamais pensé. Durant ce temps, je fis plusieurs fourneaux, lesquels m'engendroient de grandes pertes auparavant que j'eusse connaissance du moyen pour les eschauffer également ; enfin je trouvay moyen de faire quelques vaisseaux de divers esmaux entremeslez en manière de jaspe ; cela m'a nourri quelques ans ; mais en me nourrissant de ces choses je cherchois toujours à passer plus outre avecques frais et mises, comme tu sçais que je fais encores à présent. Quand j'eus inventé le moyen de faire des pièces rustiques, je fus en plus grande peine et en plus d'ennuy qu'auparavant. Car ayant fait un certain nombre de bassins rustiques et les ayant fait cuire, mes esmaux se trouvoyent les uns bons et bien fonduz, les autres mal fondus, austres estoient bruslez, à cause qu'ils estoient composez de diverses matières qui estoient fusibles à divers degrez ; le vert des lezards estoit bruslé premier que la couleur des serpents fut fonduë, aussi la couleur des serpens, escrevisses, tortues et cancres, estoit fondue au paravant que le blanc eut reçeu aucune beauté. Toutes ces fautes m'ont causé un tel labeur et tristesse d'esprit, qu'auparavant que j'aye eu rendu mes esmaux fusibles à un mesme degré de feu, j'ay cuidé enter jusques à la porte du sépulchre ; aussi en me travaillant à tels affaires je me suis trouvé l'espace de dix ans si fort escoulé en ma personne, qu'il n'y avoit aucune forme ny apparence de bosse au bras ny aux jambes ; ainsi estoyent mesdites jambes toutes d'une venue : de sorte que les liens de quoy j'attachois mes bas de chausses estoyent, soudain que je cheminois, sur les talons avec le résidu de mes chausses. Je m'allais souvent pourmener dans la prairie de Xaintes, en considérant mes miseres et ennuys : Et sur toutes choses de ce qu'en ma maison mesme je ne pouvois avoir

nulle patience, n'y faire rien qui fut trouvé bon. J'estois mépriſé, et mocqué de tous ; toutesfois je faisais tousjours quelques vaisseaux de couleurs diverses, qui me nourrissoient tellement quellement : Mais en ce faisant, la diversité des terres desquelles je cuidois m'avancer, me porta plus de dommage en peu de temps que tous les accidents du paravant. Car ayant fait plusieurs vaisseaux de diverses terres, les unes estoyent bruslées devant que les autres fussent cuittes : aucunes recevoyent l'esmail et se trouvoyent fort aptes pour cest affaire : les autres me decevoyent en toutes mes entrepriſes; Or parce que mes esmaux ne venoyent bien en une mesme chose, j'estois deceu par plusieurs fois ; dont je recevois tousjours ennuis et tristesse. Toutesfois l'espérance que j'avois, me faisoit proceder en mon affaire si virilement que plusieurs fois pour entretenir les personnes qui me venoyent voir je faisois mes efforts de rire, combien que interieurement je fusse bien triste.

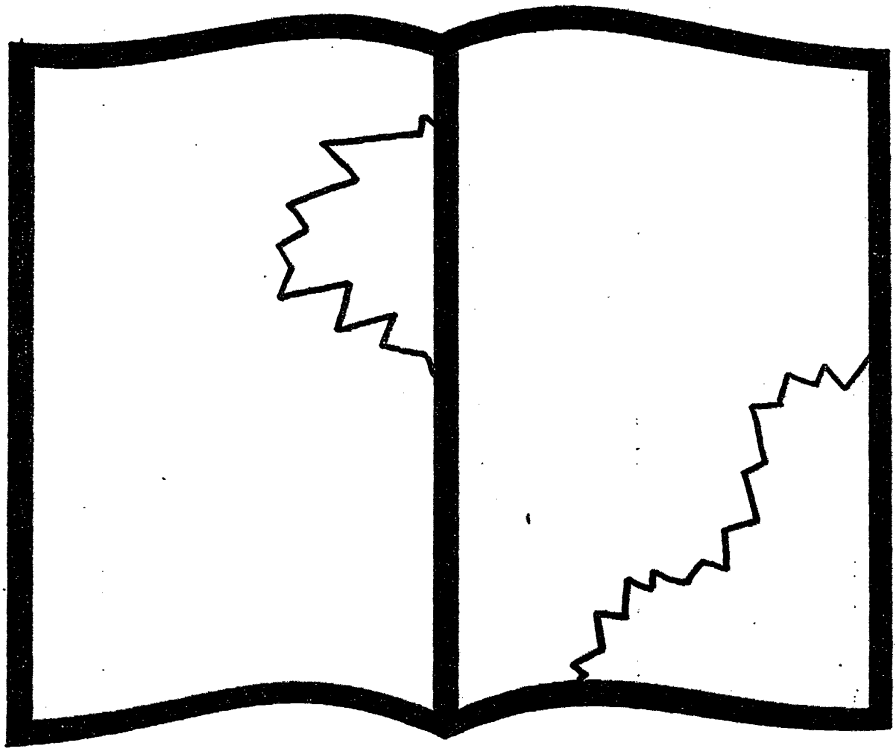
« Je poursuysiz mon affaire de telle sorte que je recevois beaucoup d'argent d'une partie de ma besogne, qui se trovoit bien : mais il me survint une autre affliction conquatenée avec les susdites, qui est que la chaleur, la gelée, les vents, pluyes et gouttieres, me gastoyent la plus grande part de mon œuvre, au paravant qu'elle fut cuitte ; tellement qu'il me fallut emprunter charpenterie, lattes, tuiles et cloux, pour m'accomoder. Or bien souvent n'ayant point dequoy bastir, j'estois contraint m'accomoder de liarres (lierres) et autres verdures. Or ainsi que ma puissance s'augmentoit, je défaisois ce que j'avois fait, et je battissois un peu mieux, qui faisoit qu'aucuns artisans, comme chaussetiers, cordonniers, sergens et notaires, un tas de vieilles, tous ceux cy sans avoir esgard que mon art ne se pouvoit exercer sans grand logis, disoyent que je ne faisois que faire et desfaire, et ne blasmoyent de ce qui les devoit inciter à pitié, attendu que j'estois contraint d'employer les choses nécessaires à ma nourriture, pour eriger les commoditez requises à mon art. Et qui pies est, le motif desdites mocqueries et persecutions sortoit de ceux de ma maison, lesquels estoyent si esloignez de raison, *qu'ils vouloyent que je fisse la besongne sans outils*, chose plus que déraisonnable. Or d'autant plus que la chose estoit déraisonnable, de tantplus l'affliction m'estoit extrême. J'ay esté plusieurs années que n'ayant rien de quoy faire couvrir mes fourneaux, j'estois toutes les nuits à la mercy des pluyes et vents, sans avoir aucun secours, aide ny consolation sinon des chatshuants qui chantoyent d'un costé et les chiens qui hurloyent de l'autre ; parfois il se levoit des vents et tempestes qui souffloyent de telle sorte le dessus et le dessous de mes fourneaux, que j'estois contraint quitter le tout, avec perte de mon labeur ; et me suis trouvé plusieurs fois qu'ayant tout quitté, n'ayant rien de sec sur moy, à cause des pluyes qui estoyent tombées, je m'en allois coucher à la minuit ou au point du jour, accoustré de telle sorte comme un homme que l'on auroit trainé par tous les bourbiers de la ville ; et en m'en allant ainsi retirer, j'allois bricollant sans chandelle et tombant d'un costé et d'autre, comme un homme qui seroit yvre de vin, rempli de grandes tristesses ; d'autant qu'après avoir longuement travaillé je voyois mon labeur perdu. Or en me retirant ainsi souillé et trempé, je trouvois en ma chambre une seconde persecution *pire que la première, qui me fait à présent esmerveiller* que je ne suis consumé de tristesse. »

DEUXIÈME PARTIE

HISTOIRE

DE LA

CHIMIE ORGANIQUE



quatre-vingts ans, précisément à la même époque que les éléments des matières minérales. C'est vers 1780 que cette première assise de l'édifice a été posée. La nature simple du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène, et la conservation absolue de leur poids à travers la suite infinie des métamorphoses, étant établies pour la première fois, on reconnut aussitôt que toute matière organique renferme ces trois éléments. Peu d'années après Berthollet constata l'existence générale de l'azote dans les matières animales.

« Ainsi fut démontré ce résultat surprenant : que tous les êtres vivants, végétaux et animaux, sont essentiellement formés par les quatre mêmes corps élémentaires : carbone, hydrogène, oxygène et azote ; en d'autres termes, et pour prendre une formule plus saisissante, les êtres vivants sont constitués par du charbon uni avec trois gaz, qui sont les éléments de l'eau et les éléments de l'air.

« Cette première découverte fut suivie, comme de raison, par celle des méthodes d'analyse, destinées à reconnaître la proportion des éléments organiques ».

Mais que doit-on entendre exactement aujourd'hui par *chimie organique* ?

« La chimie organique, répond M. Berthelot, a pour objet l'étude chimique des matières contenues dans les êtres vivants. Elle étudie les méthodes par lesquelles on isole ces matières : elle détermine leurs éléments, leurs caractères propres et les transformations qu'elles éprouvent par l'action de la chaleur, de l'air, de l'eau, des divers corps, tant simples que composés. Enfin, la chimie organique, et c'est là une de ses plus belles attributions, nous apprend à former, de toutes pièces, les matières organiques au moyen des éléments ou corps simples qui les constituent. »

Il semblait, jusqu'à ces derniers temps, qu'une barrière infranchissable fût dressée entre la chimie minérale et la chimie organique. Pendant longemps, en effet, on a cru que les êtres organisés étaient affranchis des lois qui régissent les corps bruts, et que les métamorphoses de leur matière constitutive obéissaient à des forces spéciales et opposées à celles de la matière minérale. Mais les résultats de l'analyse chimique ne tardèrent pas à renverser cette supposition, et à montrer que les animaux, ainsi que les végétaux, étaient formés par les mêmes corps élémentaires que la matière inorganique.

Cependant, en se basant sur l'impuissance de la synthèse en chimie organique, la plupart des chimistes admirent jusqu'à notre époque la diversité fondamentale des forces qui régissent la transformation de la matière dans la nature minérale et dans la nature vivante. On expliquait la non-réussite de la synthèse organique par l'intervention d'une force hypothétique dite *force vitale*, seule apte, paraissait-il, à composer les substances organiques.

Cette opinion persista encore quelque temps, malgré la synthèse de deux ou trois substances, qui furent regardées, par ce fait même, comme placées sur la limite extrême entre la composition organique et la composition inorganique. Mais les admirables travaux de M. Berthelot sur les synthèses en chimie organique ne permirent bientôt plus de douter de l'identité des lois qui gouvernent la matière minérale et la matière organique. En effet, nous pouvons aujourd'hui produire, par des procédés comparables à ceux de la chimie minérale, des corps

identiques aux produits naturels qui se forment dans la vie des animaux et des végétaux. La chimie organique ne doit donc plus être considérée que comme une partie spéciale de la chimie générale.

Cependant, il est indispensable de bien préciser notre pensée. Quand nous disons que nous pouvons reproduire les substances chimiques dont l'assemblage constitue les êtres organisés, nous ne prétendons pas former les organes dont ces êtres sont constitués. Ce dernier problème n'est pas du ressort de la chimie; il relève directement de la physiologie. Jamais un chimiste n'essayera de former dans son laboratoire une feuille, un fruit, un muscle, etc..; mais il cherchera à reproduire, et le plus souvent le succès couronnera ses efforts, les substances chimiques qui constituent ces divers organes.

La chimie minérale commence par étudier les corps simples, et s'élève ensuite graduellement aux composés binaires, ternaires, etc., qui résultent de la combinaison de ces corps simples pris deux à deux, trois à trois, etc., autrement dit, elle procède toujours du simple au composé. Jusque vers 1860, époque à laquelle M. Berthelot publia son *Traité de chimie organique fondée sur la synthèse*, on suivait dans l'exposition de la chimie organique une marche tout opposée. On partait, en effet, des corps les plus complexes parmi ceux qu'on rencontre dans les êtres vivants; puis, on descendait, par une analyse successive, jusqu'aux composés binaires et jusqu'aux éléments. Aujourd'hui on peut présenter l'ensemble de la science avec toute rigueur, en marchant du simple au composé, du connu à l'inconnu, et sans s'appuyer sur d'autres idées que celles qui résultent de l'étude purement physique et chimique des substances minérales.

L'analyse des corps organiques, comme nous l'avons vu plus haut, a démontré qu'ils étaient composés de carbone, d'hydrogène et d'oxygène, auquel vient souvent s'ajouter l'azote, et aussi quelquefois, mais plus rarement, de petites quantités de soufre, de phosphore, de chlore, d'iode, de fer, etc. Ainsi, tandis qu'un corps simple peut former à lui seul une substance minérale, il en faut toujours au moins deux, plus fréquemment trois ou quatre, pour produire une substance organique. Qu'on analyse les composés plus spécialement propre aux végétaux, et on trouvera qu'ils renferment du carbone et de l'hydrogène, ou du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène: de même que les composés propres aux animaux contiennent, dans le plus grand nombre de cas, quatre éléments, qui sont: le carbone, l'hydrogène, l'oxygène et l'azote. Nous voyons, dans tous ces composés, le carbone entrer comme partie constituante; aussi définit-on souvent la chimie organique: l'étude des combinaisons du carbone avec l'hydrogène, l'oxygène et l'azote, séparés ou réunis.

De l'analyse en chimie organique.

Si nous prenons une roche bien connue, le granite, et que nous essayons, par des moyens purement mécaniques, à séparer les éléments qui la composent, nous arriverons plus ou moins facilement à reconnaître qu'elle est formée par le mélange de trois substances différentes, qui sont: une matière cristalline blanche et opaque, qu'on nomme *feldspath*; de paillettes brillantes et feuilletées, le *mica*; et enfin de grosses aiguilles hexagonales transparentes, le *quartz*. La

méthode par laquelle nous avons séparé les éléments constituants du granite, sans leur faire subir aucune altération chimique, se nomme l'*analyse immédiate*.

Mais poussons plus loin nos investigations sur la constitution de cette roche, et cherchons quelle est la constitution du feldspath, ainsi que celle du mica et du quartz. Nous trouverons, par les méthodes analytiques ordinaires, que le feldspath est composé de silice, de potasse et d'alumine ; que le mica résulte de la combinaison de la silice avec l'alumine, et que le quartz n'est que de la silice cristallisée. Mais la silice est formée de silicium et d'oxygène ; la potasse, de potassium et d'oxygène ; l'alumine, d'aluminium et d'oxygène. Par conséquent, le granite contient du potassium, de l'aluminium, du silicium et de l'oxygène. Nous avons donc ainsi séparé les uns des autres les éléments simples qui constituent cette roche, c'est-à-dire que nous avons poussé l'analyse du granite jusqu'à la dernière limite qui nous est permis d'atteindre dans l'état présent de nos connaissances chimiques : nous dirons, dans ce cas, que nous en avons fait l'*analyse élémentaire*.

Appliquons ces deux modes distincts d'opérer à une substance organique, et voyons ce qu'ils nous apprendront sur sa nature. Prenons un citron, par exemple ; exprimons d'abord ce fruit au moyen d'une presse, et nous obtiendrons deux parties : l'une liquide, acide et sucrée ; l'autre solide, constituée par l'enveloppe. Etudions-les chacune à part. En analysant la partie liquide, sans toutefois lui faire éprouver d'altération chimique, nous y trouverons un certain nombre de principes immédiats, tels que : l'acide citrique, le sucre de raisin et le sucre de canne, une substance analogue à l'albumine, des sels, de l'eau, etc.

L'enveloppe, soumise à une opération semblable, nous donnera une huile volatile essentielle, un principe jaune auquel le citron doit sa couleur, une matière ligneuse, etc. Chacun de ces principes, dont l'assemblage, constitue le fruit primitif, est doué de propriétés constantes et définies, et l'on ne pourrait le séparer en plusieurs substances nouvelles sans en faire disparaître toutes les propriétés. Nous venons ainsi d'atteindre le premier terme de l'analyse : nous avons fait l'*analyse immédiate* du citron.

Analysons, maintenant, chacun des principes que nous avons isolés par l'opération précédente, et nous verrons que l'essence de citron renferme deux éléments : le carbone et hydrogène ; que les sucres et l'acide citrique en contiennent trois : le carbone, l'hydrogène et l'oxygène ; enfin, que la matière albumineuse est formée de quatre éléments : le carbone, l'hydrogène, l'oxygène et l'azote. Ainsi, en définitive, ce fruit est composé des quatre éléments suivants : carbone, hydrogène, oxygène et azote. En le décomposant de cette manière, nous avons fait une *analyse élémentaire*.

Jusqu'aux travaux de Lavoisier, les chimistes se bornèrent à extraire et à purifier les différents produits immédiats des plantes, à déterminer leurs dissolvants relatifs, à chercher les moyens de les séparer les uns des autres, et à les caractériser. « Concentrée pendant plus d'un siècle dans les laboratoires de pharmacie ou dans les ateliers des arts, cette partie de la chimie ne s'occupait que de la préparation des médicaments, et de la production des diverses matières utiles aux hommes pour leurs différents besoins. Si l'on avait cherché à cette

époque des idées philosophiques sur la nature des végétaux, dans les analyses qu'en faisaient les chimistes, on n'aurait trouvé qu'erreurs ou hypothèses ; et si l'on avait ôté des ouvrages de chimie ce qui était relatif à la pharmacologie ou aux manufactures, il n'y serait rien resté pour la philosophie chimique. » (Fourcroy).

Après les moyens simples, et le plus souvent mécaniques, d'extraction des principaux matériaux des végétaux employés par les premiers chimistes dans le but de préparer des médicaments, on employa ensuite,pour rechercher la nature de ces matériaux, l'action violente du feu, la distillation à la cornue. Cette dernière méthode fut employée depuis la fin du XVIIe siècle jusque vers le milieu du XVIIIe siècle, « L'Académie des sciences de Paris crut même qu'un des travaux les plus importants et les plus pressants auxquels elle devait se livrer, était cette analyse des plantes par le feu; et près de trente années de suite furent employées à l'exécution de cette entreprise, consignée et décrite avec beaucoup de soin dans trois gros volumes in-folio manuscrits, conservés dans la bibliothèque de l'Institut, fruit des veilles des Roulduc, des Dodart, des Geoffroy, des Bourdelin, etc. » (Fourcroy).

Mais on finit par s'apercevoir que cette méthode d'analyse était trompeuse, et un véritable découragement s'empara des chimistes pendant quelque temps ; enfin ils adoptèrent une autre marche, celle des réactifs, et traitèrent les substances à analyser par l'eau froide, par l'eau chaude et par l'alcool. C'était un immense progrès.

« Les premières tentatives pour opérer l'analyse des substances organiques, dit M. Berthelot, conduisirent à des résultats si étranges, que le problème, abordé avec quelque suite à la fin du XVIIe et au commencement du XVIIIe siècle, parut tout d'abord plus loin que jamais d'une solution véritable.

« On avait tenté d'appliquer d'une manière générale à l'analyse des végétaux et des animaux la méthode de distillation.

« En procédant par cette voie, à la suite de travaux et d'analyse poursuivis avec soin pendant bien des années, on reconnut, non sans surprises, que toutes les substances végétales, soumises à la distillation, fournissent les mêmes produits généraux : de l'eau, de l'huile, du phlegme, de la terre (charbon), etc. ; les substances animales donnent naissance aux mêmes produits, et, de plus, à l'alcali volatil. Cette identité des produits généraux fournis par l'analyse d'êtres si divers frappa d'étonnement l'esprit des chimistes. Le froment et la ciguë, par exemple, l'aliment et le poison, donnent naissance aux mêmes produits généraux, et ces produits n'ont pour ainsi dire rien de commun avec les substances qui les ont fournis. En présence de résultats aussi éloignés du point de départ, il fallut bien se résigner à reconnaître que les moyens d'analyse mis en œuvre avaient dénaturé les matières naturelles. Les corps obtenus dans cette analyse étaient évidemment des substances de nouvelle formation ; et il demeura prouvé que la distillation ne sépare point en général les principes végétaux dans leur état premier ; mais le plus souvent elle les détruit et les décompose.

« Toutefois ces premières et pénibles études n'ont point été complètement perdues. Si elles n'ont jeté presque aucun jour sur l'analyse immédiate des végé-

taux et des animaux, elles ont cependant concouru à établir certaines idées générales, qui sont demeurées acquises à la science. Par ces études, en effet, on a reconnu que les végétaux et les animaux, ainsi que les produits qui en tirent leur origine, sont les seules substances capables de fournir à la distillation de l'huile et des produits empyreumatiques ; ce caractère les distingue entièrement des substances minérales, qui n'en produisent jamais. C'est le point de départ de la distinction qui demeura dès lors établie entre la chimie minérale et la chimie organique.

« En même temps on fut mis sur la voie qui a conduit à découvrir les véritables éléments des substances végétales et ceux des substances animales. En effet, il était prouvé que les végétaux sont formés tous en général des mêmes éléments, puisqu'ils fournissent les mêmes produits de décomposition : l'eau, l'huile, la terre charbonneuse, etc. Une conclusion toute pareille s'appliqua aux animaux. Il y a plus : les éléments contenus dans les animaux devaient être, jusqu'à un certain point, communs entre les animaux et les végétaux.

« Car ces animaux fournissent les mêmes produits de distillation que les végétaux, et de plus ils donnent naissance à un principe particulier, l'alcali volatil, lequel doit répondre à quelque élément propre. Ce dernier caractérise en général les substances animales et les distingue des substances végétales. Un pas encore, la nature composée de l'eau, des huiles pyrogénées et de l'alcali volatil étant connue, ainsi que la nature simple du carbone, de l'hydrogène, de l'oxygène et de l'azote, il devint facile de conclure que ces quatre substances sont les éléments fondamentaux de tout être vivant. C'est là un résultat tout à fait capital : il suffirait seul pour établir que les premières études analytiques, quelle que soit d'ailleurs leur grossièreté et leur imperfection inévitables, n'ont point été inutiles. Mais c'est par les travaux de la chimie pneumatique que l'interprétation de ces premières études a pris une clarté subite.

« La découverte des gaz, celle de la théorie véritable de la combustion, la démonstration de l'invariabilité du poids des corps dans leurs combinaisons, celles de la permanence des corps simples ou éléments véritables à travers la série indéfinie des métamorphoses, en un mot, l'ensemble des découvertes de Lavoisier et de ses contemporains, voilà les travaux qui ont établi la science sur les bases actuelles. Ils ont donné à la chimie organique, aussi bien qu'à la chimie minérale, son fondement analytique définitif. En chimie organique, il fut démontré que les végétaux sont formés principalement de carbone, d'hydrogène et d'oxygène, et que les animaux renferment les mêmes éléments, et de plus de l'azote. Cette simplicité dans la composition élémentaire des êtres vivants est d'autant plus frappant que les mêmes éléments font partie des substances minérales ».

Ainsi jusqu'aux découvertes capitales de Lavoisier on ne fit, et on ne pouvait faire, qu'une analyse immédiate plus ou moins grossière, plus ou moins exacte des substances organiques : l'analyse élémentaire ne put prendre naissance qu'après les travaux immortels de cet illustre chimiste.

Fourcroy rapporte à huit méthodes générales les divers moyens employés pour connaître la nature des substances organiques, savoir :

1° L'analyse mécanique naturelle ;
2° L'analyse mécanique artificielle ;
3° L'analyse par distillation ;
4° L'analyse par la combustion ;
5° L'analyse par l'eau ;
6° L'analyse par les acides et les alcalis ;
7° L'analyse par l'alcool et les huiles ;
8° L'analyse par fermentation,

L'*analyse mécanique naturelle* consistait à recueillir et à examiner les produits qui s'écoulent spontanément de certains végétaux (résines, gommes, etc.). Souvent aussi on agrandissait les ouvertures naturelles ou on faisait des ouvertures artificielles afin d'augmenter la sécrétion.

Par *analyse mécanique artificielle*, on entendait l'extraction des diverses matières végétales qu'on obtenait en brisant les cellules ou les vaisseaux des végétaux à l'aide d'instruments, tels que mortiers, râpes, moulins, presses, etc.

Ces deux méthodes avaient l'avantage de ne pas changer la nature et de ne pas altérer les matériaux recueillis ; elle les fournissaient tels qu'ils sont dans les végétaux.

L'*analyse par distillation* se faisait en distillant les végétaux d'abord à un feu doux et au bain-marie pour en extraire l'eau de végétation, puis dans l'eau bouillante pour en obtenir l'huile volatile. On les mettait alors dans des cornues de grès ou de fer, auxquelles on adaptait un récipient dans lequel se condensait le phlegme, les huiles, etc. ; il restait dans la cornue un charbon plus ou moins dense. Cette méthode ne donnait que des résultats faux, car elle fournissait des matières qui avaient pris naissance sous l'action même du feu, qui n'existent pas réellement dans le végétal.

Lorsqu'on voulait étudier le charbon ou les cendres fournis par une substance organique, on employait l'*analyse par combustion*.

Cette combustion se faisait ou dans des capsules en fonte, dans lesquelles on avait soin de modérer l'action du feu en l'étouffant, ce qui fournissait du charbon ou des cendres non complètement brûlées, ou on la pratiquait dans un fourneau sur une grille de terre ou de fer forgé.

L'*analyse par l'eau* consistait à traiter par ce liquide les substances à étudier pour en séparer toute la partie soluble. On opérait de cinq manières différentes : Ou bien on laissait tremper ces matières dans l'eau froide (*macération ou infusion à froid*), ou bien, après les avoir divisées ou pulvérisées, on les mettait en contact avec une grande quantité d'eau et on les remuait plus ou moins longtemps à l'aide d'agitateurs. Dans le troisième procédé on jetait sur les substances de l'eau chaude ou bouillante qu'on y laissait refroidir (*infusion*). Un quatrième consistait à faire chauffer doucement et lentement de l'eau sur ces corps (*digestion*). Enfin la cinquième méthode ou *décoction* était une opération par laquelle on faisait bouillir de l'eau sur la substance.

L'*analyse par les acides et les alcalis* consistait à traiter les substances à étudier par les différents acides et les différents alcalis. Les principes immédiats étaient en général profondément altérés.

En mettant la substance à analyser successivement en contact avec de l'alcool, de l'éther ou des huiles, on parvenait à séparer et même à doser les différentes substances solubles dans ces divers liquides.

« Enfin le huitième et dernier genre d'analyse est l'*analyse par la fermentation*; c'est celle qu'emploie la nature pour décomposer peu à peu les corps organiques, lorsque privés de la vie ils n'entrent plus dans la classe des êtres qui sont utiles à ses vues, ils ne tiennent plus leur rang dans l'ordre de son économie. Les chimistes l'ont tiré, ce moyen d'analyse, du sein même de la nature, et ils n'ont autre chose à faire pour l'employer à leur but, que d'entourer en quelque sorte les matières végétales des circonstances ou des conditions qui font naître la fermentation. C'est par le jeu des attractions multipliées entre les divers principes primitifs des plantes, que se produit le mouvement de fermentation; l'équilibre de leurs composition est rompu; leur arrangement, leur disposition intime changent plus ou moins promptement, et il naît de là de nouveaux produits dont les propriétés, examinées avec soin, servent aux chimistes à deviner ce qu'étaient les matières avant leur dégénérescence: c'est, comme tout autre changement chimique, une équation dont quelques parties n'ont fait que changer de place et passer d'un membre dans un autre, et qui donne quand on suit bien sa marche, une solution plus ou moins satisfaisante du problème qu'on a cherché à résoudre. » (Fourcroy).

Cette dernière méthode d'analyse, qui est le premier pas dans la voie de l'analyse élémentaire, a été introduite dans la science par Lavoisier; il l'expose dans son *Traité élémentaire de chimie* avec une clarté admirable. « Tout le monde, dit-il, sait comment se font le vin, le cidre, l'hydromel, et en général toutes les boissons fermentées et spiritueuses. On exprime le jus des raisins et des pommes, on étend d'eau ce dernier : on met la liqueur dans de grandes cuves, et on la tient dans un lieu où la température soit au moins de 10 degrés du thermomètre de Réaumur. Bientôt il s'y excite un mouvement rapide de fermentation, des bulles d'air nombreuses viennent crever à la surface, et, quand la fermentation est à son plus haut période, la quantité de ces bulles est si grande, la quantité de gaz qui se dégage est si considérable, qu'on croirait que la liqueur est sur un brasier ardent qui y excite une violente ébullition. Le gaz qui se dégage est de l'acide carbonique, et, quand on le recueille avec soin, il est parfaitement pur et exempt du mélange de toute autre espèce d'air ou de gaz.

« Le suc de raisins, de doux et de sucré qu'il était, se change, dans cette opération, en une liqueur vineuse, qui, lorsque la fermentation est complète, ne contient plus de sucre, et dont on peut retirer par distillation une liqueur inflammable, qui est connue dans le commerce et dans les arts sous le nom d'*esprit-de-vin*.

« Cette opération est une des plus frappantes et des plus extraordinaires de toutes celles que la chimie nous présente, et nous avons à examiner d'où vient le gaz acide carbonique qui se dégage, d'où vient l'esprit inflammable qui se forme, et comment un corps doux, un oxyde végétal, peut se transformer ainsi en deux substances si différentes, dont l'une est combustible, l'autre éminemment incombustible. On voit que, pour arriver à la solution de ces deux ques-

tions, il fallait d'abord bien connaître l'analyse et la nature du corps susceptible de fermenter, et les produits de la fermentation; car rien ne se créé, ni dans les opérations de l'art, ni dans celles de la nature, et l'on peut poser en principe que, dans toute opération, il y a une égale quantité de matières avant et après l'opération; que la qualité et la quantité des principes est la même, et qu'il n'y a que des changements, des modifications.

« C'est sur ce principe qu'est fondé tout l'art de faire des expériences en chimie: on est obligé de supposer dans toutes une véritable égalité ou équation entre les principes du corps qu'on examine et ceux qu'on en retire par analyse. Ainsi, puisque du moût de raisin donne du gaz acide carbonique et de l'alcool, je puis dire que le *moût de raisin = acide carbonique + alcool*. Il résulte de là qu'on peut parvenir de deux manières à éclaircir ce qui se passe dans la fermentation vineuse: la première en déterminant bien la nature et les principes du corps fermentescible; la seconde, en observant bien les produits qui en résultent par la fermentation, et il est évident que les connaissances que l'on peut acquérir sur l'un conduisent à des conséquences certaines sur la nature des autres, et réciproquement. »

Après différentes expériences, Lavoisier arriva à établir l'équation suivante : 3 onces 7 gros d'eau + 2 livres 8 onces de sucre = 1 livre 7 onces 5 gros 18 grains d'esprit de vin + 1 livre d'acide carbonique.

« Dans cette équation, dit-il, il n'y a que le sucre dont les parties constituantes me soient inconnues. Je connais celles de l'eau, et j'ai fait voir que cette substance, regardée comme élémentaire, était formée de la réunion de 85 parties d'oxygène et de 15 parties d'hydrogène. Je connais également l'esprit-de-vin, et je sais, d'après les expériences que j'ai publiées, qu'il est composé d'eau, d'hydrogène et de carbone. Enfin je connais les parties constituantes de l'acide carbonique : j'ai fait voir que 100 parties de cet acide sont composées de 72 d'oxygène et de 28 de carbone. Rien n'était donc plus facile que de substituer toutes ces valeurs dans l'équation établie, et d'en déduire par le calcul celles des parties constituantes du sucre, les seules qui me fussent inconnues. Ce calcul étant extrêmement simple, il me suffira de dire qu'au dernier résultat j'ai eu, pour les parties constituantes, de 2 livres 8 onces de sucre :

	Onces.	Gros.	Grains.
Hydrogène. . .	3	4	49
Oxygène . . .	8	»	54
Carbone . . .	12	2	41

Aucun des procédés d'analyse des matières organiques connus jusqu'alors n'était comparable pour l'exactitude à celui que Lavoisier exposa dans son *Mémoire sur la fermentation vineuse*, et que nous venons de rapporter. En outre, il posa le premier les véritables principes de l'analyse élémentaire, et son procédé, sauf quelques modifications, est celui qui sert encore de base aujourd'hui à l'analyse organique. Sa méthode consistait à recueillir et apprécier, au poids et au volume, les quantités d'acide carbonique et d'eau résultant d'une combustion. Comme exemple de la méthode suivie par Lavoisier pour l'analyse

d'une substance organique, nous allons citer textuellement celle qui a rapport aux huiles.

« Les huiles, dit-il, résultent de la combinaison au moins de deux principes, le carbone et l'hydrogène ; il reste, en conséquence, après qu'on les a brûlées dans l'air commun, de l'eau, du gaz acide carbonique et du gaz azote. L'appareil qu'on emploie pour ce genre d'expériences doit avoir pour objet de séparer et de recueillir ces trois espèces de produits.

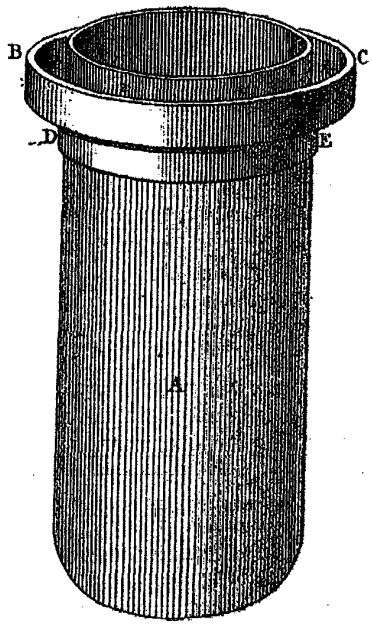


Fig 74. Bocal à brûler les huiles de l'appareil de Lavoisier.

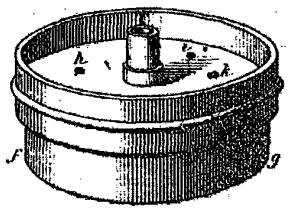


Fig. 75. Couvercle du bocal.

« Je me sers pour brûler les huiles d'un grand bocal A (fig. 74) et de son couvercle (fig. 75). Ce bocal est garni d'une virole de fer BCDE, qui s'applique exactement sur le bocal en DE, et qui y est solidement mastiquée. Cette virole prend un plus grand diamètre en BC, et laisse entre elle et les parois du bocal un intervalle ou rigole *xxxx*, qu'on remplit de mercure. Le couvercle a, de son côté, en *fg*, une virole de fer qui s'ajuste dans la rigole *xxxx* du bocal, et qui plonge dans le mercure. Le bocal A peut, par ce moyen, se fermer en un instant hermétiquement et sans lut; et, comme la rigole peut contenir une hauteur de mercure de 2 pouces, on voit qu'on peut faire éprouver à l'air contenu dans le bocal une pression de plus de 2 pieds d'eau, sans risquer qu'elle surmonte la résistance du mercure.

« Le couvercle est percé de quatre trous destinés au passage d'un égal nombre de tuyaux. L'ouverture T est d'abord garnie d'une boîte à cuir, à travers laquelle doit passer la tige représentée fig. 77. Cette tige est destinée à remonter ou à descendre la mèche de la lampe, comme je l'expliquerai ci-après; les trois autres trous *h*, *i*, *k*, sont destinés, savoir : le premier, au passage du tuyau qui doit amener l'huile; le second, au passage du tuyau qui doit amener l'air à la lampe pour entretenir la combustion; le troisième, au passage du tuyau qui doit donner issue à ce même air lorsqu'il a servi à la combustion.

« La lampe destinée à brûler l'huile dans le bocal est représentée séparément fig. 76 ; on y voit le réservoir à huile *a* avec une espèce d'entonnoir par lequel on le remplit; le siphon *bcdefgh*, qui fournit l'huile à la lampe; le tuyau 7, 8, 9, 10, qui amène l'air du gazomètre à la même lampe.

« Le tuyau *bc* est taraudé entièrement dans sa partie inférieure *b*, et se visse dans un écrou contenu dans le couvercle du réservoir *a* ; par ce moyen, en tournant le réservoir, on peut le faire monter ou descendre et amener l'huile à la lampe, au niveau où on le juge à propos.

« Quand on veut remplir le siphon et établir la communication entre l'huile du réservoir *a* et celle de la lampe 11, on ferme d'abord le robinet *c*, on ouvre celui *e*, et on verse l'huile par l'ouverture *f*, qui est au haut du siphon. Dès qu'on voit paraître l'huile dans la lampe 11 à un niveau convenable, c'est-à-dire à trois ou quatre lignes des bords, on ferme le robinet *k* ; on continue à verser de l'huile par l'ouverture *e* pour remplir la branche *bcd*. Quand elle est remplie, on ferme le robinet *f*, et alors les deux branches du siphon étant pleines d'huile sans interruption, la communication du réservoir à la lampe est établie.

« La figure 76 représente la coupe de la lampe grossie pour rendre les détails plus frappants et plus sensibles. On y voit le tuyau *ik*, qui apporte l'huile; *aaaa*, la capacité qu'occupe la mèche ; 9 et 10, le tuyau qui apporte l'air à la lampe : cet air se répand dans la capacité *ddddd*, puis il se distribue par le canal *cccc* et par celui *bbbb*, en dedans et en dehors de la mèche, à la manière des lampes d'Argand, Quinquet et Lange.

« Pour mieux faire connaître l'ensemble de cet appareil, et pour que sa description même rende plus facile l'intelligence de tous les autres du même genre, je l'ai représenté tout entier en perspective planche 77. On y voit le gazomètre P, qui fournit l'air ; l'ajutage 1 et 2 par lequel il sort, et qui est garni d'un robinet 1 ; 2 et 3, un tuyau qui communique de ce premier gazomètre à un second, que l'on emplit pendant que le premier se vide, afin que l'émission de l'air se fasse sans interruption pendant tout le temps que doit durer l'opération ; 4 et 5, un tube de verre garni d'un sel déliquescent en morceaux médiocrement gros, afin que l'air, en se distribuant dans les interstices, y dépose une grande partie de l'eau qu'il tenait en dissolution. Comme on connaît le poids du tube et celui du sel déliquescent qu'il contient, il est toujours facile de connaître la quantité d'eau qu'il a absorbée.

« Du tube 4 et 5, que je nommerai tube déliquescent, l'air est conduit de la lampe 11 par le tube 5, 6, 7, 8, 9, 10. Là il se divise ; une partie vient alimenter la flamme par dehors, l'autre par dedans, à la manière des lampes d'Argand,

Quinquet et Lange. Cet air, dont une partie a ainsi servi à la combustion de

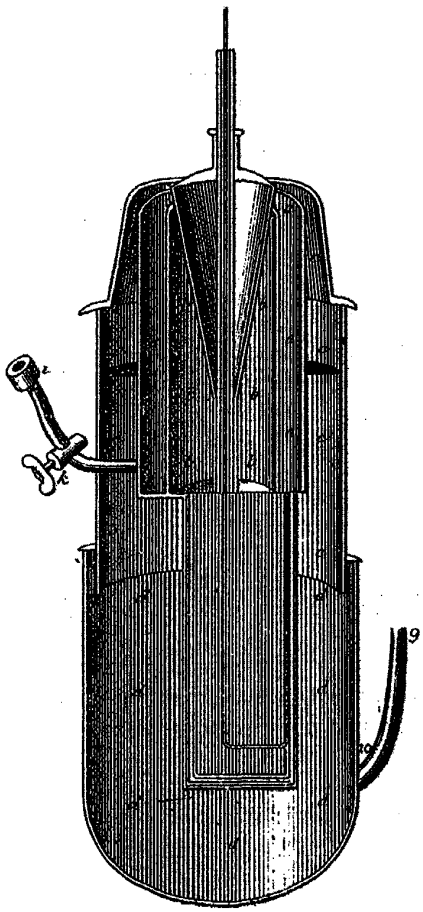


Fig. 76. Coupe de la lampe de l'appareil de Lavoisier

l'huile, forme avec elle, en l'oxygénant, du gaz acide carbonique et de l'eau. Une partie de cette eau se condense sur les parois du bocal A; une autre partie est tenue en dissolution dans l'air par la chaleur de la combustion; mais cet air, qui est poussé par la pression qu'il reçoit du gazomètre, est obligé de passer par le tuyau 12, 13, 14 et 15, d'où il est conduit dans la bouteille 16 et dans le serpentin 17 et 18, où l'eau achève de se condenser à mesure que l'air se refroidit. Enfin, si quelque peu d'eau restait encore en dissolution dans l'air, elle serait absorbée par le sel déliquescent contenu dans le tube 19 et 20.

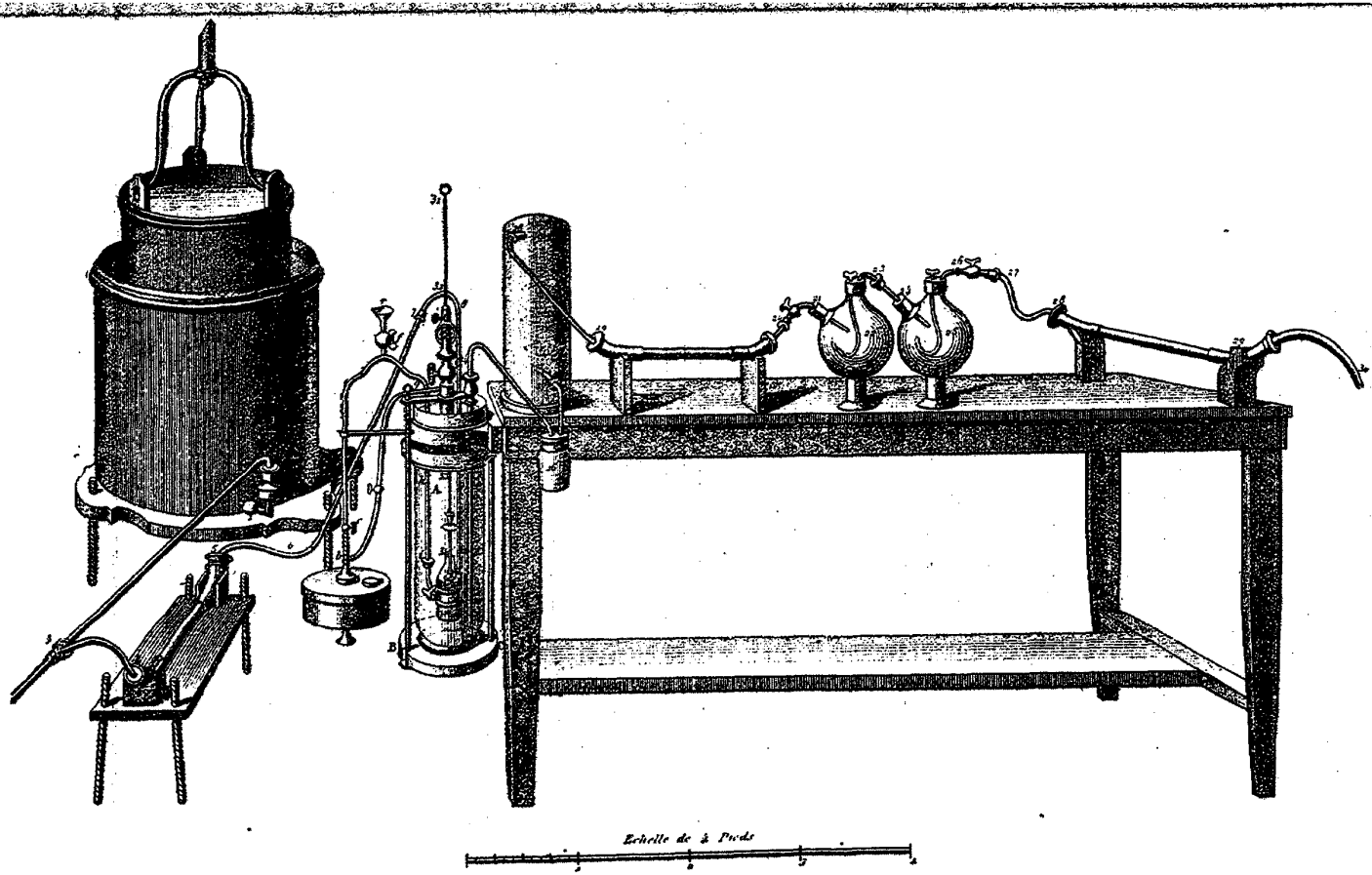


Fig. 77. Appareil de Lavoisier pour l'analyse des huiles.

« Toutes les précautions qu'on vient d'indiquer n'ont d'autre objet que de recueillir l'eau qui s'est formée, et d'en déterminer la quantité : il reste ensuite à évaluer l'acide carbonique et le gaz azote. On y parvient au moyen des bouteilles 22 et 25, qui sont à moitié remplies de potasse en liqueur et dépouillées d'acide carbonique par la chaux: L'air qui a servi à la combustion y est conduit par les tuyaux 20, 21, 23 et 24, et il y dépose le gaz acide carbonique qu'il contient. On n'a représenté dans cette figure, pour la simplifier, que deux bouteilles remplies de potasse en liqueur ; mais il en faut beaucoup davantage, et je ne crois pas qu'on puisse en employer moins de neuf. Il est bon de mettre dans la dernière de l'eau de chaux, qui est le réactif le plus sûr et le plus sensible pour reconnaître l'acide carbonique : si elle ne se trouble pas, on peut être assuré qu'il ne reste pas de gaz acide carbonique dans l'air, du moins en quantité sensible.

« Il ne faut pas croire que l'air qui a servi à la combustion, lorsqu'il a traversé les neuf bouteilles, ne contienne plus que du gaz azote ; il est encore mêlé d'une assez grande quantité de gaz oxygène qui a échappé à la combustion. On fait passer ce mélange à travers un sel déliquescent contenu dans le tube de verre 28 et 29, afin de le dépouiller des portions d'eau qu'il aurait pu dissoudre en traversant les bouteilles de potasse et d'eau de chaux. Enfin on conduit le résidu d'air à un gazomètre par le tuyau 29 et 30 ; on en détermine la quantité ; on en prend des échantillons, qu'on essaye par le sulfure de potasse, afin de savoir la proportion de gaz oxygène et de gaz azote qu'il contient. »

Depuis la publication des œuvres de Lavoisier par Dumas, laquelle renferme beaucoup de mémoires jusqu'alors inédits, les chimistes apprirent avec admiration que Lavoisier avait conçu et commencé à appliquer des méthodes fondées sur les mêmes principes et sur l'emploi des mêmes moyens, à peu près, que ceux d'aujourd'hui.

« Voici, à ce sujet, ce que dit Dumas :

« Lavoisier a fait le premier une véritable analyse organique, en brûlant le charbon, l'alcool ou les huiles dans des quantités d'oxygène ou d'air connues, et recueillant ou appréciant, par les volumes, l'acide carbonique et l'eau résultant de leur combustion.

« Mais ce procédé ne l'avait pas satisfait et il avait cherché à plusieurs époques de sa vie, sollicité par diverses circonstances et en particulier par son désir de contrôler, d'une manière décisive, l'équation de la fermentation alcoolique, à lui donner une forme plus pratique, sans en changer le principe.

« Au premier feuillet du dernier registre de laboratoire que Lavoisier ait laissé, on trouve écrit de sa main : *Tome treizième, du 20 mars au.....* Quoique cette dernière date soit restée en blanc, le registre est complet, et les feuillets qui le terminent sont remplis par des observations qui vont jusqu'aux derniers jours d'octobre de la même année ; on y remarque les résultats suivants :

« I.— A la fin du registre et sur la garde, comme on a coutume de le faire pour des données d'un emploi fréquent, on trouve les détails, écrits de sa main, d'une expérience sur le rendement, en oxygène, de 4 livres d'oxyde rouge de mercure, qui ont fourni 5.960 pouces cubes de ce gaz.

« Soit, pour 1,958 gr. à peu près 118 litres. Si, comme il est probable, le gaz a été mesuré humide et à la température de 15° à 18°, on peut estimer qu'il devait peser 1 gr. 3 par litre.

« D'après cela l'oxyde rouge employé aurait contenu 92 de mercure et 8 d'oxygène pour 100, ce qui s'accorde avec sa composition connue.

« II. — Si l'on étudie ensuite ce registre, page à page, dans l'ordre des expériences et à leur date, on trouve d'abord une expérience sur l'*action des charbons enflammés dans le gaz oxygène*.

« III. — Ensuite, à la date du vendredi 18 avril 1788, une première expérience non terminée, qui avait pour objet de recueillir les produits de la combustion de 1.000 grains de sucre mêlés avec 10.000 grains d'oxyde rouge de mercure.

« Le mélange était placé dans une cornue. Les produits passaient : 1° dans un matras vide ; 2° dans un flacon renfermant de l'eau ; 3° *dans deux autres flacons renfermant de la potasse caustique liquide, pesés avec soin avant l'expérience et après, et dont l'augmentation de poids représentait le poids de l'acide carbonique produit par la combustion du sucre*. L'oxygène que le mercure avait abandonné étant connu, celui que l'acide carbonique renfermait l'étant également, on pouvait en déduire si l'hydrogène avait trouvé dans la matière même la quantité d'oxygène exactement nécessaire à sa conversion en eau, s'il en avait cédé au carbone ou bien s'il en avait pris à l'oxyde de mercure.

« Cette expérience, si elle avait été publiée au commencement du siècle, aurait été le point de départ de l'analyse organique élémentaire dans sa forme actuelle, par les pesées.

« IV. — Le mardi 22 avril elle fut répétée avec 500 grains de sucre et 5000 grains d'oxyde rouge de mercure. Tout le mercure se condensa dans le premier flacon ; le second ne changea pas de poids ; le troisième et le quatrième, où se trouvait la potasse liquide, gagnèrent 402 grains.

« D'après cela, le sucre, au lieu de fournir 42 pour 100 de carbone, n'en aurait donné que 22 ou 23 pour 100. L'analyse était donc inexacte, la quantité d'oxyde rouge de mercure employé étant insuffisante.

« V. — Lavoisier appliquait la même méthode à la combustion des principales résines : sandaraque, mastic, benjoin, gomme-laque, bdellium, galipot, élémi ; cherchant combien elles exigeaient d'oxyde rouge de mercure pour leur complète combustion.

« VI. — Il reprenait ensuite l'analyse du sucre et il cherchait à le brûler par l'oxyde de manganèse, après avoir déterminé la quantité d'oxygène que peut fournir cet oxyde.

« Il avait effectué la décomposition de son oxyde de manganèse, d'abord à une température voisine du rouge, maintenue pendant longtemps ; ensuite, à une température plus élevée. La première partie de l'opération lui avait fourni de l'azote, la dernière de l'oxygène. Cette expérience avait duré près de 24 heures.

« VII. — Il passe ensuite à l'emploi du chlorate de potasse ; il détermine la quantité d'oxygène que ce sel peut fournir ; il s'en sert pour brûler le carbone et pour contrôler ainsi, soit la composition de ce sel, soit celle de l'acide car-

bonique. Il trouve, ce qui est exact, que le chlorate de potasse fournit plus d'oxygène aux corps combustibles que le nitre.

« VIII. — Enfin il revient, le 25 mars 1788, sur la pesanteur spécifique de l'acide carbonique; il obtient ce gaz pur et sec en brûlant le charbon par l'oxyde rouge de mercure, et il le reçoit directement dans un ballon vide d'air, méthode que MM. Dumas et Boussingault ont retrouvée et fait adopter comme la seule qui puisse fournir des résultats exacts dans la détermination de la pesanteur spécifique de ce gaz.

« IX. — Enfin il étudie en même temps, avec un soin minutieux, la distillation de la corne et la combustion du charbon de corne; il se préparait sans doute à l'étude des prussiates.

« Il serait sans objet de donner ici le détail de ces diverses expériences, parfois incomplètes, toujours privées de quelques-uns des éléments de calculs nécessaires pour en tirer la conclusion.

« On a voulu seulement constater que dès 1788, non seulement les principes de l'analyse élémentaire des substances organiques, mais les méthodes pratiques qui la dirigent aujourd'hui étaient connus de Lavoisier. Il avait fait voir le premier que cette analyse s'effectue par leur combustion, c'est-à-dire par leur conversion en eau et en acide carbonique, au moyen d'une quantité d'oxygène exactement mesuré ou pesé. Il avait trouvé, en outre, les procédés d'exécution les plus pratiques et mis en usage les principales substances dont les chimistes actuels se servent en pareil cas aujourd'hui. »

C'est donc incontestablement à Lavoisier qu'il faut attribuer l'honneur d'avoir imaginé les procédés de l'*analyse organique élémentaire*, fondés sur le principe qui sert encore aujourd'hui dans nos analyses des substances organiques. Ce principe consiste, comme nous venons de le voir, à fournir à ces substances la quantité d'oxygène qui leur est nécessaire, pour les transformer, sous l'influence de la chaleur, en eau et en acide carbonique, et à doser ensuite ces éléments, ce qui donne la quantité de carbone et d'hydrogène contenue dans la substance organique ternaire ; l'oxygène est dosé ensuite par différence.

Berthollet montra plus tard que les substances d'origine animale contiennent souvent de l'azote.

Le premier procédé qui a doté la chimie de notions précises sur la composition élémentaire des substances date de 1810 et est dû à Gay-Lussac et Thénard. Le principe de cette méthode consiste à brûler la substance par du chlorate de potasse, sel que l'on peut obtenir très pur et qui fournit par la chaleur seule une grande quantité d'oxygène.

« Lorsque nous avons conçu le projet de nous occuper de l'analyse des matières végétales, disent ces illustres chimistes, la première pensée qui s'est présentée à notre esprit, et celle à laquelle nous nous sommes arrêtés, a été de transformer, à l'aide de l'oxygène, les substances végétales et animales en eau, en acide carbonique et en azote.

« Il était évident que si nous pouvions parvenir à opérer cette transformation de manière à recueillir tous les gaz, cette analyse devenait d'une exactitude et d'une simplicité très grandes. Deux obstacles s'y opposaient : l'un était de brûler

complètement l'hydrogène et le carbone de ces substances, et l'autre était d'en faire la combustion en vaisseaux clos.

« On ne pouvait espérer de surmonter le premier qu'au moyen des oxydes métalliques qui cèdent facilement leur oxygène, ou qu'au moyen du muriate suroxygéné de potasse (chlorate de potasse). Quelques essais nous firent bientôt donner la préférence à ce sel qui réussit au-delà de nos espérances. Il n'était

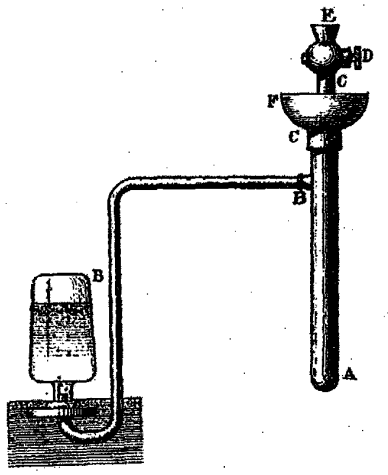


Fig. 78. — Appareil de Gay-Lussac et Thénard.

point, à beaucoup près, aussi facile de surmonter le second, car on ne pouvait point tenter la combustion dans une cornue pleine de mercure. Pour peu qu'on y eut brûlé de matière, la cornue eut été brisée ; il fallait donc trouver un appareil dans lequel on pût :

1° Brûler des portions de matières assez petites pour qu'il n'y eut point fracture de vases ;

2° Faire un assez grand nombre de combustions successives pour que les résultats fussent bien sensibles ;

3° En recueillir les gaz à mesure qu'ils seraient formés.

« C'est un appareil de ce genre que nous mettons sous les yeux de la Classe. Il est formé de trois pièces bien distinctes ; l'une est un tube de verre fort épais fermé à la lampe par son extrémité inférieure, ouvert au contraire par son extrémité supérieure, long d'environ 2 décimètres et large de 8 millimètres ; il porte latéralement à 5 centimètres de son ouverture, un très petit tube aussi de verre, qu'on y a soudé, et qui ressemble à celui qu'on adapterait à une cornue pour recevoir les gaz. L'autre pièce est une virole en cuivre dans laquelle on fait entrer

l'extrémité ouverte du grand tube de verre et avec laquelle on l'unit, au moyen d'un mastic qui ne fond qu'à 40°. La dernière pièce est un robinet particulier qui fait tout le mérite de l'appareil. La clé de ce robinet n'est pas trouée et tourne en tous sens, sans donner passage à l'air; on y a seulement pratiqué à la surface, et vers la partie moyenne, une cavité capable de loger un corps du volume d'un petit pois. Mais cette cavité est telle, qu'étant dans sa position supérieure, elle correspond à un petit entonnoir vertical qui pénètre dans la douille et dont elle forme en quelque sorte l'extrémité du bec, et que, ramenée dans sa position inférieure, elle communique et fait suite à la tige même du robinet qui est creuse et qui se visse à la virole. Ainsi lorsqu'on met de petits fragments d'une matière quelconque dans l'entonnoir, et qu'on tourne la clé, bientôt la cavité s'en trouve remplie, et la porte, en continuant à se mouvoir, dans la tige du robinet, d'où elle tombe dans la virole et de là au fond du tube de verre.

« Si donc cette matière est un mélange de muriate suroxygéné de potasse et de substance végétale, dans des proportions convenables, et si la partie inférieure du tube de verre est suffisamment chaude, à peine la touchera-t-elle, qu'elle s'enflammera vivement; alors la substance végétale sera détruite instantanément, et sera transformée en eau et en acide carbonique que l'on recueillera sur le mercure, avec le gaz oxygène excédant par le petit tube latéral.

« Pour exécuter facilement cette opération, on conçoit qu'il est nécessaire que la matière se détache toute entière de la cavité et tombe au fond du tube. A cet effet, on la met en petites boulettes, comme il sera dit tout à l'heure; on conçoit également qu'il est nécessaire de rechercher quelle est la quantité de muriate suroxygéné convenable pour brûler complètement la substance végétale. Il faut même avoir la précaution d'en employer au moins moitié plus que cette substance n'en exige, afin que la combustion en soit complète.

« Mais de toutes les recherches qui doivent précéder l'opération, la plus importante à faire, c'est l'analyse du muriate suroxygéné qu'on emploie; car c'est sur cette analyse que sont fondés en grande partie tous les calculs de l'expérience.

« Tout cela étant bien conçu, il sera facile d'entendre comment on peut faire l'analyse d'une substance végétale avec le muriate suroxygéné. On broie cette substance sur un porphyre avec le plus grand soin; on y broie également le muriate suroxygéné; on pèse avec une balance très sensible des quantités de l'une et de l'autre, desséchées au degré de l'eau bouillante : on les mêle intimement; on les humecte, on les moule en cylindres; on partage ces cylindres en petites portions, et on arrondit avec les doigts chacune d'elles, en forme de petites boules qu'on expose pendant un temps suffisant à la température de l'eau bouillante, pour les ramener au même point de dessiccation que l'étaient les matières primitives. Si la substance à analyser est un acide végétal, on la combine avec la chaux ou la baryte avant de la mêler avec le muriate suroxygéné; on analyse le sel qui en résulte, et on tient compte de l'acide carbonique qui reste uni à la base après l'expérience; enfin si la substance à analyser contient quelques corps étrangers à sa nature, on en tient également compte.

« Ainsi, on sait donc rigoureusement qu'un poids donné de ce mélange re-

présente un poids connu de muriate suroxygéné et de la substance qu'on veut analyser.

« Maintenant, pour terminer l'opération, il ne s'agit plus que de porter le fond du tube au rouge-cerise; d'en chasser tout l'air au moyen d'un certain nombre de boulettes qu'on ne pèse pas, et qu'on y fait tomber l'une après l'autre; puis d'en décomposer de la même manière un poids exactement déterminé, et d'en recueillir soigneusement tous les gaz dans des flacons pleins de mercure et jaugés d'avance.

« Si tous ces flacons ont la même capacité, ils seront remplis de gaz par des poids égaux de mélange; et si on examine ces gaz, on les trouvera parfaitement identiques, preuve évidente de l'extrême exactitude de ce moyen d'analyse.

« On doit tenir le tube, pendant toute l'opération, au plus haut degré de chaleur qu'il peut supporter sans se fondre, afin que les gaz ne contiennent pas ou contiennent le moins possible de gaz hydrogène oxycarburé. Dans tous les cas, on doit en faire l'analyse sur le mercure. C'est une preuve à laquelle il est indispensable de les soumettre; il suffit pour cela de les mêler avec le quart de leur volume d'hydrogène, et d'y faire passer une étincelle électrique. Comme ils renferment un grand excès d'oxygène, l'hydrogène qu'on ajoute et dont on tient compte, brûle ainsi que tout l'hydrogène oxycarburé qu'ils peuvent contenir, et on acquiert ainsi la certitude qu'ils ne sont plus formés que d'acide carbonique et d'oxygène dont on opère la séparation par la potasse.

« Mais cette nécessité d'élever fortement la température oblige d'une autre part à prendre quelques précautions pour que le robinet ne s'échauffe pas. On fait passer dans cette vue le tube de verre à travers une brique, où on l'assujettit avec du lut de terre, ce qui a l'avantage de donner en même temps de la solidité à l'appareil; et on soude, en outre, à la tige du robinet, un petit cylindre creux dans lequel on met de l'eau, ou mieux encore de la glace.

« On a donc ainsi toutes les données nécessaires pour connaître la proportion des principes de la substance végétale : on sait combien on a brûlé de cette substance, puisqu'on en a le poids à un demi-milligramme; on sait combien il a fallu d'oxygène pour la transformer en eau et en acide carbonique, puisque la quantité en est donnée par la différence qui existe entre celle contenue dans le muriate suroxygéné et celle contenue dans les gaz; enfin, on sait combien il s'est formé d'acide carbonique, et on calcule combien il a dû se former d'eau.

« En suivant le même ordre d'analyse, on parvient également à déterminer la proportion des principes constituants de toutes les substances animales. Mais comme ces substances contiennent de l'azote, et qu'il y aurait formation de gaz acide nitreux, si on employait un excès de muriate suroxygéné pour les brûler, il ne faut en employer qu'une quantité suffisante pour les réduire complètement en acide carbonique, hydrogène oxi-carburé, et azote, dont on fait l'analyse dans l'eudiomètre à mercure, par les méthodes ordinaires, et de laquelle on conclut exactement celle de la substance animale elle-même. »

A l'aide de cette méthode, qui cependant présente dans la pratique de graves

inconvénients, Gay-Lussac et Thénard ont analysé un grand nombre de substances organiques, et la plupart des nombres qu'ils trouvèrent ainsi n'ont pas été corrigés depuis. Un peu plus tard, Gay-Lussac proposa de substituer le bioxyde de cuivre au chlorate de potasse, pour effectuer la combustion de la matière organique. Calciné seul, l'oxyde noir de cuivre ne perd pas d'oxygène à la température de la combustion, mais il cède facilement à chaud son oxygène à la matière organique à laquelle il est mélangé. Avec les matières ternaires, il se forme de l'eau et de l'acide carbonique. Gay-Lussac recueillait, dans un dosage spécial, l'hydrogène sous forme d'eau dans un tube contenant une matière avide d'humidité ; dans une seconde expérience, il recueillait l'acide carbonique gazeux dans une cloche reposant sur le mercure.

La méthode d'analyse des substances organiques suivie aujourd'hui, dans les détails de laquelle nous n'entrerons pas, repose sur les principes précédents ; elle consiste à convertir le carbone en acide carbonique, et l'hydrogène en eau, au moyen de l'oxyde noir de cuivre en excès. Mais Liebig y a introduit une modification importante : l'acide carbonique provenant de la combustion, au lieu d'être déterminé en volume, est obtenu par la pesée, en raison de l'augmentation de poids d'un tube à boules, dit *tube de Liebig*, et contenant une dissolution de potasse. Le poids de l'acide carbonique ainsi obtenu fait connaître la quantité de carbone contenue dans la matière analysée ; l'hydrogène est déterminé, dans la même opération, d'après le poids de l'eau fixée dans un tube taré qui contient une matière desséchante. Le poids de l'oxygène est obtenu par différence. L'emploi du tube de Liebig a beaucoup simplifié les manipulations de l'analyse organique.

La méthode employée aujourd'hui pour le dosage de l'azote en volume est due à Dumas : elle est fondée sur ce fait que, dans la combustion d'une matière azotée par l'oxyde de cuivre, l'azote se dégage, presque totalement, à l'état libre avec la vapeur d'eau et l'acide carbonique ; si les gaz passent sur une colonne de cuivre chauffé, le métal décompose les composés oxygénés de l'azote qui ont pu prendre naissance, de sorte que l'azote peut en définitive être dosé en volume après l'absorption de l'acide carbonique, si on a eu préalablement le soin de se débarrasser de l'air contenu dans l'appareil.

Mais l'azote des matières organiques peut également être dosé par pesée, après sa conversion en ammoniaque. Ce procédé, dû à Will et Varrentrapp, est fondé sur l'action des hydrates alcalins sur les matières azotées à haute température. L'eau de ces hydrates est décomposée : l'oxygène oxyde le carbone et il se produit des carbonates alcalins, tandis que l'hydrogène se combine avec l'azote pour former de l'ammoniaque. Mais comme les hydrates alcalins entreraient facilement en fusion et attaqueraient le verre, on leur a substitué la chaux sodée, obtenue en calcinant deux parties de chaux éteinte avec une dissolution de une partie de soude caustique. L'ammoniaque qui a pris naissance est recueillie dans un tube à boules contenant de l'acide chlorhydrique. La liqueur du tube est ensuite évaporée à sec, après l'addition d'un léger excès de bichlorure de platine ; on reprend le résidu par un mélange d'alcool et d'éther, on dessèche le résidu à l'étuve et on pèse le chlorure double de platine et d'am-

monium ; du poids trouvé, on déduit celui de l'ammoniaque, et, par suite, celui de l'azote.

M. Péligot a simplifié le procédé de Will et Varrentrapp, en employant des liqueurs titrées. Au lieu de recueillir l'ammoniaque formée dans l'acide chlorhydrique, il la reçoit dans un volume connu d'acide sulfurique titré. Après la combustion on détermine la quantité d'acide sulfurique qui reste libre, et l'on a par différence la quantité de cet acide qui a été saturée par l'ammoniaque. On en déduit par le calcul la quantité d'ammoniaque, et par suite, le poids de l'azote contenu dans la substance analysée.

DE LA SYNTHÈSE EN CHIMIE ORGANIQUE

Pendant longtemps, c'est-à-dire jusqu'à nos jours, on a cru, comme nous l'avons déjà dit, qu'une barrière infranchissable était dressée entre la chimie organique et la chimie minérale, et que les êtres organisés étaient affranchis des lois qui régissent les corps bruts, que les métamorphoses de leur matière constitutives obéissaient à des forces spéciales et opposées à celles de la matière minérale. Aussi croyait-on impossible la production artificielle des matières organiques. « En chimie organique, dit à ce sujet M. Berthelot, l'analyse procède par deux degrés successifs; d'abord les principes immédiats, puis les éléments. Elle commence par démontrer que les êtres vivants sont formés par l'association et le mélange d'un nombre immense de principes immédiats définis, très peu stables, très facilement altérables sous l'influence de la chaleur et des agents ordinaires de la chimie minérale. Ces principes si nombreux résultent presque tous de l'union de quatre éléments fondamentaux : le carbone, l'hydrogène, l'oxygène et l'azote Opposez ce petit nombre des éléments des matières organiques à la multitude des principes immédiats qui en sont composés et au peu de stabilité de ces principes, et vous comprendrez aussitôt quelles difficultés s'opposent à la synthèse des matières organiques, et comment cette synthèse, envisagée d'une manière générale, est demeurée si longtemps controversée. Cependant la nature la réalise tous les jours sous nos yeux : chaque jour nous voyons les végétaux former leurs principes immédiats avec les éléments de l'eau et de l'acide carbonique, et les animaux engendrer de nouveaux principes par la métamorphose de ceux que les végétaux ont produits de toutes pièces.

« Serait-il donc vrai que l'organisation exerce quelque influence sur les affinités chimiques exercées dans son sein, qu'elle seule ait la vertu de déterminer ces synthèses naturelles, opérant par des forces différentes de celles auxquelles a recours la chimie minérale ?

« Buffon avait émis, au siècle dernier, une opinion encore plus radicale : il supposait qu'il existe une matière organique animée, universellement répandue dans les substances végétales et animales. Mais cette opinion fut renversée le jour où l'on démontra que les éléments chimiques des êtres organisés sont les mêmes que les éléments chimiques des êtres minéraux.

« A cette première conception, grossière dans sa subtilité même, on substitua bientôt celle d'une action propre de la force vitale, intervenant pour modifier le jeu des affinités chimiques. Cette idée commença à être ébranlée, le jour où Wöhler, en 1828, reproduisit artificiellement l'urée, c'est-à-dire un des principes immédiats les plus importants des animaux ».

Cette première synthèse d'une substance organique est trop intéressante pour que nous ne reproduisions pas ici les principaux passages de la note de Wöhler sur la *Formation artificielle de l'urée* parue dans les *Annales de chimie*, en 1828.

« J'ai annoncé, dit Wöhler, dans une précédente notice, que par l'action du cyanogène sur l'ammoniaque liquide, outre plusieurs autres produits, il se forme de l'acide oxalique et une substance blanche cristalline, que l'on obtient aussi toutes les fois que l'on cherche à combiner, par exemple, l'acide cyanique avec l'ammoniaque par double décomposition. Ayant reconnu que par la purification de cette matière elle paraissait changer de nature et donner naissance à un nouveau produit, mon attention fut de nouveau attirée sur ce sujet, et j'obtins le résultat inattendu, que, par la combinaison de l'acide cyanique avec l'ammoniaque, il se produit de l'urée : fait d'autant plus remarquable qu'il offre un exemple de la formation artificielle d'une matière organique, et même de nature animale, au moyen de principes inorganiques.

« J'ai déjà annoncé précédemment que l'on obtient plus facilement la substance blanche cristalline mentionnée plus haut en décomposant le cyanate d'argent par une dissolution de sel ammoniac, ou le cyanate de plomb par l'ammoniaque liquide. J'ai préparé, par le dernier procédé, la quantité nécessaire à mes recherches; j'ai obtenu cette matière en cristaux incolores, transparents, formant de petits prismes à quatre faces, rectangulaires et sans pointement prononcé.

« La potasse ou la chaux ne dégagent de cette matière aucune trace d'ammoniaque; et avec les acides, elle ne présente pas entièrement les phénomènes de la décomposition, si facile à observer, des cyanates, particulièrement le dégagement de l'acide carbonique et de l'acide cyanique : elle ne précipite pas non plus, comme le fait un véritable cyanate, les sels de plomb et d'argent, et ne peut par conséquent contenir ni acide cyanique ni ammoniaque. Comme j'ai trouvé que, par la dernière manière de l'obtenir, il ne se formait aucun autre produit, et que l'oxyde de plomb était séparé pur, j'imaginai qu'il pouvait se former, par la combinaison de l'acide cyanique avec l'ammoniaque, une substance organique et peut-être un principe semblable à une base salifiable végétale. J'ai fait quelques recherches, sous ce point de vue, sur l'action des acides sur ce corps cristallisé; mais il se comporte avec eux d'une manière indifférente, à l'exception de l'acide nitrique, qui forme aussitôt dans la dissolution concentrée de cette matière un précipité en écailles brillantes. Après avoir été purifiés par plusieurs cristallisations, ces cristaux montraient un caractère très acide; et j'étais déjà porté à les prendre pour un acide particulier, lorsque je trouvai que par la neutralisation avec les bases, ils donnaient des nitrates, desquels on pouvait séparer par l'alcool la matière cristalline avec tous les caractères qu'elle avait avant l'action de l'acide nitrique. Cette similitude de résultats avec ceux que donne l'urée m'engagea à faire des

essais comparatifs sur l'urée parfaitement pure, séparée de l'urine; il en est résulté, de la manière la plus évidente, que l'urée et ce corps cristallin, ou le cyanate d'ammoniaque, si on peut l'appeler ainsi, sont des matières absolument identiques ».

Malgré cette preuve éclatante de la non-intervention d'une force particulière, dite vitale, dans la formation des composés organiques, les chimistes n'en persistèrent pas moins à croire à son existence. Ils pensaient que la synthèse de l'urée, matière qui ne diffère du carbonate d'ammoniaque que par les éléments de l'eau, et qui, par conséquent, se rapproche beaucoup par sa composition des substances minérales, devait être regardée comme un fait exceptionnel, ne prouvant pas la possibilité de créer artificiellement les substances organiques.

Ainsi, en 1849, Berzélius, sans nier d'une manière formelle la possibilité de reproduire synthétiquement les composés organiques, admettait cependant que ces derniers différaient essentiellement des composés minéraux. « Dans la nature vivante, disait-il, les éléments paraissent obéir à des lois tout autres que dans la nature inorganique... Si l'on parvenait à trouver la cause de cette différence, on aurait la clef de la théorie de la chimie organique; mais cette théorie est tellement cachée, que nous n'avons aucun espoir de la découvrir, du moins, quant à présent. » Et il ajoutait, faisant allusion à la reproduction de l'urée et à quelques travavaux plus récents : « Quand même nous parviendrions avec le temps à produire avec des corps inorganiques plusieurs substances d'une composition analogue à celle des produits organiques, cette imitation incomplète est trop restreinte pour que nous puissions espérer produire des corps organiques, comme nous réussissons dans la plupart des cas à confirmer l'analyse des corps inorganiques en faisant leur synthèse ». Quelques années auparavant Gerhardt avait écrit, dans un sens analogue, « que la formation des matières organiques dépendait de l'action mystérieuse de la force vitale, action opposée, en lutte continuelle avec celles que nous sommes habitués à regarder comme la cause des phénomènes chimiques ordinaires ». Et en parlant de sa classification, il disait : « Je démontre que le chimiste fait tout l'opposé de la nature vivante, qu'il brûle, détruit, opère par analyse ; que la force vitale seule opère par synthèse, qu'elle reconstruit l'édifice abattu par les forces chimiques ».

Aujourd'hui la synthèse d'une multitude de composés naturels, même très complexes, est un fait accompli. C'est à M. Berthelot, qui a établi des méthodes générales de synthèse, que revient la gloire d'avoir démontré par des expériences décisives l'identité des lois qui régissent la formation des substances minérales et des substances organiques.

La synthèse en chimie organique procède par deux voies différentes : elle peut former les principes immédiats en combinant graduellement leurs éléments, carbone, hydrogène, oxygène et azote, ou bien prendre pour point de départ les mêmes éléments complètement oxydés, c'est-à-dire l'eau et l'acide carbonique. Elle imite, dans ce dernier cas, la nature végétale, quoiqu'en suivant des procédés différents.

Ainsi M. Berthelot effectue directement la combinaison du carbone avec l'hy-

drogène, en dirigeant un courant de ce gaz sur du carbone porté à l'incandescence par le passage de l'arc électrique. Sous la double influence de la chaleur et de l'électricité, les éléments se combinent, et il en résulte de l'acétylène C^4H^2 :

$$C^4 + H^2 = C^4 H^2$$

En effet, si l'on fait passer le gaz à travers une solution ammoniacale de chlorure cuivreux, il se forme un précipité rouge caractéristique d'acétylure de cuivre.

L'acétylène, ainsi formé, peut s'unir à l'hydrogène naissant, et même à l'hydrogène libre, pour produire le gaz oléfiant C^4H^4 :

$$C^4H^2 + H^2 = C^4H^4.$$

Le gaz oléfiant, dans les conditions de l'état naissant, mis en présence de l'eau, engendre de l'alcool $C^4H^6O^2$:

$$C^4 H^4 + H^2 O^2 = C^4 H^6 O^2.$$

L'alcool, à son tour, peut donner naissance à une foule d'autres composés.

Mais on peut suivre une autre marche que celle que nous venons d'indiquer ; elle consiste à prendre, comme point de départ, l'eau et l'acide carbonique. En changeant l'acide carbonique, C^2O^4, en oxyde de carbone par le fer métallique chauffé au rouge, on peut combiner cet oxyde de carbone avec les éléments de l'eau, en le mettant en contact prolongé avec une dissolution de potasse ou de baryte.

On obtient ainsi du formiate de potasse ou de baryte :

$$C^2O^2 + BaO.\ HO = C^2HBaO^4.$$

Si on chauffe ce formiate de baryte, il se décompose et forme, avec une partie du carbone, du carbonate de baryte, tandis que l'autre partie s'unit à l'hydrogène pour constituer le gaz des marais :

$$4C^2HBaO^4 = C^2H^4 + 2\,(C^2O^4.2BaO) + C^2O^4,$$

En oxydant le gaz des marais, on peut le changer en alcool méthylique $C^2H^4O^2$, lequel devient le point de départ d'un grand nombre d'autres formations.

On peut obtenir, par des méthodes analogues, les principaux carbures d'hydrogène ; ceux-ci deviennent à leur tour le point de départ de la synthèse des alcools. Avec le gaz oléfiant et les éléments de l'eau, on forme l'alcool ordinaire ; avec le propylène et les éléments de l'eau, on forme l'alcool propylique, etc.

Ces deux méthodes générales ont donc permis à M. Berthelot de réaliser la synthèse des carbures d'hydrogène et des alcools, composés les plus caractéristiques parmi les composés organiques et n'ayant point d'analogues en chimie minérale. Ces produits, une fois obtenus, servent d'origine à toutes les autres formations.

En effet, au moyen des alcools et des carbures, on peut former une multitude d'autres composés, tels que les aldéhydes, qui comprennent la plupart des huiles essentielles oxygénées, et les acides organiques.

En combinant les alcools et les carbures d'hydrogène avec les acides, on obtient les éthers composés.

Les alcools, les aldéhydes et les acides combinés avec l'ammoniaque donnent naissance, à leur tour, aux substances quaternaires, c'est-à-dire aux amides et aux alcalis.

« La synthèse étend ainsi ses conquêtes, depuis les éléments jusqu'au domaine des substances les plus compliquées, sans que l'on puisse assigner de limites à ses progrès. Si l'on envisage par la pensée la multitude presque infinie des composés organiques, depuis les corps que l'on sait produire, tels que les carbures, les alcools et leurs dérivés, jusqu'à ceux qui n'existent encore que dans la nature, tels que les matières sucrées et les principes azotés d'origine animale, on passe d'un terme à l'autre par des degrés insensibles et l'on n'aperçoit plus de barrière absolue et tranchée, que l'on puisse redouter, avec quelque apparence de certitude, de trouver infranchissable.

« On peut donc affirmer que la chimie organique est désormais assise sur la même base expérimentale que la chimie minérale.

« Dans ces deux sciences, la synthèse aussi bien que l'analyse résultent du jeu des mêmes forces appliquées aux mêmes éléments ». (Berthelot).

Avant les méthodes générales de synthèse instituées par M. Berthelot, qui ont permis de produire artificiellement un nombre considérable de substances organiques, on ne connaissait guère que quelques réactions synthétiques, parmi lesquelles celle de l'urée était la plus connue. Le nombre des synthèses effectuées aujourd'hui est considérable ; elles comprennent les principaux carbures : acétylène, gaz oléflant, gaz des marais, benzine, naphtaline, etc. ; les alcools fondamentaux : alcool ordinaire, alcool méthylique, glycol, glycérine ; les éthers et les corps gras qui en dérivent ; les aldéhydes, tels que l'essence d'amandes amères, l'essence de cannelle, le camphre, etc. ; les acides formique, acétique, butyrique, oxalique, malique, tartrique, citrique, etc. ; les matières azotées neutres ou alcalines les plus diverses ; les matières colorantes, tant naturelles (alizarine, indigo) qu'artificielles (produits du goudron de houille), etc.

La synthèse des substances organiques a non seulement rendu d'immenses services à la science et à l'industrie, mais elle a encore une haute portée philosophique ; c'est elle en effet, qui a fait la plus large brèche à la théorie de la *force vitale*.

Les radicaux organiques et la théorie des substitutions. — M. Schorlemmer, membre de la Société royale de Londres, a résumé d'une façon remarquable, dans son *Origine et développement de la Chimie organique*, l'histoire de la théorie des radicaux organiques et celle des substitutions ; nous lui demandons l'autorisation de reproduire ici cet intéressant chapitre.

« En 1832, lorsque Wöhler et Liebig publièrent leurs recherches classiques sur le radical de l'acide benzoïque, Berzélius déclara qu'un jour nouveau allait luire sur la chimie organique. Les deux grands chimistes allemands étaient ar-

rivés, en effet, à la conclusion que l'essence des amandes amères et l'acide benzoïque, que l'on obtient par oxydation de cette essence, ainsi qu'une série d'autres corps résultant des précédents par des réactions très simples, possèdent tous un même terme, un même groupe d'atomes. C^7H^5O, que l'on peut regarder comme un « élément composé. » Ils donnaient à ce radical particulier le nom de *benzoyle* (la terminaison *yle* est formée du grec ὕλη ; substance, matière). Un radical composé contenant de l'oxygène ! Cette découverte allait produire une révolution dans les idées. L'oxygène, qui, depuis Lavoisier, avait rempli un rôle tout à fait spécial, se dépouillait ainsi de sa gloire et tombait au même rang que les autres éléments.

« Berzélius, oubliant un instant ce qu'il avait déclaré quinze ans auparavant, applaudit à la découverte du radical oxygéné. Il créa même des noms en son honneur, et proposa de l'appeler *proïne* (de πρωΐ, au point du jour), ou *orthrine* (de ὀρθρός, l'aube).

« La théorie des radicaux composés venait de prendre un nouvel essor (1).

(1) Cette théorie avait pris, en effet, naissance déjà depuis quelque temps.

En 1815, Gay-Lussac trouva que le poids spécifique de la vapeur d'alcool est égal à la somme des poids spécifiques de la vapeur d'eau et du gaz oléfiant, et que celui de l'éther est égal au poids spécifique de la vapeur d'eau, plus deux fois celui du gaz oléfiant ; et que, par conséquent, il était permis de supposer que l'eau et le gaz oléfiant étaient les principes constituants de l'alcool et de l'éther. L'année suivante, Robiquet et Colin remarquèrent que l'éther chlorhydrique, qui se forme par l'action de l'acide chlorhydrique sur l'alcool pouvait être considéré comme une combinaison de cet acide avec le gaz oléfiant.

Ces idées furent développées plus tard par Dumas et Boullay (*Annales de chimie*, 1828). Ils montrèrent que beaucoup d'autres dérivés de l'alcool pouvaient recevoir une interprétation analogue, et être considérés comme composés de gaz oléfiant et d'autres groupes d'atomes, qu'on pouvait par conséquent les comparer aux combinaisons ammoniacales. Le tableau ci-dessous est emprunté à leur mémoire :

Nom du composé	Base	Acide	Eau
Hydro-chlorate d'ammoniaque	AzH^3	$2HCl$	
Hydro-chlorate d'hydrogène bicarboné (éther hydrochlorique).	$2H^4C^2$	$2HCl$	
Hydriodate d'ammoniaque	AzH^3	$2HI$	
Hydriodate d'hydrog. bi-carboné (éther hydriodique)	$2H^4C^2$	$2HI$	
Hypo-nitrite d'ammoniaque hydraté	$2AzH^3$	Az^2A	HH
Hypo-nitrite d'hydrogène bicarboné (éther nitrique)	$4H^4C^2$	Az^2A	HH

etc.

Dumas et Boullay étendaient en même temps leur manière de voir, non seulement à tous les dérivés de l'alcool, mais encore à d'autres combinaisons, telles que le sucre de raisin, dont la décomposition par la fermentation en alcool et acide carbonique semblait indiquer une constitution analogue à celle du bicarbonate d'ammoniaque :

Sucre de raisin	$C^{12}H^{14}CO^{12}H^{14}O$
Bicarbonate d'ammoniaque	$Az^2H^6CO^6H^6O$

Après s'être opposé à cette théorie, Berzélius finit par l'adopter et donna au groupe C^4H^4 le nom d'*éthérine*.

Cependant cette théorie de l'éthérine, qui est la première tentative faite pour embrasser dans une vue d'ensemble un grand nombre de corps organiques, ne rencontra pas un accueil très favorable, et on ne chercha pas à l'étendre à d'autres groupes de corps organiques, ce qui du reste aurait été bien difficile à cette époque.

Elle a dû son développement ultérieur à Liebig et Berzélius. Ces deux savants n'admettaient pas, avec MM. Dumas et Boullay, que l'alcool et ses dérivés renfermassent le gaz oléfiant comme radical immédiat. Mais ils n'étaient pas non plus entièrement d'accord ; en effet, tandis que Berzélius représentait l'alcool et l'éther comme les oxydes de deux radicaux différents, Liebig, dans un mémoire qui forme en quelque sorte le fondement de la théorie des radicaux composés, telle qu'elle fut adoptée plus tard par la plupart des chimistes, montra que ces deux combinaisons ont le même radical. Liebig nomma ce radical *éthyle ;* l'éther était l'oxyde d'éthyle, l'alcool en était l'oxyde hydraté. Cette hypothèse permettait de regarder de même l'éther chlorhydrique, l'éther iodhydrique et l'acide sulfovinique, comme une sorte de sels de l'éthyle ; dès lors toutes ces combinaisons étaient comparables aux sels correspondants du potassium. On admit également que les autres alcools étaient aussi les oxydes hydratés de radicaux composés hydrocarbonés. Liebig entrevit même la possibilité d'isoler ces radicaux hypothétiques par l'action du potassium sur leurs iodures ou leurs chlorures.

« On sait que les alcools se transforment par l'oxydation en acides monobasiques ; l'alcool méthylique ou esprit de bois CH^4O fournit de l'acide formique CH^2O^2, et l'alcool éthylique ou esprit de vin C^2H^6O donne de l'acide acétique $C^2H^4O^2$. Liebig admit que ces deux acides avaient une constitution analogue à celle de l'acide benzoïque, et qu'ils contenaient les radicaux CHO et C^2H^3O. Mais Berzélius n'était pas de cet avis ; en 1833, déjà, il était revenu à ses anciennes idées. Suivant lui, le benzoyle, C^7H^5O, tout en se comportant comme un corps simple, était en réalité l'oxyde d'un radical composé, et pouvait, comme les oxydes de degré inférieur, se combiner à plus d'oxygène pour former un acide ; pour les mêmes raisons, il fallait admettre que le véritable radical de l'acide formique était le *formyle* CH, et celui de l'acide acétique l'*acétyle* C^2H^3. Liebig adopta cette manière de voir, parce qu'elle permettait de grouper autour d'un centre commun un certain nombre de combinaisons.

« Regnault avait trouvé, en effet, en 1835, que, sous l'action de la potasse alcoolique, la liqueur des Hollandais, ou chlorure d'éthylène $C^2H^4Cl^2$ est convertie en un corps C^2H^3Cl. Liebig fit, à peu près en même temps, la découverte de l'aldéhyde C^2H^4O, qui, à l'oxydation, se transforme facilement en acide acétique. Le composé de Regnault pouvait, dès lors, se regarder comme du chlorure « d'*acétyle* » qui en se combinant à l'acide chlorhydrique donnait du chlorure d'éthylène ; l'aldéhyde et l'acide acétique devenaient de même les hydrates de deux différents oxydes d' « acétyle ».

« Le chloroforme $CHCl^3$, découvert aussi par Liebig, apparaissait maintenant comme un trichlorure de « formyle » ; à l'appui de cette idée, il montra que, par l'action des alcalis, il est transformé en acide formique, et qu'il y a par conséquent entre ces deux composés des relations analogues à celles qui existent entre le trichlorure de phosphore et l'acide phosphoreux.

« M. Dumas, ayant eu une entrevue avec Liebig en 1837, fut converti à ses idées, et une note signée de leurs deux noms, parut peu après dans les Comptes rendus de l'Académie des sciences. Avec trois ou quatre éléments, disaient-ils,

la nature forme le nombre immense des combinaisons organiques. Ces éléments s'unissent d'abord pour former des composés jouissant de toutes les propriétés des éléments : ce sont les radicaux. Tantôt ils jouent le rôle du chlore ou de l'oxygène ; tantôt, au contraire, celui des métaux. Les radicaux sont les véritables corps élémentaires de la chimie organique. Le cyanogène, le benzoyle, l'éthyle, voilà les vrais éléments sur lesquels la chimie organique opère, et non point les éléments définitifs, carbone, hydrogène, etc., car ces derniers n'apparaissent qu'alors que toute trace d'origine organique a disparu. Les auteurs terminaient en déclarant qu'ils s'étaient imposé le devoir de découvrir de nouveaux radicaux et de les étudier, comptant dans cette tâche difficile sur le concours des jeunes chimistes (1).

(1) On comprend facilement, disent Dumas et Liebig dans leur note *sur l'état actuel de la chimie organique* présentée le 23 octobre 1837 à l'Académie des sciences, qu'avec les cinquante-quatre éléments reconnus on puisse, à l'aide d'un très petit nombre de lois de combinaisons et en formant tous les composés binaires ou tous les sels possibles, donner naissance non seulement à tous les composés connus dans le règne inorganique, mais faire naître, en outre, un très grand nombre de composés analogues.

« Mais comment appliquer avec quelque succès de telles notions à la chimie organique ? Là on ne rencontre pas moins d'espèces que dans la chimie minérale, et elles n'y sont pas moins diverses.

Là pourtant, au lieu de cinquante-quatre éléments, on n'en rencontre guère plus de trois ou quatre dans le plus grand nombre de composés connus. En un mot, comment, à l'aide des lois de la chimie minérale, peut-on expliquer, classer les êtres si variés qu'on retire des corps organisés et qui presque tous sont formés seulement de carbone, d'hydrogène et d'oxygène, éléments auxquels l'azote vient s'ajouter quelquefois ?

« C'est là une grande et belle question de philosophie naturelle, une question bien faite pour exciter au plus haut degré l'émulation des chimistes ; car, une fois résolue, les plus beaux triomphes étaient promis à la science. Les mystères de la végétation, les mystères de la vie animale allaient se dévoiler à nos yeux ; nous allions saisir la clef de toutes ces modifications de la matière, si promptes, si brusques, si singulières, qui se passent dans les animaux et les plantes ! bien plus, nous allions trouver les moyens de les imiter dans nos laboratoires.

« Eh bien ! nous ne craignons pas de le dire, ce n'est pas de notre part une assertion émise à la légère : cette grande et belle question est aujourd'hui résolue ; il reste seulement à dérouler toutes les conséquences que sa solution entraîne.

« Et certes, si, avant que l'expérience eût ouvert cette nouvelle route, on eût demandé à quelque chimiste son opinion sur la nature des substances organiques, quelque grand qu'eût été son génie, il n'eût rien imaginé, on peut en être sûr, qui fût digne d'être mis en comparaison avec ces lois simples, régulières et si belles, que l'expérience nous a dévoilées depuis quelques années.

« En effet, pour produire avec trois ou quatre éléments des combinaisons aussi variées et plus variées peut être que celles qui composent le règne minéral tout entier, la nature a pris une voie aussi simple qu'inattendue ; car avec des éléments elle a fait des composés qui jouissent de toutes les propriétés des corps élémentaires eux-mêmes.

« Et c'est là tout le secret de la chimie organique, nous en sommes convaincus.

« Ainsi, la chimie organique possède des éléments à elle qui tantôt jouent le rôle qui appartient au chlore ou à l'oxygène dans la chimie minérale, qui tantôt, au contraire, jouent le rôle des métaux. Le cyanogène, l'amide, la benzoïle, les radicaux de l'ammoniaque, des corps gras, des alcools et des corps analogues, voilà les vrais éléments sur lesquels la chimie organique opère, et non point les éléments définitifs, carbone, hydrogène, oxygène, azote, éléments qui n'apparaissent qu'alors que toute trace d'origine organique a disparu.

« Ainsi s'ouvrit d'une manière toute pacifique l'ère nouvelle annoncée par Berzélius; mais, déjà, le ciel était gros de nuages, et un orage violent ne pouvait tarder à éclater.

« En effet, tandis que Liebig, fidèle comme Berzélius, à la théorie des radicaux, arrivait à définir la chimie organique « la chimie des radicaux composés », M. Dumas était conduit par ses expériences à des conceptions toutes différentes et qui lui parurent incompatibles avec cette même théorie.

« La théorie des radicaux était, dans son principe, absolument dualistique. Comme les combinaisons de la chimie organique, toutes les combinaisons organiques étaient supposées binaires, avec cette seule différence que, dans ces dernières, le rôle des éléments de la chimie minérale était rempli par les radicaux composés. C'est ce que montrent bien les lignes suivantes écrites par Liebig en 1838 :

« A mesure qu'une science se développe, les recherches du moment fournissent certaines relations générales qui se transforment et se perfectionnent à chaque instant, grâce à de nouvelles découvertes ; on s'applique à classer les nouveaux faits, à trouver le fil qui les relie les uns aux autres. Nos théories sont l'expression des idées du moment. Les faits seuls sont vrais, mais la manière dont nous les coordonnons n'approche que plus ou moins de la vérité.

« Toute conception relative à la constitution d'un composé exige naturellement une connaissance positive des proportions pondérales suivant lesquelles ses éléments sont combinés ; il importe de savoir avant tout quelle quantité ce composé contient de chaque élément.

« Cependant il arrive très souvent que deux ou plusieurs corps de propriétés dissemblables diffèrent si peu l'un de l'autre dans leur composition que l'imperfection de nos méthodes analytiques nous laisse dans une incertitude complète sur le nombre d'atomes de chaque élément contenus dans chacun d'eux. Ainsi, il a fallu créer une méthode d'investigation entièrement nouvelle, à laquelle la chimie inorganique n'a recours qu'exceptionnellement et qui consiste soit à combiner la substance avec une autre substance de composition connue, soit à la résoudre en deux ou trois autres corps. Si la quantité et la composition des produits que l'on obtient est dans un rapport déterminé avec

« Pour nous, la chimie minérale embrasse tous les corps qui résultent de la combinaison directe des éléments proprement dits.

« La chimie organique, au contraire, doit réunir tous les êtres formés par des corps composés fonctionnant comme le feraient des éléments. Dans la chimie minérale les radicaux sont simples ; en chimie organique les radicaux sont composés : voilà toute la différence. Les lois de combinaison, les lois de réaction sont d'ailleurs les mêmes dans les deux branches de la chimie.

« Telle que nous la concevons, la chimie organique nous présente donc des radicaux qui jouent le même rôle que les métaux, d'autres auxquels appartiennent un rôle analogue à celui de l'oxygène, du chlore, du soufre, etc. Ces radicaux se combinent entre eux ou avec des éléments proprements dits, et donnent ainsi naissance, au moyen des lois les plus simples de la chimie minérale, à toutes les combinaisons organiques. Découvrir ces radicaux, les étudier, les caractériser, telle a été, depuis dix ans, notre étude de chaque jour ».

« la quantité et la composition de la substance primitive, la vraie composition « de cette dernière ne laisse plus aucun doute. On suit ainsi la voie du mathé- « maticien ; on essaie de déterminer par des équations une valeur inconnue.

« Quant à la manière dont les éléments sont combinés entre eux, elle n'est in- « diquée que rarement par les équations. Pour la découvrir, la chimie minérale « nous donne des règles bien définies et infaillibles. Aussi, soumettons-nous le « composé organique à certaines réactions semblables à celles que subirait dans « les mêmes conditions un corps inorganique analogue, et, suivant qu'il se « comporte ou non comme ce dernier, nous en concluons qu'il a une constitu- « tion pareille ou différente. Ainsi l'on compare, sous le rapport de la compo- « sition et du caractère chimique, les diverses combinaisons que forme un « corps organique avec une substance connue, douée de propriétés analogues. « Or, c'est en suivant cette voie que les chimistes sont arrivés à découvrir cer- « tains composés qui persistent, sans subir aucun changement, à travers toute « une série de combinaisons, qui peuvent être remplacés par des corps sim- « ples, qui forment avec tel ou tel corps simple des combinaisons où celui-ci « peut être remplacé par d'autres éléments, des composés, en un mot, qui, dans « leurs combinaisons, tiennent lieu et place de corps simples, jouent le rôle d'é- « léments. Voilà comment a pris naissance l'idée de radicaux composés.

« Ainsi nous considérons le cyanogène comme un radical : 1° parce qu'il est « le principe invariable d'une série de combinaisons ; 2° parce qu'il peut y être « remplacé par d'autres corps simples ; 3° parce que, dans ses combinaisons « avec un corps simple, on peut remplacer ce dernier par des équivalents d'au- « tres corps simples.

« Pour qu'un groupe d'atomes puisse être regardé réellement comme un ra- « dical composé, il doit satisfaire au moins à deux de ces conditions caracté- « ristiques. »

« Remarquons en passant que cette définition classique que donne Liebig d'un radical composé a conservé toute sa valeur.

« La théorie des radicaux était entièrement fondée sur le dualisme électro-chimique. Les éléments de la chimie minérale ayant été divisés en électro-négatifs (oxygène, halogènes) et électro-positifs (hydrogène, métaux), les radicaux furent divisés, de même, en radicaux négatifs ou formant des acides, et radicaux positifs, ou formant des bases.

« Or, cette théorie, qui avait été fondée par Berzélius, se heurta à de grands obstacles lorsqu'elle tenta d'expliquer certaines découvertes dues principalement à des chimistes français. Nous voulons parler d'une série de composés remarquables obtenus par l'action du chlore sur les substances organiques.

« Déjà en 1815, Gay-Lussac avait observé que l'acide cyanhydrique est converti par le chlore en acide chlorocyanique (chlorure de cyanogène), son hydrogène étant complètement remplacé par cet élément. Il avait trouvé plus tard que la cire d'abeilles que l'on blanchit au moyen du chlore perd de l'hydrogène et prend en même temps un volume de chlore tout à fait égal à celui de l'hydrogène enlevé. Faraday avait remarqué en 1821 que le chlorure d'éthylène (liqueur des Hollandais) $C^2H^4Cl^2$ est converti par l'action prolongée du chlore

en un sesquichlorure de carbone C^2Cl^6, et que, pour chaque volume de chlore qui se combine, il se sépare un égal volume d'hydrogène. Enfin, par leurs recherches sur les combinaisons du benzoyle, Wöhler et Liebig avaient montré qu'un atome d'hydrogène de l'essence d'amandes amères C^7H^6O peut facilement céder sa place à un atome de chlore, pour donner naissance à un corps C^7H^5ClO.

« Jusqu'en 1834, ces faits n'avaient guère attiré l'attention ; mais, à cette époque, M. Dumas, ayant découvert que le chlore peut remplacer l'hydrogène atome pour atome dans l'essence de térébenthine, crut remarquer une loi naturelle qu'il proposa de désigner sous le nom de métalepsie (de μετάληψις, échange).

« D'autres éléments électro-négatifs présentent une action analogue à celle du chlore. Aussi, éclairé par ses propres expériences, comme par celles d'autres chimistes, M. Dumas fut bientôt conduit à formuler les trois règles suivantes, qui constituent ce qu'il a appelé la *loi empirique des substitutions* :

« 1° Quand un corps hydrogéné est soumis à l'action deshydrogénante du « chlore, du brome, de l'iode, de l'oxygène, etc., pour chaque atome d'hydro« gène qu'il perd, il gagne un atome de chlore, de brome ou d'iode, ou un « demi-atome d'oxygène ;

« 2° Quand le corps hydrogéné renferme de l'oxygène, la même règle s'ob« serve sans modification ;

« 3° Quand le corps hydrogéné renferme de l'eau, celle-ci perd son hydro« gène sans que rien le remplace, et, à partir de ce point, si on lui enlève « une nouvelle quantité d'hydrogène, celle-ci est remplacée comme précédem« ment. »

« La troisième règle était destinée à expliquer la transformation de l'alcool (que M. Dumas regardait comme un hydrate d'éthérine C^4H^4,H^2O) en chloral C^4HCl^3O.

« M. Dumas rappelait, en énonçant sa loi, que toute bonne théorie doit s'appuyer sur des déductions purement expérimentales, et il ne manquait pas de faire observer qu'il en était bien ainsi pour ses trois règles, règles qui se déduisaient de phénomènes parfaitement établis.

« Un jeune chimiste français, occupé de travaux analogues à ceux de M. Dumas, fit bientôt un pas de plus dans la voie nouvelle. Ce fut Laurent. Il observa des cas où le nombre d'équivalents d'oxygène ou de chlore entrant dans la molécule est plus grand ou plus petit que le nombre d'équivalents d'hydrogène déplacés, et cela même lorsque les corps ne contiennent pas d'oxygène, et, par conséquent, pas d'eau. C'était le renversement de la troisième règle de Dumas. En même temps, Laurent fit remarquer que le produit de la substitution de l'hydrogène, atome pour atome, par du chlore, présente, avec la substance dont il dérive, certaines analogies de propriétés. Beaucoup de composés organiques, disait-il, perdent, lorsqu'on les soumet à l'action du chlore, un certain nombre d'équivalents d'hydrogène, qui sont éliminés sous la forme d'acide chlorhydrique et sont remplacés par un nombre égal d'équivalents de chlore ; cette transformation ne détermine aucune modification essentielle dans les pro-

priétés physiques et chimiques du corps primitif; par conséquent, les molécules de chlore occupent la place laissée vacante par les molécules d'hydrogène, et le *chlore joue dans le composé nouveau le même rôle que l'hydrogène dans le corps primitif*.

« Cette dernière manière de voir fut vivement repoussée par M. Dumas, qui rappela que la loi qu'il avait énoncée était purement empirique; et comme Berzélius, qui trouvait la nouvelle théorie contraire aux premiers principes de la chimie, l'avait attaqué par erreur à la place de Laurent, en lui reprochant de n'avoir pas tenu compte de la différence électro-chimique entre le chlore et l'hydrogène, M. Dumas répliqua : « M. Berzélius m'attribue à ce sujet une opi-« nion précisément contraire à celle que j'ai toujours émise, savoir que, dans « ces circonstances, le chlore prendrait *la place* de l'hydrogène, sans changer la « nature du corps. Je n'ai jamais rien dit de pareil, et l'on ne saurait certaine-« ment le déduire des opinions que j'ai émises sur cet ordre de faits. Si l'on me « fait dire que l'hydrogène est remplacé par du chlore qui *joue le même rôle que* « *lui*, on m'attribue une opinion contre laquelle je proteste hautement, car « elle est en contradiction avec tout ce que j'ai écrit sur ces matières. »

« On voit donc que M. Dumas ne voulait nullement être rendu responsable de l'exagération outrée que Laurent avait donné à sa théorie des substitutions. Mais bientôt, quand Laurent eut étudié un plus grand nombre de produits de substitution; quand, grâce aux recherches de Regnault et de Malaguti, ce nouveau champ d'investigation se fut élargi de plus en plus : quand M. Dumas lui-même eut découvert l'acide trichloracétique, corps qui offre avec la substance dont il dérive une ressemblance plus grande encore qu'aucun des produits de substitution préparés jusque là, il dut bien se décider à accepter les idées de Laurent. Il adopta la nouvelle théorie et a beaucoup contribué dans la suite à la développer.

« C'est pourtant ce dont Laurent n'a jamais voulu convenir. Jusque dans son dernier ouvrage, sa *Méthode de chimie*, ouvrage publié seulement après sa mort, il a essayé de prouver que l'essence même de la théorie lui appartenait en propre, et que, à part le mot de substitution, les idées de M. Dumas n'avaient aucun rapport avec les siennes.

« Laurent exposa en 1836 les principes d'une théorie des combinaisons organiques, à laquelle il donna plus tard des développements nouveaux. Bien qu'elle n'ait jamais obtenu la sanction générale des chimistes, nous en dirons cependant quelques mots, parce que Gmelin en a fait usage, dans son *Traité de chimie*, pour la classification des substances organiques.

« D'après cette théorie, chaque composé organique était supposé renfermer un certain groupement d'atomes que Laurent appelait le *noyau*. Les noyaux *fondamentaux* étaient les hydrocarbures; leur structure était comparable à celle d'un prisme, dont les angles solides seraient les atomes de carbone, et les arêtes ceux d'hydrogène. Mais cet hydrogène pouvait être remplacé par des quantités équivalentes de chlore ou d'autres éléments, sans qu'il en résultât de changement essentiel dans la forme du prisme. On obtenait, par ce remplacement, les noyaux *dérivés*, c'est-à-dire les produits de substitution, possédant des propriétés chimiques très semblables à celles des noyaux fondamentaux.

« Si maintenant on enlevait au prisme une arête, sans la remplacer, le tout tombait en pièces ; le corps se décomposait.

« On pouvait, en outre, fixer autour du noyau des éléments ou des groupes d'atomes, de manière à former un prisme pyramidé (produits d'addition), et ces éléments ou groupes pouvaient être enlevés ensuite sans que la forme primitive en fut altérée.

« Le tableau suivant des dérivés de l'*éthérène* (gaz oléfiant) donnera une idée du système de Laurent. Il est à remarquer que les formules employées par lui sont doubles de celles que nous adoptons maintenant, car il admettait que tous les composés contenaient un nombre pair d'atomes.

Ethérène	C^4H^8
Chlorhydrate	$C^4H^8 + H^2Cl^2$
Chloréthérase	$C^4H^6Cl^2$
Chlorhydrate	$C^4H^6Cl^2 + H^2Cl^2$
Chloréthérèse	$C^4H^4Cl^4$
Chlorhydrate	$C^4H^4Cl^4 + H^2Cl^2$
Chloréthérise	$C^4H^2Cl^6$
Chlorhydrate	$C^4H^2Cl^6 + H^2Cl^2$
Cloréthérose	C^4Cl^8
Chloride éthérosique	$C^4Cl^8 + Cl^2$
Chloral	$C^4Cl^6O + H^2O$
Bromal	$C^4Br^6O + H^2O$
Iodal	$C^4I^6O + H^2O$

« Le principe de cette nomenclature, imaginée par MM. Dumas et Péligot, ne demande aucune explication. Quant aux formules, bien que suggérées sans doute par des considérations fondées sur la théorie des radicaux, elles ressemblent plutôt à celles de la théorie de l'éthérine ; elles diffèrent des formules à radicaux composés, puisque ceux-ci étaient supposés contenir un nombre impair d'atomes.

« De la théorie des substitutions, M. Dumas déduisit bientôt sa théorie des types chimiques. Il en publia un exposé dans lequel il établissait les points suivants :

1° Les éléments d'un corps composé peuvent être remplacés dans beaucoup de cas, équivalent à équivalent, par des corps simples ou par des corps composés qui jouent le rôle de corps simples ;

2° Lorsque s'effectue une telle substitution, équivalent à équivalent, le corps dans lequel s'est produit le déplacement conserve son *type chimique*, et l'élément introduit *y joue le même rôle* que celui qui a été éliminé.

« M. Dumas admit en outre, à l'exemple de Regnault, l'existence de *types moléculaires* ou *mécaniques*.

« Au même type chimique appartenaient donc tous les corps qui dérivent l'un de l'autre par simple substitution et qui ont conservé une certaine analogie dans leurs propriétés. Exemples : l'acide acétique $C^4H^4O^2$ et l'acide trichloracétique

$C^2HCl^3O^2$; l'aldéhyde C^2H^4O et le chloral C^2HCl^3O ; le chloroforme $CHCl^3$, le bromoforme $CHBr^3$ et l'iodoforme CHI^3.

« Au même type mécanique, tous les composés renfermant aussi un nombre égal d'équivalents, mais possédant des propriétés essentiellement différentes. Ainsi l'alcool et l'acide acétique, dont les formules étaient $C^4H^6O^2$ et $C^4H^4O^4$ ($C=6$; $O=8$).

« M. Dumas montrait que les propriétés d'un composé dépendent bien plus de l'arrangement que de la nature des atomes. A la théorie binaire de Berzélius, il opposait maintenant une théorie *unitaire*, et assimilait les combinaisons chimiques à des systèmes planétaires où les divers atomes seraient maintenus ensemble par leur attraction mutuelle. Si un atome d'un corps ainsi constitué est remplacé par un atome d'un autre corps, le système reste intact, même si l'on substitue à un élément un radical composé ; il ne se produit aucun changement dans la constitution chimique.

« Il va sans dire que Berzélius ne pouvait accepter ces idées. En 1835, lorsque Laurent avait fait connaître ses premières recherches sur la naphtaline, l'illustre savant suédois avait essayé de montrer que les divers composés qu'il avait obtenus en la soumettant à l'action du chlore devaient être envisagés comme les chlorures de certains radicaux d'hydrocarbures. Depuis, il avait accordé fort peu d'attention aux idées du jeune Laurent, et s'était borné à dire dans son rapport annuel de 1836 qu'il jugeait tout à fait superflu d'insister sur une théorie pareille.

« Mais, lorsque M. Dumas exposa ses vues et prit à partie Berzélius, la polémique s'engagea vivement.

« Ces idées électro-chimiques, s'écriait M. Dumas, cette polarité spéciale qui « a été assignée aux molécules des corps simples, reposent-elles donc sur des faits « tellement évidents qu'il faille les ériger en articles de foi ? Ou, du moins, s'il « faut y voir des hypothèses, ont-elles la propriété de se plier aux faits, de les « expliquer, de les faire prévoir avec une sûreté si parfaite qu'on en ait tiré un « un grand secours dans les recherches de la chimie ? Il faut bien en convenir, « il n'en est rien..... »

« L'école de Berzélius eut à soutenir contre M. Dumas et ses partisans une lutte désespérée, lutte mémorable dont sortit victorieuse la théorie des substitutions et des types, modifiée, améliorée, mais toujours la même en principe ; et tandis que les uns recouraient, pour se tirer d'affaire, à des hypothèses toujours plus compliquées, l'autre partie ne perdait pas son temps : il multipliait les découvertes.

« Berzélius voyait bien que ses idées étaient inconciliables avec celles de M. Dumas, et qu'à l'instant où il succomberait, la doctrine dont il avait été le promoteur, et qu'il avait soutenue avec tant de persévérance, s'écroulerait de fond en comble.

« Un des meilleurs arguments mis en avant par M. Dumas fut de montrer l'analogie complète de l'acide acétique et de l'acide trichloracétique : si trois atomes d'hydrogène de l'acide acétique sont remplacés par du chlore, le nouvel acide conserve la même capacité de saturation. Ce n'était pas assez : Berzélius

demanda ironiquement d'autres preuves. M. Dumas lui montra alors que, par l'action des alcalis, les deux acides en question subissent une décomposition analogue ; l'acide acétique fournit de l'acide carbonique et du gaz des marais, l'autre donne de l'acide carbonique et du chloroforme ou gaz des marais trichloré. Ces décompositions pouvaient s'interpréter par les équations suivantes (où C=6 et O=8) :

$$C^4H^4O^4 = C^2O^4 + C^2H^4$$
$$C^4HCl^3O^4 = C^2O^4 + C^2HCl^3$$

« Berzélius ne se tint pas encore pour convaincu ; il fit ressortir les dissimilitudes des deux acides, essaya même de prouver que leurs propriétés fondamentales étaient complètement différentes, et finit par déclarer que, tandis que l'acide acétique contenait le radical « acétyle », C^4H^3, l'acide trichloracétique était de l'acide oxalique combiné avec un chlorure de carbone :

Acide acétique	$C^4H^3O^3 + HO$
Acide trichloracétique	$C^2Cl^3 + C^2O^3 + HO$

« En voulant étendre ce point de vue à d'autres produits de substitution, il se vit forcé de doubler ou de tripler les formules de certains composés, ce qui ne manqua pas de les rendre très compliquées. Nous pouvons citer, comme exemple, l'éther dichloroformique, $C^6H^4Cl^2O^4$, qu'il décomposait en :

$$2C^2HO^3 + C^2HCl^3 + 2C^4H^3O^3 + C^2H^3Cl^3,$$

c'est-à-dire qu'il le représentait comme composé d'acide formique anhydre, de de chlorure de formyle, d'acide acétique anhydre et de chlorure d'acétyle. De même l'éther dichloré (ou oxyde de tétrachloréthyle), $C^4H^3Cl^3O$, passait à ses yeux pour un composé d'acide acétique anhydre et de chlorure d'acétyle, autrement dit : $C^4H^3O^3 + 2C^4H^3Cl^3$.

« On comprend que de telles formules ne pouvaient rencontrer une bien grande faveur. Liebig les repoussa, disant que les opinions de Berzélius reposaient sur une masse de suppositions qu'on ne saurait démontrer. Il fit remarquer avec beaucoup de sens que la chimie minérale elle-même nous fournit des exemples à l'appui des substitutions. Le manganèse des permanganates ne peut-il pas être remplacé par du chlore, sans que la forme du sel change. Et certes il ne peut exister de plus grandes dissemblances dans les propriétés chimiques qu'entre le chlore et le manganèse. On ne discute pas les faits. Si le chlore peut remplacer le manganèse sans altérer la nature de la combinaison, pourquoi ne se comporterait-il pas de même vis-à-vis de l'hydrogène.

« Une autre fois, Liebig rappelait que Berzélius avait été le premier à regarder les acides organiques, l'éther, etc., comme des oxydes de radicaux composés. Cette idée, disait Liebig, avait guidé les chimistes dans un labyrinthe où ils n'étaient plus capables de retrouver leur route. Les analogies entre composés organiques et inorganiques, sur lesquelles Berzélius avait insisté le premier, n'avaient rien de général ; sans doute on pouvait, jusqu'à un certain point, suivre dans l'investigation des substances organiques les principes de la chimie minérale, mais il ne fallait pas exagérer ce rapprochement, autrement

on créait sans profit des complications C'est là que se faisait sentir le besoin de nouveaux principes.

« D'autre part, Liebig s'attaqua aux chimistes français. La théorie des noyaux ne lui semblait pas scientifique, mais inutile et dangereuse. Il avait plus ou moins raison de faire de telles critiques. Certes, Laurent était un esprit remarquablement doué, mais qui ne se gênait guère pour échafauder des hypothèses à l'appui desquelles on aurait été fort embarrassé de fournir des preuves, bien que dans beaucoup de cas elles se soient présentées plus tard.

« Liebig reprochait aussi à M. Dumas d'aller trop loin, lorsqu'il supposait que le carbone des corps organiques pouvait être remplacé par substitution. Il employa même à ce propos une arme qu'il maniait admirablement, la satire.

« C'est ainsi qu'en 1840 parut dans les *Annalen*, dont il dirigeait alors la publication, une lettre en français, datée de Paris, et signée S. C. H. Windler (Schwindler signifie charlatan). L'auteur fictif de cette lettre annonçait qu'il venait de réussir à remplacer par du chlore, dans l'acétate de manganèse, non seulement l'hydrogène, mais aussi le métal, l'oxygène et même le carbone ; et pourtant la nouvelle substance, quoique entièrement constituée par du chlore, possédait toujours les propriétés du composé original. Puis la lettre continuait : « Quoique je sache que, dans l'action décolorante du chlore, il y a remplace-« ment de l'hydrogène par le chlore et que les étoffes que l'on blanchit mainte-« nant en Angleterre d'après la loi des substitution conservent leur type, je crois « néanmoins que la substitution du carbone par le chlore, atome pour atome, « est une découverte qui m'appartient. — Je viens d'apprendre, ajoutait une note, « qu'il y a déjà dans les magasins à Londres des étoffes en chlore filé, très « recherchées dans les hôpitaux et préférées à toutes autres pour bonnets de « nuit, caleçons, etc. »

« Toujours est-il qu'en fort peu de temps un grand nombre de faits nouveaux vinrent donner raison à la théorie des substitutions, du moins en ce qui concerne le remplacement de l'hydrogène ; les produits que l'on obtenait ressemblaient toujours à la substance primitive dans leurs principales propriétés.

« Un fait d'une importance encore plus grande fut la découverte de la substitution inverse. Melsens trouva, en effet, en 1842, qu'en faisant agir l'amalgame de potassium sur une solution aqueuse d'acide trichloracétique, on peut reproduire l'acide acétique, c'est-à-dire que le chlore est remplacé de nouveau par de l'hydrogène.

« Cette découverte, qui du reste ne resta pas isolée, n'ébranla point la foi de Berzélius. Tout entier à son système, il arriva maintenant à se figurer que l'acide acétique contenait le radical méthyle intimement uni à l'acide oxalique ; il lui donna la formule $C^2H^3 + C^2O^3 + HO$. Toutes les autres combinaisons capables de substitution reçurent des formules analogues. Ces corps contenaient, suivant lui, un groupe hydrocarboné qu'il appelait une *copule*, et c'était, non pas dans la molécule en général, mais dans ce groupe seulement, que se produisait le remplacement. Berzélius était si convaincu de la justesse de son idée qu'il ne comprenait pas que l'on pût penser autrement.

« En 1845, lorsqu'Hofmann fit la découverte des anilines chlorées, bases dont l'hydrogène est remplacé en partie par du chlore, et que Liebig, entrant plus franchement qu'il ne l'avait fait jusque-là dans les nouvelles idées, reconnut à cette occasion que : « le caractère chimique d'une combinaison ne dépend pas de la nature de ses éléments, mais de la position relative qu'ils occupent », Berzélius répliqua que les bases organiques n'étaient autre chose que des ammoniaques *copulées* ou *conjuguées*. Ainsi il décomposait la formule de l'aniline en $C^{12}H^{4}.NH^{3}$, et celle de la chloroaniline en $C^{12}H^{3}\,Cl.NH^{3}$. Ces deux combinaisons contenaient de l'ammoniaque comme principe constituant basique ; quant à la composition de leur copule, elle était sans importance.

« A partir de ce moment, cependant, la résistance de Berzélius à la théorie de ssubstitutions commença à céder. Ses partisans, dans leur joie de la découverte de la copule, oublièrent qu'à l'origine l'opposition du maître avait eu pour objet de combattre cette théorie ; ils reconnurent, comme Laurent, que le chlore peut remplacer l'hydrogène, qu'il peut revêtir les mêmes fonctions, et, une fois la copule admise, tout ce qui, jusqu'alors, leur avait paru absurde devint pour eux aussi simple qu'évident.

« Malgré cette concession. Berzélius resta fidèle jusqu'à la fin à la doctrine électro-chimique, justifiant ainsi lui-même ce qu'il avait dit dans son édition de 1827 : « L'habitude d'une opinion engendre souvent la conviction complète de sa justesse ; elle nous empêche d'en voir les points faibles et nous rend incapables d'accepter les preuves qui s'élèvent contre elle. »

« Grâce à la nécessité d'interpréter les faits sans vouloir renoncer au système dualistique, il avait dû imaginer à l'infini des radicaux fort hypothétiques. Ses formules étaient devenues extrêmement compliquées. Aussi, après la mort de Berzélius, qui survint en 1848, ses partisans eurent-ils une peine extrême à retransformer ses copules en radicaux.

« Pendant ce temps, la théorie des radicaux avait trouvé, de son côté, un appui solide dans les recherches classiques de M. Bunsen sur les combinaisons du cadodyle. Il avait découvert que toute cette série de corps contient un groupe d'atomes commun $C^{2}H^{6}As$, le *cadodyle*, qui présente tous les caractères d'un métal et peut s'obtenir à l'*état libre*.

« Quelques années après, MM. Kolbe et Frankland réussirent à préparer des hydrocarbures qu'ils regardèrent, en raison de leur composition et de leur mode de formation, comme les radicaux contenus dans les alcools. Ces corps, jusque là si hypothétiques étaient donc bien des corps réels, isolables. C'était un grand pas que venait de faire la théorie des radicaux ; ses représentants redoublèrent de zèle, et leurs recherches postérieures ont grandement contribué aux progrès de la chimie organique.

« La question, débattue depuis longtemps, de savoir si un radical pouvait contenir de l'oxygène, n'était point encore résolue. Berzélius avait énergiquement repoussé cette idée. Il avait déclaré formellement en 1843 que l'existence de radicaux oxygénés était inadmissible : autant considérer, disait-il, l'acide sulfureux comme radical de l'acide sulfurique, ou le peroxyde de manganèse comme celui de l'acide permanganique. « Un oxyde peut être un radical. Le

mot radical implique justement l'idée du corps qui, dans l'oxyde, est combiné à l'oxygène. »

« Les substitutions une fois admises dans la théorie des radicaux, on en vint à concevoir des radicaux substitués. Les adhérents de la théorie électro-chimique avaient dû faire une concession. Ils avaient été forcés de reconnaître que le chlore, qui est électro-négatif, peut prendre la place de l'hydrogène, élément éminemment électro-positif, sans qu'il en résulte d'altération essentielle dans les propriétés du composé. Mais, si le chlore se comportait ainsi, pourquoi n'en était-il pas de même de l'oxygène ? La théorie des radicaux n'était jamais à court d'hypothèses, et on alla jusqu'à supposer que, lorsque le chlore prend la place de l'hydrogène, ou vice versa, ces éléments, ou au moins l'un d'eux, possèdent dans le cas spécial des propriétés chimiques différents de celles qu'ils ont d'ordinaire. »

Jusqu'en 1835, toutes les théories sur la constitution des composés organiques étaient fondées sur l'idée dualistique ; la théorie des radicaux avait été développée dans le sens dualistique, la théorie de l'éthérène de Dumas, ainsi que celle des copules, sont dualistiques. Il y a toujours deux éléments ou deux groupes d'éléments opposés l'un à l'autre. La conception des noyaux d'après laquelle les composés étaient regardés comme des polyèdres dont les éléments constitutifs occupent les arêtes, les faces ou les sommets, celle des types mécaniques qui comparent les corps à des systèmes planétaires étaient cependant neuves et originales.

Telle était la situation générale de la chimie organique lorsque commença à se faire sentir l'influence de Gerhardt. Mais avant de rapporter les travaux de cet éminent chimiste, et pour suivre l'ordre historique, surtout en ce qui concerne la théorie des types, nous céderons la parole à Wurtz, qui, de sa plume élégante, va nous donner un excellent résumé des idées émises par différents chimistes antérieurement à 1856, époque à laquelle parut le *Traité de chimie organique de Gerhard*.

« A partir de 1849 se sont succédé divers travaux qui ont vivement excité l'attention des chimistes et ont poussé Gerhardt lui-même dans des voies nouvelles ; nous voulons parler de la découverte des ammoniaques composés par M. Wurtz, et de celle des éthers mixtes qu'on doit à M. Williamson.

« Ces travaux ont amené une conciliation entre la théorie des radicaux et celle des substitutions. Jusque là rivales, elles se sont fondues dans une théorie nouvelle, celle des types. Mais pour bien faire ressortir l'origine et la portée de cette théorie, il est nécessaire de prendre les choses de plus haut.

« En 1839, M. Dumas avait découvert l'acide chloracétique. Cet acide dérive de l'acide acétique par la substitution de 3 équivalents de chlore à 3 équivalents d'hydrogène, tous les autres éléments demeurant les mêmes. Mais, chose remarquable, cette introduction du chlore dans la molécule n'a pas imprimé une modification profonde aux propriétés fondamentales de l'acide acétique. Son dérivé chloré est, comme lui, un acide monobasique et peut subir par l'action de certains réactifs des dédoublements analogues. Ces faits n'admettent, d'après M. Dumas, qu'une seule explication : en se substituant à l'hydrogène dans l'acide

acétique le chlore prend la place de cet élément et *joue le même rôle* dans le nouveau composé. Il exprime cela en disant que l'acide acétique et l'acide chloracétique appartiennent au même *type chimique*. Il admet d'ailleurs que les propriétés d'une combinaison dépendent moins de la nature des atomes qu'elle renferme que de leur groupement et de leur position dans la molécule.

« Ces idées sont conformes à celles que Laurent avait émises lui-même, mais, s'appuyant sur des faits nouveaux et importants, elles ont eu plus d'autorité. En outre, l'idée de la conservation du type, après la substitution d'un élément à un autre, dans un composé donné, a été énoncée plus clairement que Laurent ne l'avait fait dans sa théorie des noyaux.

« M. Dumas a donc rangé dans le même type chimique tous les mêmes corps qui renferment le même nombre « d'équivalents » groupés de la même manière, et qui possèdent en outre les mêmes propriétés fondamentales. Mais il fait remarquer aussi que ces propriétés peuvent se modifier par le fait des substitutions.

« Des corps renfermant le même nombre d'équivalents, mais qui diffèrent par leurs propriétés fondamentales, peuvent être réunis dans le même *type mécanique*. Il est juste d'ajouter que M. Regnault, dans ses travaux remarquables concernant l'action du chlore sur la liqueur des Hollandais et sur l'éther chlorhydrique, avait déjà appelé l'attention sur la conservation du groupement atomique par le fait de telles substitutions.

« C'est ainsi que l'idée des types a été introduite dans la science ; mais sous cette première forme elle n'était pas susceptible de grands développements. Se bornant à exprimer d'une façon élégante et précise, les rapports que les substitutions créent entre un composé donné et ses dérivés, elle admettait autant de types qu'il existe de composés capables de se modifier par substitution et elle laissait ces derniers sans aucun lien. C'était donc une idée ingénieuse et vraie ; mais elle ne semblait pas destinée à devenir une théorie générale. Elle l'est devenue pourtant en se modifiant.

« Depuis longtemps les chimistes, frappés de ce fait que les alcaloïdes naturels renferment tous de l'azote et donnent de l'ammoniaque par la distillation sèche, pressentaient l'existence de rapports intime entre « l'acali volatil » et les alcalis organiques. Berzélius avait admis que ces derniers doivent toujours leurs propriétés alcalines à de l'ammoniaque toute formée et intimement conjuguée à leurs éléments. Plus tard, la grande découverte des amides, que l'on doit à M. Dumas, a fait surgir un autre point de vue. On pensait que les alcaloïdes renferment, comme élément commun, le principe générateur des amides qu'on a nommé amidogène, et qui est de l'ammoniaque, moins un atome d'hydrogène.

« Cette question importante de la constitution des bases organiques a été éclaircie par la découverte d'une classe de corps qui offrent avec l'ammoniaque les relations de compositions et de propriétés les plus frappantes : même tendance à s'unir aux acides, même causticité, même solubilité dans l'eau, même odeur. En annonçant l'existence de ces « ammoniaques composées », M. Wurtz a exprimé l'opinion qu'on pouvait les envisager, soit comme de l'éther dans lequel l'oxygène était remplacé par de l'amidogène, soit comme de l'ammoniaque

dans laquelle I équivalent d'hydrogène était remplacé par I équivalent d'un radical alcoolique. L'idée de les comparer à l'ammoniaque prise comme type était donc énoncée dans cette première communication, et, de fait, s'imposait à l'esprit par une surprenante analogie de propriétés. Quelques mois plus tard, M. Hofmann, guidé par sa brillante découverte de la diéthylamine et de la triéthylamine, a accentué davantage l'idée typique et l'a fait triompher en envisageant toutes ces bases comme de l'ammoniaque dans laquelle 1, 2 ou 3 atomes d'hydrogène sont remplacés par 1, 2 ou 3 groupes ou radicaux alcooliques.

« Ainsi le type ammoniaque était créé, car il était facile d'étendre aux autres alcaloïdes et principalement aux bases volatiles, qu'on savait déjà préparer par les voies synthétiques, le point de vue qui s'adaptait si bien aux bases éthylées. Remarquons aussi que la théorie des substitutions s'emparait des radicaux. L'éthylamine n'est plus une combinaison binaire d'éthyle et d'amidogène, c'est de l'éther dont l'oxygène est remplacé par de l'amidogène, ou de l'ammoniaque dans laquelle le radical éthyle s'est substitué à de l'hydrogène. Ici le mot radical est pris dans le sens de groupe d'atomes capables de se combiner à d'autres atomes par voie de substitution. Il n'est plus question de radicaux tout isolés, tout prêts à former des combinaisons binaires par voie d'addition, affectant, en un mot, les allures des corps simples ; ce sont plutôt les résidus de Gerhardt qui passent intacts d'une combinaison dans une autre. Mais ils ne vont point s'y confondre dans la masse des éléments; ils gardent dans la molécule une place déterminée et une individualité distincte marquée par la formule même. Celle-ci n'est plus une expression unique. C'est une formule rationnelle indiquant clairement les rapports de composition des bases nouvelles avec l'ammoniaque. Ainsi, au moment même où la théorie des radicaux et celle des substitutions allaient se fondre dans la théorie des types, les formules rationnelles sont remises en honneur comme un moyen d'exprimer les liens de parenté des corps.

« Une nouvelle impulsion est ainsi donnée et une nouvelle découverte va accélérer le mouvement. En 1851, M. Williamson a publié ses belles recherches sur l'éthérification et sur l'existence d'éthers mixtes, recherches qui ont introduit dans la science le type eau.

« Laurent avait déjà comparé à l'eau l'oxyde de potassium anhydre et la potasse caustique. Il avait indiqué par des formules abrégées et ingénieuses, les relations de compositions qui existent entre l'alcool et l'éther. Ses idées ont été développées avec talent par un chimiste américain, M. Sterry-Hunt.

« M. Williamson est allé plus loin : il a comparé à l'eau non seulement les alcools et les éthers, mais encore les acides et les sels de la chimie minérale. L'eau étant formée de 1 atome d'oxygène et de 2 atomes d'hydrogène, on peut remplacer ces derniers, soit par les atomes d'autres corps simples, soit par des groupes faisant fonction de radicaux. Remplacez dans une molécule d'eau l'atome d'hydrogène par un groupe éthylique, vous aurez de l'alcool ; le second atome d'hydrogène étant lui-même remplacé par de l'éthyle, il en résultera de l'éther. La potasse représente de l'eau dont un atome d'hydrogène a été rem-

placé par le potassium ; qu'on remplace l'autre atome d'hydrogène par un radical d'acide, cette double substitution donnera naissance à un sel. Ainsi, l'acétate de potassium dérive d'une molécule d'eau par la substitution de un atome de potassium à un atome d'hydrogène, l'autre atome d'hydrogène étant remplacé par le radical acétyle. M. Williamson a même prévu l'existence d'un corps qui dériverait de l'eau par la substitution de deux groupes acétyle aux deux atomes d'hydrogène et qui serait à l'acide acétique ce que l'éther est à l'alcool. C'est l'anhydride acétique, qui a été découvert plus tard par Gerhardt.

« Tous ces corps appartiennent au même type. Ils renferment tous un atome d'oxygène et deux autres éléments simples ou composés représentant les deux atomes d'hydrogène de l'eau. A travers toutes les substitutions que peut éprouver la molécule, son squelette demeure en quelque sorte le même et offre la structure relativement simple d'une molécule d'eau.

« Telles sont les idées émises par M. Williamson. A l'époque où Gerhardt a été amené à les adopter, le type eau était donc tout fait, ainsi que le type ammoniaque. Gerhardt faisant fructifier une idée qui avait germé avant lui, y ajouta le type hydrogène et le type acide chlorhydrique. En outre, il donna une nouvelle extension au type eau par sa belle découverte des acides organiques anhydres.

« Il avait nié autrefois l'existence d'anhydrides dérivant d'acides monobasiques et a eu la singulière fortune de les découvrir lui-même. En faisant réagir le chlorure du radical acétyle sur l'acétate de sodium, il a obtenu cet anhydride acétique dont M. Williamson avait prédit l'existence. Ce corps renferme deux groupes acétyle unis à un seul atome d'oxygène comme l'eau renferme deux atomes d'hydrogène unis à un seul atome d'oxygène. Les deux groupes acétyle, ou radicaux de l'acide acétique, jouent dans l'anhydride acétique le rôle de corps simple et y occupent en quelque sorte la place qu'occupent les deux atomes d'hydrogène dans la molécule d'eau. C'est ainsi que le type eau, créé par M. Williamson, fut élargi par Gerhardt, qui a généralisé l'idée des types ».

Le meilleur moyen de faire connaître les idées de Gerhardt est de transcrire textuellement les pages qui se trouvent dans le IVe volume de sa *Chimie organique*; par la grande influence qu'elles ont exercé sur les doctrines actuelles, elles sont devenues historiques et méritent d'être lues entièrement. Les théories du célèbre chimiste seront mieux connues ainsi que par une sèche analyse.

« *Sens des formules.* — C'est un préjugé si généralement répandu qu'on peut, par les formules chimiques, exprimer la constitution moléculaire des corps, c'est-à-dire le véritable arrangement de leurs atomes, que j'aurai peut-être de la peine à persuader du contraire quelques-uns de mes lecteurs ; la préexistence dans le sulfate de baryte, par exemple, de l'acide sulfurique et de la baryte semble si évidente, si conforme à toutes les vérités acquises, qu'il peut paraître téméraire de vouloir combattre cette opinion. Cependant rien n'est plus facile que de démontrer qu'elle repose sur une illusion, sur une fausse interprétation des phénomènes.

« Ceux qui admettent que le sulfate de baryte renferme tout formés de l'acide sulfurique et de la baryte se fondent sur ce fait, que ce sel se produit par la combinaison directe de ses deux parties constituantes, et peut de nouveau y être trans-

formé. Mais le sulfate de baryte se produit aussi par la combinaison de l'acide sulfureux et du peroxyde de baryum, ou par la combinaison du sulfure de baryum avec l'oxygène, et l'on peut également convertir de nouveau le sulfate de baryte en acide sulfureux ou en sulfure de baryum. Si la constitution moléculaire d'un composé chimique pouvait se déduire de son mode de formation, on aurait donc, pour le sulfate de baryte, au moins trois formules différentes :

$$SO^3 + Ba^2O$$
$$SO^2 + Ba^2O^2$$
$$SBa^2 + O^4.$$

« Voici pourquoi les chimistes donnent la préférence à la première formule : c'est qu'elle a l'avantage d'éveiller en nous le souvenir d'une certaine somme d'analogies, d'un certain nombre de corps ou de faits semblables, et, en particulier, celui des doubles décompositions dont le sulfate de baryte est susceptible, à l'instar d'autres sulfates ou d'autres sels de baryte. Lorsque nous représentons le sulfate de baryte comme la combinaison d'un acide et d'une base, c'est moins pour exprimer le mode de formation de ce sel par la réunion directe de l'acide et de la base, que pour rappeler sa ressemblance, sous le rapport des transformations chimiques, avec le sulfate de plomb et le sulfate de fer, avec le phosphate de baryte ou le nitrate de baryte; nous voulons ainsi rappeler qu'on peut, dans le sulfate de baryte, remplacer l'oxyde de baryum par l'oxyde de plomb ou l'oxyde de fer, et le transformer en d'autres sulfates, ou bien remplacer l'acide sulfurique par l'acide phosphorique ou l'acide nitrique, et le transformer en d'autres sels de baryte; en un mot, la formule qui fait du sulfate de baryte une espèce d'édifice double, composé d'acide et de base, doit rappeler qu'on peut convertir ce corps, par double décomposition, en un certain nombre de composés analogues. Voilà le vrai sens de la doctrine dualistique et de la nomenclature, qui y est basée; ce qui n'exclut pas l'emploi, pour certaines démonstrations, des formules représentant le sulfate de baryte comme une combinaison d'acide sulfureux et de peroxyde de baryum, ou d'oxygène et de sulfure de baryum. Si ces dernières formules expriment moins d'analogies que la formule dualistique, elles font ressortir, de leur côté, certains rapports de composition et de réaction qui ne sont point rendus sensibles par la notation du sulfate de baryte comme combinaison d'acide et de base.

« Il y a une vingtaine d'années, les premiers travaux sur les alcools et les éthers provoquèrent des discussions plus animées. Les chimistes étaient divisés en deux camps : les uns représentaient l'éther comme une combinaison d'éthyle et d'oxygène, les autres l'envisageaient comme une combinaison d'eau et d'hydrogène bicarboné; chacun des deux partis apportait des faits nombreux à l'appui de sa doctrine. Aujourdhui la théorie de l'éthyle est presque universellement adoptée (sous une forme, il est vrai, modifiée); est-ce parce que réellement la théorie de l'éthyle aurait été reconnue comme plus vraie que la théorie de l'hydrogène bicarboné ? Je ne le pense pas : dans mon opinion, les deux théories disent moins qu'elles n'avaient la prétention d'affirmer; ni l'une, ni l'autre ne sauraient donner la constitution absolue de l'éther, chacune ne fait que résu-

mer un certain nombre d'analogies ; seulement la théorie de l'éthyle comprend plus d'analogies que la théorie de l'hydrogène bicarboné : et ce qui a fait la fortune de la première, c'est que les analogies qu'elle exprime sont du même ordre que celles qui ont fait donner la préférence à la formule du sulfate de baryte comme combinaison d'acide et de base. Logiquement la théorie de l'éthyle devait survivre à la théorie de l'hydrogène bicarboné, du moment qu'en chimie minérale la formule dualistique du sulfate de baryte se maintenait à l'exclusion des formules rappelant d'autres modes de formation de ce sel. Ceci, bien entendu, n'empêche pas d'être parfaitement rationnelle la formule qui représente l'alcool comme une combinaison d'eau et d'hydrogène bicarboné, puisqu'on peut transformer l'alcool en eau et en gaz oléfiant, tout comme on peut effectuer la réaction inverse et convertir le gaz oléfiant en alcool.

« Parlerai-je des deux théories applicables aux sels ammoniacaux et aux sels des alcalis organiques ? La théorie de l'ammonium rappelle les doubles échanges dont les sels sont susceptibles, et l'analogie qu'ils offrent, sous ce rapport, avec les sels métalliques ; elle correspond à la théorie de l'éthyle. La théorie de l'ammoniaque exprime la formation des sels ammoniacaux par la combinaison de l'alcali avec les acides : elle correspond à la théorie de l'hydrogène bicarboné. Suivant l'analogie qu'on a en vue d'exprimer, on pourra choisir des formules écrites dans l'une ou dans l'autre théorie.

« En résumé, les formules chimiques n'expriment et ne peuvent exprimer que des rapports, des analogies ; les meilleures sont celles qui rendent sensibles le plus de rapports, le plus d'analogies.

« Ce caractère des formules chimiques rend évidemment oiseuses toutes les discussions qui portent uniquement sur la question de savoir *sous quelle forme* est engagé dans une combinaison tel élément ou tel groupe d'éléments, qu'on peut en extraire ou qu'on y a fait entrer, si l'on n'attache pas à cette forme une idée précise de réactions ou de propriétés chimiques. Je conçois qu'on dise de certains corps azotés qu'ils renferment l'azote sous forme de vapeur nitreuse NO^4, pour faire entendre que l'azote y a été introduit par l'acide nitrique, qu'ils font explosion par la chaleur comme les nitrates, qu'ils se réduisent par l'hydrogène sulfuré, etc. ; je conçois encore qu'on distingue deux isomères, comme l'éther méthyl-acétique et l'éther éthyl-formique, en disant que l'un renferme le carbone et l'hydrogène sous forme de méthyle et d'acétyle, l'autre contenant les mêmes éléments sous forme d'éthyle et de formyle, pour indiquer ainsi qu'en plaçant ces deux corps sous l'influence du même réactif, on obtient avec l'un de l'esprit de bois et de l'acide acétique, avec l'autre de l'esprit de vin et de l'acide formique. Ici la forme a un sens déterminé ; les manières de la représenter graphiquement, c'est-à-dire de figurer par des signes les réactions auxquelles correspond chaque forme, pourront bien ne pas être les mêmes pour deux chimistes, et cependant exprimer au fond le même fait, les mêmes rapports. Deux expérimentateurs ne peuvent donc discuter sur la forme d'un élément ou d'un groupe d'éléments engagés dans une combinaison, que s'ils emploient chacun les mêmes signes, les mêmes formules, pour exprimer les mêmes choses ; la discussion peut aboutir, dans ce cas seulement, quand l'un vient à démontrer, par

l'expérience, que son contradicteur s'est trompé sur un fait, qu'il a exécuté une analyse défectueuse ou qu'il a mal observé une réaction. Mais toute discussion demeure nécessairement stérile lorsqu'elle porte uniquement sur la configuration des formules, alors qu'on est d'accord sur les faits. Non pas que le choix de la notation soit une chose absolument indifférente ; je considère, au contraire, une notation rationnelle et régulière comme un instrument essentiel de progrès, comme un puissant moyen de provoquer et de développer les idées. Une notation est d'autant meilleure qu'elle rappelle à l'esprit plus d'analogies, qu'elle lui suggère plus de pensées fécondes ; elle peut être concise et correcte, ou prolixe et confuse, comme le style dans la langue parlée ou écrite ; ce sont là des qualités ou des défauts inhérents à l'individualité de chacun, auxquels nous pouvons atteindre ou dont nous pouvons nous corriger par plus ou moins d'efforts.

« On peut donc, sans doute, différer dans l'appréciation de la convenance d'un mode de notation : tel genre de symboles ou de signes qui nous paraît expressif et saisissant, et avec l'usage duquel nous sommes familiarisés, peut n'avoir pas le même caractère aux yeux d'autres chimistes, habitués à une notation différente. Mais ce que je ne comprends pas, c'est que des chimistes, parlant chacun en quelque sorte une langue particulière, en viennent entre eux à des discussions alors qu'ils sont parfaitement d'accord sur les faits. De semblables discussions sont toujours sans résultat, soit parce que, sans s'en douter, chacun exprime les mêmes faits dans une langue qui n'est pas comprise de son contradicteur, soit parce que les uns et les autres attribuent à la langue des formules un sens qu'elle ne saurait avoir, celui d'exprimer l'arrangement moléculaire. Les mêmes chimistes s'entendraient infailliblement s'ils traduisaient réciproquement en termes précis les mots dont ils se servent, s'ils faisaient usage de la même mesure, de la même unité de comparaison pour exprimer les relations observées par eux.

« J'ai publié, il y a quelques années, des recherches sur plusieurs nouvelles combinaisons de platine. Mes résultats n'ont pas été contestés, mais on a vivement attaqué mes formules. Pour rappeler l'analogie si complète que ces combinaisons présentent avec les sels d'ammoniaque et avec les sels métalliques ordinaires, pour exprimer en même temps les relations qui existent entre elles et d'autres sels de platine, je les avais représentées comme formées d'une ammoniaque dans laquelle l'hydrogène était remplacé par l'un ou par l'autre équivalent du platine : quoi de plus simple pour indiquer qu'on peut opérer dans ces composés toute une série de doubles décompositions parfaitement semblables aux doubles décompositions ordinaires ? Cependant un chimiste étranger trouve extravagantes ces formules, leur attribuant évidemment un sens qui a été loin de ma pensée, et prétend dire une chose plus vraie en considérant mes composés comme des sels de platine *copulés* avec de l'ammoniaque : ainsi pour le chimiste mon nitrate de platin-ammonium ou de platinamine est du nitrate de bioxyde de platine copulé avec de l'ammoniaque. Mon honorable contradicteur me permettra de lui dire qu'il se trompe sur le sens de mes formules et des siennes propres : les unes et les autres ne peuvent représenter que de simples rapports ou réactions, et non l'arrangment moléculaire ; or, comme nous sommes d'accord

sur ces rapports et ces réactions, nous ne différons donc que sur la manière de les rendre sensibles, sur la langue dans laquelle nous les exprimons. Reste à savoir seulement, qui de nous deux parle la langue la plus intelligible et la plus claire ; c'est là un point que le lecteur appréciera quand il connatira les principes sur lesquels est basée ma notation, et qu'il trouvera exposés dans les paragraphes suivants.

« *Équivalents chimiques, radicaux.* — Les formules chimiques, comme nous l'avons dit, ne sont pas destinées à représenter l'arrangement des atomes ; mais elles ont pour but de rendre évidentes, de la manière la plus simple et la plus exacte, les relations qui rattachent les corps entre eux sous le rapport des transformations.

« Toute transformation, toute réaction chimique peut se rendre par une *équation* entre les matières réagissantes et les produits de la réaction. Représenter un corps par une *formule rationnelle*, c'est résumer par des signes de convention un certain nombre d'équations dans lesquelles figurent ce corps, un corps étant pris pour unité de comparaison. Les formules rationnelles sont donc en quelque sorte des équations contractées.

« Soient, par exemple, les réactions suivantes : le chlorure de benzoïle et l'ammoniaque donnent de la benzamide et de l'acide chlorhydrique ; l'acide benzoïque anhydre et l'ammoniaque donnent de la benzamide et de l'eau ; la benzamide et la potasse caustique donnent de l'ammoniaque et du benzoate de potasse. Ces réactions s'expriment par les équations :

$$C^7H^5OCl + NH^3 = C^7H^7NO + HCl$$
$$C^{14}H^{10}O^3 + 2NH^3 = 2C^7H^7NO + H^2O$$
$$C^7H^7NO + KHO = NH^3 + C^7H^5KO$$

« Ces trois équations, où les termes benzamide C^7H^7NO et ammoniaque NH^3 sont communs à chacune, peuvent s'écrire ainsi :

$$C^7H^7NO = NH^3 + C^7H^5OCl - HCl$$
$$2C^7H^7NO = 2NH^3 + C^{14}H^{10}O^3 - H^2O$$
$$C^7H^7NO = NH^3 + C^7H^5KO^2 - KHO$$

ou bien

$$C^7H^7NO = NH^3 + C^7H^5O + Cl - H - Cl$$
$$2C^7H^7NO = 2NH^3 + 2(C^7H^5O) + O - 2H - O$$
$$C^7H^7NO = NH^3 + C^7H^5O + KO - H - KO$$

Ce qui donne en définitive :

$$C^7H^7NO = NH^3 - H + C^7H^5O$$
$$2C^7H^7NO = 2NH^3 - 2H + 2(C^7H^5O)$$
$$C^7H^7NO = NH^3 - H + C^7H^5O$$

« En termes de chimie, cela veut dire que la benzamide se comporte, dans les réactions citées, comme de l'ammoniaque à laquelle manque un atome d'hydrogène, auquel atome d'hydrogène sont *substitués* les éléments C^7H^5O. Comme formule rationnelle de la benzamide, rapportée à l'ammoniaque, on écrira donc :

$$NH^2(C^7H^5O) \text{ ou } N \left\{ \begin{matrix} C^7H^5O \\ H \\ H \end{matrix} \right.$$

« Les réactions chimiques du genre des précédentes, où deux corps par leur décomposition réciproque, produisent deux autres corps, sont connues sous le nom de *doubles décompositions*. On peut, en effet, les représenter comme des substitutions ou des échanges d'éléments s'effectuant sur chacun des deux corps mis en présence. Dans la première réaction, le chlorure de benzoïle échange les éléments C^7H^5O pour H, et l'ammoniaque échange H pour les éléments C^7H^5O :

$$Cl, C^7H^5O + N \left\{ \begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix} \right.$$
$$= Cl, H + N \left\{ \begin{matrix} C^7H^5O \\ H \\ H \end{matrix} \right.$$

« Dans la deuxième réaction, l'acide benzoïque anhydre échange C^7H^5O pour H, et l'ammoniaque échange H pour C^7H^5O :

$$O \left\{ \begin{matrix} C^7H^5O \\ \\ C^7H^5O \end{matrix} \right. + 2N \left\{ \begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix} \right.$$
$$= O \left\{ \begin{matrix} H \\ \\ H \end{matrix} \right. + 2N \left\{ \begin{matrix} C^7H^5O \\ H \\ H \end{matrix} \right.$$

« Dans la troisième réaction, la benzamide échange C^7H^5O pour H, et la potasse échange H pour C^7H^5O :

$$N \left\{ \begin{matrix} C^7H^5O \\ H \\ H \end{matrix} \right. + O \left\{ \begin{matrix} H \\ \\ K \end{matrix} \right.$$
$$= N \left\{ \begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix} \right. + O \left\{ \begin{matrix} C^7H^5O \\ \\ K. \end{matrix} \right.$$

« J'appelle *radicaux* ou *résidus* les éléments de tout corps, qui peuvent être ainsi transportés dans un autre corps par l'effet d'une double décomposition, ou qui y ont été introduits par une semblable réaction. Ainsi le chlorure de benzoïde anhydre, la benzamide, renfermant le radical C^7H^5O (benzoïle) ; l'ammoniaque, l'eau, la potasse renferment le radical H (hydrogène). Comme d'un autre côté, dans les exemples cités, l'échange a lieu, non seulement entre le benzoïle et l'hydrogène, mais encore entre le chlore et l'azote (le chlorure de benzoïle devient azoture de benzoïle et d'hydrogène), ainsi qu'entre l'oxygène et l'azote (l'oxyde de benzoïle devient azoture de benzoïle et d'hydrogène, l'azoture de benzoïle et d'hydrogène devient oxyde de benzoïle et de potassium), la

dénomination de radicaux est aussi applicable au chlore du benzoïle et de l'acide chlorhydrique, à l'azote de l'ammoniaque et de la benzamide, à l'oxygène de l'eau et de l'acide benzoïque anhydre, etc.

« On voit d'après cela que, contrairement à la plupart des chimistes, *je prends l'expression de radical dans le sens de rapport, et non dans celui de corps isolable ou isolé*. Je distingue donc le radical hydrogène du gaz hydrogène, le radical chlore du chlore libre ; bien mieux, si l'on veut représenter par des formules rationnelles l'hydrogène ou le chlore libres, l'étude des réactions conduit à écrire le gaz hydrogène par les deux radicaux HH et le gaz chlore par les deux radicaux ClCl. Dans la nomenclature usuelle, le gaz hydrogène serait donc l'hydrure d'hydrogène, et le gaz chlore serait le chlorure de chlore; cela veut dire que le gaz chlore et le gaz hydrogène résultent de doubles décompositions, ou peuvent donner lieu à de doubles décompositions entièrement semblables à celles qui ont fait appeler l'essence d'amandes amères hydrure de benzoïle, et la même essence chlorée chlorure de benzoïle :

Gaz hydrogène, ou hydrure d'hydrogène	H,H.
Essence d'amandes amères, ou hydrure de benzoïle	H, C^7H^5O.
Gaz chlore, ou chlorure de chlore	ClCl.
Essence d'amandes amères chlorée, ou chlorure de benzoïle	Cl, C^7H^5O.

« Si l'on traite, par exemple, le gaz chlore par de la potasse, on obtient du chlorure de potassium et de l'hypochlorite de potasse, par l'effet d'une double décomposition entièrement semblable à celle qui donne lieu au chlorure de potassium et au benzoate de potasse dans le traitement du chlorure de benzoïle par la potasse :

$$\left.\begin{matrix} Cl, Cl \\ + O \end{matrix}\right\} \begin{matrix} K \\ \\ K \end{matrix} \qquad \left.\begin{matrix} Cl, C^7H^5O \\ + O \end{matrix}\right\} \begin{matrix} K \\ \\ K \end{matrix}$$

$$= \left.\begin{matrix} Cl, K \\ + O \end{matrix}\right\} \begin{matrix} Cl \\ \\ K \end{matrix} \qquad = \left.\begin{matrix} Cl, K \\ + O \end{matrix}\right\} \begin{matrix} C^7H^5O \\ \\ K \end{matrix}$$

« Il est donc bien entendu qu'en parlant d'un radical je ne désigne aucun corps sous la forme et avec les propriétés qu'il aurait à l'état isolé ; mais je distingue simplement le *rapport* suivant lequel se substituent ou se transportent d'un corps à un autre, dans la double décomposition, certains éléments ou groupe d'éléments. Au reste, l'observation la plus superficielle démontre combien est grande la différence qui existe entre un élément, tel qu'il se présente à l'état libre, et ce même élément engagé dans une combinaison ; personne ne songerait à identifier les affinités chimiques du charbon noir ou du diamant avec celles du carbone engagé dans ces milliers de combinaisons appelées organiques ; la logique la plus vulgaire nous commande la même distinction à l'égard du chlore ou de l'hydrogène, et en général à l'égard de tous les corps simples ou composés.

« Ainsi qu'on l'a vu plus haut, j'emploie ordinairement comme *signes de la*

double décomposition, la virgule ou l'accolade par lesquelles je sépare les radicaux d'un corps. Ces signes deviennent inutiles lorsque les radicaux sont simples, comme dans l'acide chlorhydrique ou le gaz chlore. Quelquefois cependant, lorsqu'un corps, comme l'eau ou l'ammoniaque, renferme plusieurs atomes d'un même radical simple, l'accolade peut aussi être d'un emploi avantageux pour l'intelligence des réactions. Pour indiquer qu'un radical renferme les éléments de deux autres radicaux, ou qu'il a lui-même subi une double décomposition ayant eu pour effet de remplacer un de ses éléments par un autre élément ou par un groupe d'éléments, on peut se servir de la parenthèse, comme dans les formes suivantes :

$$O \left\{ \begin{matrix} C^6H^4\,(NO^2)\,O \\ H \end{matrix} \right. \qquad\qquad Cl,\ As\,(C^2\,H^5)^2$$

« Je n'insisterai pas sur ces signes que chacun peut varier à son gré, suivant les convenances typographiques, pourvu qu'on leur donne toujours un sens précis. »

« *Double décomposition, réaction type.* — La double décomposition, comme nous l'avons dit, est l'interprétation en langage chimique des réactions représentées par une équation dont les deux membres se composent chacun de deux termes. Cette forme des réactions est de beaucoup la plus fréquente en chimie ; dans la pratique, elle donne toujours les résultats les plus nets, et c'est sur elle qu'est fondée en réalité la nomenclature dualistique.

« Il est cependant quelques réactions qui, pour notre perception immédiate, semblent ne pas être de doubles décompositions, soit que le nombre des termes diffère dans les deux membres de l'équation, soit que ce nombre, tout en y étant le même, la nature des produits nous fasse conclure à un autre genre de réaction.

« L'acide chlorhydrique et le zinc donnent deux produits : le gaz hydrogène et le chlorure de zinc (déplacement de l'hydrogène par le zinc) ; le perchlorure de phosphore et l'acide benzoïque donnent trois produits : l'acide chlorhydrique, le chlorure de benzoïle et l'oxychlorure de phosphore (transformation de deux corps en trois corps) ; le chlore et l'hydrogène donnent un seul produit, l'acide chlorhydrique (combinaison directe de deux corps) ; le cyanure de mercure se transforme par la chaleur en gaz cyanogène et en mercure métallique (dédoublement d'un corps). Il semble difficile, au premier abord, de voir des doubles décompositions dans ces quatre cas ; mais examinons-les chacun en particulier.

« «. Le dégagement du gaz hydrogène par le zinc et l'acide chlorhydrique peut être interprété comme une double décomposition.

« Comme nous l'avons déjà dit, la formule rationnelle de la molécule du gaz hydrogène se représente par HH ; l'analogie conduit à représenter de même la molécule du zinc métallique par *Zn*Zn. Ceci étant posé, au lieu d'admettre que le zinc déplace simplement l'hydrogène de l'acide chlorhydrique, on peut dire que le dégagement du gaz hydrogène est l'effet de deux doubles décompositions qui se suivent dans un intervalle tellement court que nos sens n'en peuvent

saisir que le résultat final. Ainsi, dans une première double décomposition, une molécule de zinc donnerait, avec une molécule d'acide chlorhydrique, une molécule d'hydrure de zinc et une molécule de chlorure de zinc :

$$ZnZn + ClH = ZnH + ClZn;$$

et l'hydrure de zinc, au contact d'une autre molécule d'acide chlorhydrique, se transformerait aussitôt, par une seconde double décomposition en gaz hydrogène et en une seconde molécule de chlorure de zinc :

$$ZnH + ClH = HH + ClZn.$$

« L'hydrure de zinc serait ainsi un produit intermédiaire dont la décomposition ultérieure et immédiate, au contact de l'acide chlorhydrique, fournirait le gaz hydrogène HH. Cette interprétation peut paraître spécieuse, puisqu'on ne connaît pas même l'hydrure de zinc dont elle suppose la formation. Mais le fait suivant rend mon explication bien plus vraisemblable qu'elle ne le paraît tout d'abord : on sait que le cuivre seul ne se dissout pas dans l'acide chlorhydrique (à l'abri de l'air), mais un alliage de zinc et de cuivre se dissout dans le même acide avec dégagement de gaz hydrogène, en donnant un mélange de chlorure de zinc et de chlorure de cuivre. Si l'on applique à cette réaction l'interprétation précédente, on a comme première double décomposition :

$$Cu^2Zn + ClH = Cu^2H + ClZn.$$

« Ici le produit intermédiaire est représenté par l'hydrure de cuivre ; or, on sait par les expériences de M. Wurtz, à qui l'on doit la découverte de ce corps, que l'hydrure de cuivre dégage du gaz hydrogène au contact de l'acide chlorhydrique ; la seconde double décomposition devient alors :

$$Cu^2H + ClH = HH + ClCu^2.$$

« Ainsi, en représentant le dégagement du gaz hydrogène par le zinc et l'acide chlorhydrique comme le résultat de deux doubles décompositions continues, on fait rentrer tout naturellement dans la catégorie des réactions ordinaires le fait de la dissolution, par l'acide chlorhydrique, du cuivre allié au zinc, dissolution qu'on ne parvient pas à expliquer d'une manière rationnelle si l'on considère le dégagement du gaz hydrogène comme l'effet d'un simple déplacement.

« Le phénomène suivant vient également à l'appui de mon interprétation. Lorsqu'on dégage du gaz hydrogène au moyen du zinc et de l'acide chlorhydrique, et qu'on verse un excès d'une solution concentrée de bichlorure de mercure sur la masse en réaction, on voit l'effervescence se calmer et même s'arrêter brusquement, tandis qu'il se produit de l'amalgame de zinc. Ici encore on conçoit aisément le phénomène en admettant, comme précédemment, que le zinc et l'acide chlorhydrique produisent d'abord du chlorure de zinc et de l'hydrure de zinc, et qu'ensuite l'hydrure de zinc, au moment de devenir libre, détermine une nouvelle double décomposition en rencontrant le chlorure de mercure :

$$ZnH + ClHg = ZnHg + ClH.$$

« Ce phénomène aussi ne se conçoit guère si l'on considère le dégagement de l'hydrogène par le zinc et l'acide chlorhydrique comme le résultat d'un déplacement.

« β. — Voici deux corps, le perchlorure de phosphore et l'acide benzoïque, qui, par leur réaction, donnent trois produits, le chlorure de benzoïle, l'acide chlorhydrique et l'oxy-chlorure de phosphore.

Ecrivons l'équation de la manière suivante;

$$O\left\{\begin{matrix}C^7H^5O\\H\end{matrix}\right. + Cl^3, PCl^3 = \frac{Cl,\ C^7H^5O}{Cl,\ H} + Cl^3, PO$$

Acide benzoïque hydraté	Perchlorure de phosphore	Chlorure de benzoïde, plus acide chlorhydrique	Oxychlorure de phosphore.

« Le deuxième membre de l'équation étant ainsi ramené à deux termes, la double décomposition devient évidente : l'acide benzoïque échange de l'oxygène O pour son équivalent de chlore Cl^3, mais le produit de cet échange se dédouble au moment de devenir libre : le chlorure de benzoïle et l'acide chorhydrique sont ici en quelque sorte *complémentaires* l'un de l'autre. Ceci n'est pas un cas unique ; on l'observe ordinairement lorsqu'un oxyde organique est transformé en son chlorure.

« Si, au lieu de faire agir le perchlorure de phosphore sur l'acide benzoïque hydraté, on traitait par le même agent l'acide benzoïque anhydre, on aurait :

$$O\left\{\begin{matrix}C^7H^5O\\C^7H^5O\end{matrix}\right. + Cl^3, PCl^3 = \frac{Cl,\ C^7H^5O}{Cl,\ C^7H^5O} + Cl^3, PO$$

Acide benzoïque anhydre	Perchlorure de phosphore	2 mol. de chlorure de benzoïle	Oxychlorure de phosphore.

« Ici, où deux corps produisent deux autres corps, la double décomposition ne serait contestée par personne ; mais l'équation qui la représente n'est-elle pas entièrement semblable à la précédente ?

« γ. — Beaucoup de corps, tels que l'oxygène, le chore, etc., semblent se combiner purement et simplement avec d'autres corps ; mais on peut aussi interpréter cette combinaison comme une double décomposition.

« Si, comme nous l'admettons, la molécule du chlore libre renferme $ClCl$, et celle de l'hydrogène HH, on est naturellement conduit à considérer la formation de l'acide chlorhydrique comme le résultat d'une double décomposition :

$$ClCl + HH = ClH + ClH.$$

« Cette interprétation est d'autant plus rationnelle que, dans l'action du chlore sur les matières organiques, on voit toujours intervenir un *nombre pair* d'atomes de chlore, qu'il y ait fixation du chlore sans dégagement d'acide chlorhydrique, ou bien enlèvement de l'hydrogène avec dégagement d'acide chlorhydrique, comme dans les exemples suivants :

C^2H^6O	+	Cl^2	=	$2HCl$	+	C^2H^4O
Alcool						Aldéhyde
$C^2H^4O^2$	+	Cl^6	=	$3HCl$	+	$C^2HCl^3O^2$
Ac. acétique						Ac. chloracétique
C^2H^4	+	Cl^2	=	$C^2H^4Cl^2$		
Gaz oléfiant				Liqueur des Hollandais		
C^6H^6	+	Cl^6	=	$C^6H^6Cl^6$		
Benzine				Trichlorure de benzine		

« Dans les cas où il se forme de l'acide chlorhydrique, la double décomposition est évidente, s'il est vrai que le chlore libre et l'hydrogène libre la déterminent par leur rencontre ; dans les autres cas, où la réaction ne donne lieu qu'à un seul produit sans acide chlorhydrique, il semble difficile, au premier abord, d'admettre qu'il y ait autre chose qu'une fixation pure et simple de chlore par la matière organique. Cependant l'examen attentif de tous les corps résultant d'une semblable combinaison directe révèle une propriété qui dénote une véritable double décomposition ayant lieu *sans que l'acide chlorhydrique produit soit mis en liberté*. En effet, la liqueur des Hollandais, le trichlorure de benzine, et tous les hydrocarbures chlorés d'une origine semblable, ont la propriété de se dédoubler en acide chlorhydrique et en un autre produit chloré, lorsqu'on les traite par la potasse alcoolique ; alors

$C^2H^4Cl^2$ devient $C^2H^3Cl + ClH$
$C^6H^6Cl^6$ devient $C^6H^3Cl^3 + 3ClH$, etc.

« Par cette réaction, les composés résultant de la combinaison directe du chlore rentrent donc dans les cas ordinaires où l'action du chlore a pour effet la formation immédiate de l'acide chlorhydrique. On voit ainsi que deux corps peuvent opérer dans leur sein une double décomposition, lors même qu'on n'obtient qu'un seul produit, renfermant la somme des éléments mis en présence de part et d'autre ; seulement alors les produits de la double décomposition, au lieu de se séparer, restent réunis.

« Une semblable interprétation peut être donnée de la combinaison directe de l'oxygène avec d'autres corps. Lorsque le sulfure de potassium se transforme par le grillage en sulfate de potasse, ou que l'essence d'amandes amères se convertit au contact de l'air en acide benzoïque, je dis qu'il peut y avoir double décomposition entre l'oxygène et le sulfure de potassium ou l'essence d'amandes amères, comme dans les cas où le chlore se fixe sur un hydrogène carboné, sans produire un dégagement immédiat d'acide chlorhydrique : c'est que, comme dans ce dernier cas, les produits de l'action de l'oxygène restent combinés. La molécule de l'oxygène libre étant composée de plusieurs atomes (de deux au moins), il se forme, par double décomposition, de l'acide sulfurique anhydre et de l'oxyde de potassium ; mais ces deux produits demeurent unis, et peuvent ultérieurement être séparés, comme dans le cas de la liqueur des Hollandais :

$$SK^2 + O^3O = \underbrace{SO^3 + K^2O}_{\text{restent combinés.}}$$

« On dira de même, pour l'essence d'amandes amères, que l'oxygène, en agissant sur elle, donne, par double décomposition, de l'acide benzoïque anhydre et de l'eau, deux produits qui restent combinés. J'emploie ici à dessein l'hypothèse ordinaire qui admet la préexistence de l'acide anhydre dans les acides hydratés et dans les sels, non pas qu'il faille réellement supposer cette préexistence, mais je m'en sers comme d'une image pour faire ressortir d'une manière plus saisissante que l'oxygène, lorsqu'il est directement fixé par le sulfure de potassium ou l'essence d'amandes amères, donne lieu à deux produits susceptibles de se séparer ou de se scinder ultérieurement. Nos sens ne perçoivent donc pas ici la double décomposition, parce qu'elle a lieu au sein des molécules, sans entraîner, comme dans les cas ordinaires, la séparation immédiate des deux produits.

« Au reste, pour se rendre compte de cette action de l'oxygène, on n'a qu'à se rappeler comment d'autres corps réputés simples, tels que le chlore, le soufre, le phosphore, se comportent avec les corps composés, par exemple, avec la potasse. Ainsi que nous l'avons déjà dit, le chlore libre se comporte avec la potasse, comme une foule de chlorures, tels que le chlorure de cyanogène, le chlorure de benzoïle, etc. : le chlore produit du chlorure de potassium et de l'hypochlorite de potasse, tout comme le chlorure de cyanogène ou le chlorure de benzoïle donnent du chlorure de potassium et du cyanate ou du benzoate de potasse. Il y a donc double décomposition entre le gaz chlore et la potasse, comme entre les chlorures cités et la potasse. Il en est de même du soufre et de la potasse ; car il se produit du sulfure et de l'hyposulfite. Il en est de même encore du phosphore et de la potasse, qui, en réagissant, donnent du phosphure et de l'hypophosphite. Dans tous ces cas on voit de doubles décompositions, dont les produits se séparent immédiatement, du moins quand on les traite par l'eau. Faut-il donc admettre que l'oxygène se comporte avec les corps composés autrement que ses analogues, le soufre, le chlore, le phosphore ? N'est-il pas plus rationnel de dire que l'oxygène aussi opère une double décomposition dans son action sur le sulfure de potassium ou sur l'essence d'amandes amères, seulement les produits de cette double décomposition demeurent combinés ?

« 3. Si l'on convient avec moi que les combinaisons directes peuvent être ramenées à des cas de double décomposition, on se décidera sans peine à appliquer la même interprétation aux phénomènes inverses, où un seul corps et même composé semble se scinder en deux autres corps.

« La chaleur transforme le cyanure de mercure en gaz cyanogène et en mercure métallique ; l'acide acéto-benzoïque anhydre, en acide acétique anhydre et en acide benzoïque anhydre : rien n'est plus simple que de représenter ces réactions comme de doubles décompositions entre deux molécules du même corps :

$$Cy\,Hy + Cy\,Hy = Cy\,Cy + Hy\,Hy$$

$$O\left\{\begin{matrix}C^{2}H^{3}O\\ \\ C^{7}H^{5}O\end{matrix}\right. + O\left\{\begin{matrix}C^{2}H^{3}O\\ \\ C^{7}H^{5}O\end{matrix}\right. = O\left\{\begin{matrix}C^{2}H^{3}O\\ \\ C^{2}H^{3}O\end{matrix}\right. + O\left\{\begin{matrix}C^{7}H^{5}O\\ \\ C^{7}H^{5}O\end{matrix}\right.$$

Acide acéto-benzoïque anhydre — A. acéto-benzoïque anhydre — Acide acétique anhydre — A. benzoïque anhydre

« Que si l'on trouve cette interprétation un peu recherchée, on n'en contestera pas du moins l'utilité pratique ; en effet c'est en considérant la décomposition de l'acétate de chaux par la chaleur, en carbonate de chaux et en acétone, comme une double décomposition s'effectuant entre deux molécules d'acétate de chaux, que M. Williamson a eu l'idée de distiller un mélange d'équivalents égaux de valérate et d'acétate, ce qui lui a donné du carbonate et un corps nouveau, homologue de l'acétone.

« N'oublions pas d'ailleurs que les formules chimiques ne peuvent jamais figurer que des rapports ; ces rapports, nous les rendons plus ou moins évidents par certaines images. Nous ne savons pas ce qui se passe en réalité dans l'intérieur de la molécule d'un corps lorsqu'il se transforme ; nos sens ne perçoivent la double décomposition pas autrement que l'absorption de l'oxygène ou la séparation d'un élément, par l'examen de certains rapports de composition dans les matières employées et dans les produits, et par la composition de ces rapports entre eux. Ce que nous appelons double décomposition est une simple image, une interprétation de semblables rapports ; en ramenant, comme je l'ai fait, les phénomènes de combinaison directe, de dédoublement et de déplacement au cas de double décomposition, je n'ai donc voulu que rattacher d'une manière simple certains rapports à d'autres rapports, bien moins éloignés des premiers qu'un examen superficiel ne l'indique au premier abord.

« *Un corps peut avoir plusieurs formules rationnelles.* — La double décomposition étant la forme de réaction la plus fréquente en chimie, peut-être même la forme générale de toutes les métamorphoses, on conçoit que nous la choisissions, de préférence à toutes les autres, pour la construction de nos formules rationnelles. Ce choix permet d'ailleurs le maintien de l'ancienne nomenclature dualistique et l'application de cette nomenclature aux composés organiques.

« Mais ici se présente un point sur lequel je ne saurais appeler l'attention avec assez d'insistance. La formule rationnelle d'un corps, étant une fois donnée, est-elle immuable ? ou, en d'autres termes, chaque corps n'a-t-il qu'une seule formule rationnelle ?

« Que des substances peu complexes, comme les acides, les bases et les sels de la chimie minérale, renfermant dans leur molécule un petit nombre d'atomes seulement, soient exprimés par une seule formule rationnelle, rien de plus naturel. Un composé de deux ou trois atomes simples, comme l'acide chlorhydrique ou le sulfure de potassium, n'a pas deux manières de faire la double décomposition. Mais, si le nombre des atomes est plus élevé dans une molécule, il est évident que les doubles décompositions dont elle est susceptible peuvent également être plus nombreuses. Cela est surtout vrai pour les matières organiques. Lorsqu'une semblable matière est mise en présence de différents agents capables de lui faire subir la double décomposition, il arrive souvent qu'elle ne leur présente pas le même côté pour l'attaque ; la double décomposition peut alors s'effectuer dans des sens différents. Une matière organique qui se comporte ainsi peut donc être représentée par plusieurs formules rationnelles.

« L'essence d'amandes amères, par exemple, se comporte dans beaucoup de réactions comme l'hydrure du radical benzoïle :

$$H.C^{14}H^{5}O$$

Cette formule veut dire que l'essence d'amande amères est à l'acide benzoïque ou oxyde de benzoïle ce que le gaz hydrogène est à l'eau, ou qu'elle est au chlorure de benzoïle ce que le gaz hydrogène est à l'acide chlorhydrique. Elle correspond aux réactions suivantes: le contact de l'air convertit l'essence en acide benzoïque ; le chlore transforme l'essence en chlorure de benzoïle ; l'hydrure de cuivre et le chlorure de benzoïle produisent de l'essence :

$$H^2 \left\{ \begin{matrix} C^7H^5O \\ \\ C^7H^5O \end{matrix} \right. + 00 = 0 \left\{ \begin{matrix} C^7H^5O \\ \\ C^7H^5O \end{matrix} \right. + OH^2$$

2 mol. d'essence d'amandes amères — Acide benzoïque anhydre

$$H, C^7H^5O + Cl\,Cl = Cl, C^7H^5O + ClH$$

Essence d'amandes amères — Chlorure de benzoïle

$$Cl, C^7H^5O + H\,Cu^2 = H, C^7H^5O + Cl\,Cu^2$$

Chlorure de benzoïle — Essence d'amandes amères

« Mais, dans d'autres cas, la double décomposition, au lieu de s'effectuer sur un atome d'hydrogène de l'essence, porte sur l'oxygène de ce corps ; l'essence se comporte alors comme un oxyde, et non comme un hydrure. Telle est l'action de l'ammoniaque, de l'aniline, de l'hydrogène sulfuré, etc., sur l'essence d'amandes amères :

$$N^2 \left\{ \begin{matrix} H^3 \\ \\ H^3 \end{matrix} \right. + 3O \left\{ \begin{matrix} C^7H^5 \\ \\ H \end{matrix} \right. = N^2 \left\{ \begin{matrix} (C^7H^5)^3 \\ \\ H^3 \end{matrix} \right. + 3O \left\{ \begin{matrix} H \\ \\ H \end{matrix} \right.$$

2 mol. ammoniaque — 3 mol. d'essence d'amandes amères — Hydrobenzamide

$$N \left\{ \begin{matrix} C^6H^5 \\ H \\ H \end{matrix} \right. + O \left\{ \begin{matrix} C^7H^5 \\ H \end{matrix} \right. = N \left\{ \begin{matrix} C^6H^5 \\ C^7H^5 \\ H \end{matrix} \right. + O \left\{ \begin{matrix} H \\ \\ H \end{matrix} \right.$$

Aniline — Ess. d'amandes amères — Benzoïlanilide

« Plus la composition d'un corps est compliquée, plus évidemment sont nombreux les points d'attaque qu'il peut offrir aux agents chimiques; de là plusieurs formules rationnelles pour un semblable corps ; en vertu de ce principe, l'essence d'amandes amères représente donc à la fois l'hydrure du radical C^7H^5O et l'oxyde du radical C^7H^5.

« Voici un autre exemple qui conduit à la même conclusion. D'après les belles recherches de M. Bunsen, le cadodyle représente le métal d'une série nombreuse de combinaisons appelées oxyde de cadodyle, sulfure de cadodyle, nitrate de cadodyle, etc. Mais ce même cadodyle représente aussi le terme arséniure dans la série des combinaisons appelées oxyde de méthyle, sulfure de méthyle, nitrate de méthyle. Suivant les réactions qu'on a en vue, c'est-à-dire suivant les composés auxquels on veut rapporter le cadodyle, on pourra le représenter par la formule d'un métal (cadodylure de cadodyle).

$$As\,(CH^3)^2,\ As\,(CH^3)^2$$

ou par la formule d'un arséniure (arséniure de méthyle),

$$As^2 \left\{ \begin{matrix} (CH^3)^3 \\ (CH^3)^3 \end{matrix} \right.$$

« Citons encore un troisième exemple. L'acide cyanique, les cyanates métalliques, les éthers cyaniques, sont des oxydes du radical monoatique cyanogène; l'acide sulfocyanhydrique est un sulfure du même radical :

Acide cyanique, ou oxyde de cyanogène et d'hydrogène	$CHNO = O$	$\left\{ \begin{matrix} Cy \\ H \end{matrix} \right.$
Cyanates métalliques, ou oxydes de cyanogène et de métal	$CMNO = O$	$\left\{ \begin{matrix} Cy \\ M. \end{matrix} \right.$
Ether cyanique, ou oxyde de cyanogène et d'éthyle	$C(C^2H^5)NO = O$	$\left\{ \begin{matrix} Cy \\ C^2H^5 \end{matrix} \right.$
Acide sulfocyanhydrique, ou sulfure de cyanogène et d'hydrogène	$CHNS = S$	$\left\{ \begin{matrix} Cy \\ H \end{matrix} \right.$

« Ces formules rationnelles signifient que les corps précédents présentent de doubles décompositions dans lesquelles le radical $Cy = CN$ s'échange pour d'autres radicaux, ou qu'ils résultent de semblables doubles décompositions. Elles disent encore que l'acide cyanique et l'acide sulfocyanhydrique sont au corps appelé *chlorure de cyanogène* ce que l'eau et l'hydrogène sulfuré sont à l'acide chlorhydrique, etc.

« Mais les mêmes composés cyaniques résultent aussi de doubles décompositions, ou présentent de doubles décompositions qui ne portent pas sur le radical CN, mais sur le radical CO des combinaisons carboniques ou sur le radical CS des combinaisons sulfocarboniques. Ainsi l'acide cyanique et l'eau se décomposent en acide carbonique et en ammoniaque; la potasse transforme l'éther cyanique en carbonate et en éthylamine; l'acide sulfocyanhydrique résulte de la réaction de l'ammoniaque et du sulfure de carbone. Il est donc tout aussi rationnel de représenter les composés cyaniques dont nous parlons comme les azotures des radicaux biatomiques carbonyle CO et sulfocarbonyle CS :

Acide cyanique, ou azoture de carbonyle et d'hydrogène	$CHNO = N$	$\left\{ \begin{matrix} CO \\ H \end{matrix} \right.$
Cyanates métalliques, ou azotures de carbonyle et d'éthyle	$CMNO = N$	$\left\{ \begin{matrix} CO \\ M \end{matrix} \right.$
Ether cyanique, ou azoture de carbonyle et d'éthyle	$C(C^2H^5)NO = N$	$\left\{ \begin{matrix} CO \\ C^2H^5 \end{matrix} \right.$
Acide sulfocyanhydrique, ou azoture de sulfocarbonyle et d'hydrogène	$CHNS = N$	$\left\{ \begin{matrix} CS \\ H \end{matrix} \right.$

« Ces formules disent, par exemple, que l'acide cyanique est à l'ammoniaque ce que l'acide carbonique est à l'eau, etc. Les doubles décompositions d'où résultent les combinaisons cyaniques par les métamorphoses des combinaisons carboniques, ou qui donnent des combinaisons carboniques par la métamorphose des composés cyaniques, peuvent donc s'exprimer ainsi :

$$N\left\{\begin{matrix}CO\\ \\ H\end{matrix}\right. \qquad +O\left\{\begin{matrix}H\\ \\ H\end{matrix}\right. \qquad =N\left\{\begin{matrix}H\\ H\\ H\end{matrix}\right. \qquad +0,CO$$

Acide cyanique — Eau — Ammoniaque — Ac. carbonique

$$N\left\{\begin{matrix}CO\\ \\ C^2H^5\end{matrix}\right. \qquad +O^2\left\{\begin{matrix}H^2\\ \\ K^2\end{matrix}\right. \qquad =N\left\{\begin{matrix}H\\ H\\ C^2H^5\end{matrix}\right. \qquad +O^2\left\{\begin{matrix}CO\\ \\ K^2\end{matrix}\right.$$

Ether cyanique — 2 mol. hydrate de potasse — Ethylamine — Carb. de potasse

$$N\left\{\begin{matrix}H\\ H\\ H\end{matrix}\right. + S,CS = N\left\{\begin{matrix}Cs\\ \\ H\end{matrix}\right. + S\left\{\begin{matrix}H\\ \\ H\end{matrix}\right.$$

Ammoniaque — Sulfure de carbone — A. sulfocyanhydrique — Hydrogène sulfuré

« Le principe qu'*un seul et même corps peut avoir deux ou plusieurs formules rationnelles* sera sans doute contesté par les chimistes qui prétendent réprésenter par les formules chimiques la constitution absolue des molécules ; il ne saurait, au contraire, être nié par ceux qui, comme moi, ne voient dans les formules qu'une manière de concréter certains rapports de composition et de décomposition. Je dis plus : en immobilisant en quelque sorte un corps dans une seule formule, on se cache souvent à soi-même des relations chimiques dont une autre formule donne immédiatement la perception ; en se bornant, par exemple, à se représenter l'acide cyanique comme un oxyde de cyanogène, on ne rappelle à l'esprit que les relations qui rattachent ce corps à l'acide cyanhydrique, au cyanogène, aux cyanates, aux cyanures, au chlorure de cyanogène, etc., tandis qu'on écarte de sa pensée l'acide carbonique, la carbonamide, l'urée, l'oxychlorure de carbone, tous corps qui sont aussi intimement liés à l'acide cyanique, que l'acide succinique, la succinamide, le chlorure de succinyle le sont à la succinamide ; si l'acide cyanique nous était connu dans le cyanogène et les cyanures, les chimistes l'appelleraient évidemment *carbonimide*.

« J'appelle *système de double décomposition* chacune des formules rationnelles par lesquelles on peut exprimer un corps au point de vue des échanges dont il est susceptible : l'essence d'amandes amères, le cadodyle, l'acide cyanique, offrent deux systèmes de double décomposition.

« Il peut sans doute y avoir des inconvénients dans cette application de plusieurs formules rationnelles à un seul et même corps ; ainsi elle entraîne la nécessité de l'appeler de plusieurs noms différents : l'acide cyanique sera donc aussi bien l'oxyde de cyanogène et d'hydrogène que l'azoture de carbonyle et d'hydrogène. Mais comme notre nomenclature actuelle est basée sur les doubles décompositions, on ne peut pas faire autrement que d'adopter ces deux dénominations, d'un sens d'ailleurs précis, à moins de changer entièrement le principe de la nomenclature, ce qui, dans l'état de la science, ne me paraît guère possible. Au reste, si l'on procède systématiquement dans la construction des formules rationnelles, si on les relie entre elles en les rapportant à certaines formules-types, l'inconvénient qui peut résulter de leur multiplicité se trouve en grande partie

écarté. Dans ma manière de noter, je n'ai besoin que de deux formules pour certains corps (aldéhydes, acétones, amides), une seule me suffit pour la plupart des autres corps; l'état actuel ne nos connaissances ne comporte pas un plus grand nombre de formules rationnelles, qui se trouvent d'ailleurs limitées par le choix des formules-types auxquelles elles sont rapportées.

« *Unité de molécule ; types de double décomposition ; valeurs des symboles.* — Il ne suffit pas, pour l'étude raisonnée de la chimie, de préciser le sens des formules rationnelles, en les rapportant toutes à une réaction type, et de prendre pour cela, comme je le propose, la double décomposition, parce qu'elle est la forme la plus ordinaire des métamorphoses minérales et organiques ; il faut aussi faire choix d'une *unité de molécule*, susceptible de la double décomposition, et dériver de cette unité les formules de tous les autres corps. De même, après avoir formulé tous les autres corps d'après cette unité, il faut encore les classer méthodiquement, suivant leur ressemblance plus ou moins grande, en un certain nombre de groupes, pour lesquels on choisit des termes de comparaison pris eux-mêmes parmi l'unité de molécule ou ses plus proches dérivés ; on établit ainsi des *formules-types* qui facilitent singulièrement l'intelligence des réactions.

« Quant à l'unité de molécule, il n'est pas de corps qui convienne mieux à ce choix que l'*eau*, dont les éléments, si dissemblables par leurs aptitudes chimiques, interviennent dans le plus grand nombre des réactions connues. On pourrait sans doute prendre tout autre corps pour unité, mais on n'en choisirait certainement pas d'un usage plus commode.

« Je représente la molécule d'eau par OH^2, le poids de chaque H étant = 1 et celui de O = 16. La plupart des chimistes écrivent OH, d'autres notent O^1H, (valeur de $\frac{H}{H} = 1$, de O = 8).

« Il y a deux points à considérer dans la notation OH^2 : le premier est relatif au nombre des atomes d'hydrogène qu'elle admet dans l'eau ; le second concerne le poids moléculaire qu'elle suppose aux composés dérivant de l'eau par la substitution d'un autre radical au radical hydrogène.

« Pour ce qui est du premier point, sans compter que la notation OH^2 à l'avantage de rappeler la composition de l'eau en volumes, elle est d'accord avec ce fait général en chimie organique, que *chaque radical monoatomique a deux oxydes*, l'un représentant une molécule d'eau dont un seul volume ou atome d'hydrogène est remplacée par l'équivalent d'un autre radical, l'autre représentant une molécule d'eau dont les deux volumes ou atomes d'hydrogène sont remplacés par ce radical :

Une molécule d'eau (2 volumes) :

$$O\left\{\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right.$$

Oxydes du radical éthyle :

$$O\left\{\begin{matrix} C^2H^3 \\ H \end{matrix}\right. \qquad O\left\{\begin{matrix} C^2H^3 \\ C^2H^3 \end{matrix}\right.$$

Alcool (2 vol.) Ether (2 vol.)

Oxydes du radical acétyle :

$$O \left\{ \begin{matrix} C^2H^3O \\ H \end{matrix} \right. \qquad O \left\{ \begin{matrix} C^2H^3O \\ C^2H^3O \end{matrix} \right.$$

Ac. acétique hydraté (2 vol.) — Ac. acétique anhydre (2 vol.)

« Une notation semblable s'applique aux oxydes métalliques : un poids de 39 potassium = K étant l'équivalent de 1 hydrogène = H, c'est-à-dire pouvant remplacer cette quantité par double décomposition, j'écris de la manière suivante l'oxyde de potassium et l'hydrate de potasse :

Oxydes du radical potassium :

$$O \left\{ \begin{matrix} K \\ H \end{matrix} \right. \qquad O \left\{ \begin{matrix} K \\ K \end{matrix} \right.$$

Hydrate de potasse — Oxyde de potassium

« Le second point par lequel ma notation diffère essentiellement de la notation ancienne, c'est que, OH^2 représentant l'unité de molécules, j'admets que la molécule de beaucoup de corps, c'est-à-dire la quantité la plus petite possible qui, pour ces corps, intervienne dans les réactions, ne pèse que la moitié du poids qu'on lui attribue généralement. Dans mon opinion, la molécule de l'alcool est donc C^2H^6O, et non $C^4H^{12}O^2$; celle de l'acide acétique est $C^2H^4O^2$, et non $C^4H^8O^4$, etc. ; si l'on écrit la molécule de l'eau OH^2 ou OH, il faut selon moi, dédoubler les formules d'un grand nombre de substances pour qu'elles soient correctes. Plusieurs chimistes, à qui ce point semble aujourd'hui parfaitement avéré, préfèrent maintenir les formules des corps que je dédouble, pour doubler au contraire la formule de l'eau, en écrivant O^2H^4 : cela revient sans doute au même ; mais ces chimistes, pour rester conséquents, devront aussi doubler les formules de tous les oxydes, sulfures, sulfates, carbonates, oxalates, etc, et je ne vois pas trop quel avantage peut offrir l'emploi de ces formules doubles.

« Quelles sont les preuves, me demandera-t-on, sur lesquelles je fonde la nécessité de dédoubler beaucoup de formules, notamment celle des alcools, des aldéhydes, des hydrocarbures et d'un grand nombre d'acides et de leurs sels, la molécule de l'eau étant représentée par OH^2 ? Ces preuves sont tirées des fonctions chimiques de ces corps, ainsi que de leurs propriétés physiques.

« En voici quelques-unes. Lorsque l'on compare à l'état de vapeur, *sous le même volume*, la composition des corps volatils qui dérivent des acides organiques ou minéraux, notamment la composition de leurs éthers neutres et de leurs chlorures, on trouve précisément les quantités qui correspondent à celles que j'admets comme l'expression des molécules de ces acides. Ainsi, dans mon opinion, si la molécule de l'acide sulfurique est représentée par SH^2O^4, la molécule de l'acide acétique sera $C^2H^4O^2$, c'est-à-dire l'ancienne formule dédoublée :

Une molécule d'acide sulfurique , $SH^2O^4 = O^2 \left\{ \begin{matrix} SO^2 \\ H^2 \end{matrix} \right.$

Une molécule d'acide acétique $C^2H^4O^2 = O \left\{ \begin{matrix} C^2H^3O \\ H \end{matrix} \right.$

On a, en effet :

Volumes égaux (2 vol.)	de sulfate de méthyle	O^2	$\left\{\begin{matrix} SO^2 \\ (CH^3)^2 \end{matrix}\right.$
	d'acétate de méthyle	O	$\left\{\begin{matrix} C^2H^3O \\ CH^3 \end{matrix}\right.$
Volumes égaux (2 vol.)	de chlorure sulfurique		Cl^2, SO^2
	de chlorure acétique		Cl, C^2H^3O

« Toute la question des acides polybasiques est comprise dans cette nécessité de dédoubler la formule de l'acide acétique, celle de l'acide sulfurique étant maintenue ; l'acide sulfurique, en effet, est un acide bibasique, tandis que l'acide acétique est un acide monobasique, tout comme l'acide phosphorique est un acide tribasique.

« La composition et la basicité des acides conjugués conduisent à la même conclusion. On verra plus loin que, si l'on prend une matière organique quelconque et qu'on y fasse agir l'acide sulfurique et l'acide nitrique, la quantité la plus petite possible d'acide sulfurique intervenant dans la réaction est toujours SH^2O^4, tandis que la quantité la plus petite possible d'acide nitrique est toujours NHO^3, c'est-à-dire l'ancienne formule dédoublée : c'est que l'acide nitrique est également un acide monobasique, comme l'acide acétique. Si, de plus, on considère la basicité des acides conjugués, tels que l'acide sulfo-benzoïque, l'acide nitro-cinnamique, l'acide sulfo-acétique, on la trouve soumise à une loi constante qui ne devient évidente qu'autant qu'on représente, comme moi, la molécule de l'acide acétique, de l'acide nitrique, de l'acide cynnanique, de l'acide benzoïque, etc., par la moitié des formules qui leur sont attribuées dans l'ancienne théorie.

« Non seulement la densité à l'état de vapeur des corps qui, comme les éthers neutres ou les chlorures d'acides sont extrêmement analogues sous le rapport des fonctions chimiques, vient à l'appui du dédoublement que ma notation fait subir aux formules d'un grand nombre de corps ; d'autres caractères physiques, tels que le point d'ébullition, le volume spécifique, etc. justifient aussi ce dédoublement. Qu'on lise à ce sujet les excellents travaux de M. Hermann Kopp, et l'on y verra que les alcools, les éthers, les acides gras volatils, présentent des régularités parfaites dans leurs points d'ébullition, régularités qui ne se conçoivent qu'autant qu'on dédouble la formule de l'alcool, celle de l'éther étant conservée, ou qu'on dédouble celle de l'acide acétique hydraté, celle de l'acide acétique anhydre étant maintenue. La considérations des volumes spécifiques a conduit M. Kopp aux mêmes résultats. Des régularités semblables viennent d'être observées par M. Wurtz dans les propriétés physiques des métaux organiques (des soi-disant radicaux) correspondant aux alcools : là aussi on constate, entre les densités et les points d'ébullition, des relations extrêmement régulières, dont on ne peut se rendre compte qu'en écrivant, comme moi, les molécules du méthyle, de l'éthyle, etc. (la molécule de l'eau étant OH^2), par les formules $C^2H^6 = CH^3CH^3$, et $C^4H^{10} = C^2H^5$, C^2H^5, c'est-à-dire par des formules doubles de celles qu'attribuent à ces corps les anciennes théories.

« Après avoir adopté la formule de l'eau comme unité de molécules il s'agit de montrer comment on en dérive les autres corps, et quelles sont les formules-types qu'il convient de choisir pour y rapporter toutes les formules chimiques.

« En disant : tel corps dérive du type eau, ou représente de l'eau dont le radical oxygène ou le radical hydrogène est remplacé par tel autre radical, je n'entends pas exprimer la manière dont les éléments sont arrangés dans le corps auquel cette comparaison est appliquée ; je crois avoir suffisamment précisé le sens que j'attribue aux formules chimiques, pour qu'on ne puisse pas se méprendre à cet égard. Quelques chimistes cependant, saisissant mal ma pensée, supposent à mes types la même signification qu'aux types moléculaires sur lesquels M. Dumas a développé, il y a longtemps déjà, des spéculations fort ingénieuses ; mais je dois réclamer contre cette assimilation, quelque précieux qu'un aussi haut patronage puisse être pour le succès de mes vues ; car, à la vérité, il n'y a de semblable que le nom, emprunté à la langue vulgaire, et mes types signifient tout autre chose que les types de M. Dumas, ceux-ci se rapportant à l'arrangement supposé des atomes dans les corps, arrangement qui, dans mon opinion, est inaccessible à l'expérience.

« Mes types sont des types de *double décomposition*. L'eau, dans une infinité de doubles décompositions, peut échanger son oxygène et son hydrogène pour d'autres éléments (radicaux simples), ou pour des groupes d'éléments (radicaux composés). Or je rapporte les corps au type eau, lorsqu'on peut opérer sur eux de semblables échanges, et que les produits de ces mélanges présentent entre eux des relations chimiques semblables à ceux qui existent entre les produits résultant de la substitution d'autres radicaux à l'un des radicaux de l'eau. Je dérive, par exemple, l'éther du type eau, parce qu'on peut, par double décomposition, remplacer dans l'éther l'oxygène par son équivalent de chlore, de brome, de soufre, ou d'azote, pour former le chlorure d'éthyle, le bromure d'éthyle, le sulfure d'éthyle ou l'azoture d'éthyle (éthylamine), et que les produits de ces mélanges sont entre eux dans les mêmes rapports chimiques que le chlorure d'hydrogène, le bromure d'hydrogène, le sulfure d'hydrogène et l'azoture d'hydrogène (ammoniaque), résultant de la substitution des radicaux chlore, brome, soufre, et azote, au radical oxygène de l'eau. Voici ce que j'entends dire par rapports chimiques semblables. Les réactions qu'offre un corps, les transformations, les doubles décompositions dont il est susceptible, ne sont pas fortuites ; elles sont au contraire, liées entre elles par la plus étroite solidarité, et chacun sait que la connaissance d'une seule réaction suffit souvent pour la prévision de beaucoup d'autres.

« Or, sachant que le type eau ou oxyde d'hydrogène donne, avec certains réactifs, du chlorure d'hydrogène, si l'expérience m'apprend également que l'éther ou oxyde d'éthyle se transforme, par une réaction semblable, en chlorure d'éthyle, je fais dériver l'éther du type eau, car la solidarité des réactions m'indique l'existence d'un bromure d'éthyle, d'un sulfure d'éthyle, et la possibilité de produire ces composés avec des réactifs analogues à ceux qui donnent les termes correspondants à radical hydrogène.

« Si l'on obtient, par exemple, du chlorure d'hydrogène avec l'eau et le perchlo-

rure de phosphore, du bromure d'hydrogène avec l'eau et le perbromure de phosphore, du sulfure d'hydrogène avec l'eau et le persulfure de phosphore, et que, d'un autre côté, on produise du chlorure d'éthyle avec l'éther et le perchlorure de phosphore, du bromure d'éthyle avec l'éther et le perbromure de phosphore, du sulfure d'éthyle avec l'éther et le persulfure de phosphore, je dis que le chlorure d'éthyle, le bromure d'éthyle et le sulfure d'éthyle sont entre eux dans les mêmes relations chimiques que le chlorure d'hydrogène, le bromure d'hydrogène et le sulfure d'hydrogène. Les composés cités à radical éthyle, sont donc les termes qui, sous le rapport de la composition et des échanges dont ils sont susceptibles, correspondent chimiquement aux termes mentionnée à radical hydrogène.

« Sans doute ce n'est pas toujours dans les mêmes circonstances et par l'emploi des réactifs identiquement les mêmes qu'on produit les termes qui se correspondent; car la température et la pression auxquelles on opère, l'état, la volatilité, la solubilité, la masse des corps mis en présence, sont autant de conditions qui influent sur les réactions chimiques, d'une manière variable, et d'après des lois qui nous sont encore inconnues. Néanmoins, on ne saurait, ce me semble, se méprendre sur le sens que j'attache au mot *types* : en dérivant un corps du type eau, j'entends exprimer qu'à ce corps, considéré comme oxyde, il correspond un chlorure, un bromure, un sulfure, un azoture, etc., susceptibles de doubles décompositions, ou résultant de doubles décompositions analogues à celles que présentent l'acide chlorhydrique, l'acide bromhydrique, l'hydrogène sulfuré, l'ammoniaque, etc., ou qui donnent lieu à ces mêmes composés. Le type est donc l'unité de comparaison pour tous les corps qui, comme lui, sont susceptibles d'échanges semblables, ou résultent d'échanges semblables. Comme toute double décomposition n'est, en définitive, que l'interprétation en langage chimique d'une équation renfermant quatre termes, on peut dire qu'un type est le terme constant auquel équivaut un corps dans une série de semblables équations.

« Pour dériver un corps du type eau, il faut connaître au moins une réaction dans laquelle ce corps se transforme par double décomposition, ou dans laquelle il se produit par double décomposition. On trouve ainsi quels sont les *radicaux* de ce corps, susceptibles d'être transportés, dans ces échanges, à la place du radical hydrogène ou du radical oxygène de l'eau.

« En procédant ainsi sur tous les corps de la chimie, et en réunissant par groupes les corps qui offrent entre eux certaines ressemblances sous le rapport de leur aptitude à subir la double décomposition, ou sous le rapport de leur mode de formation par double décomposition, on arrive à ce résultat, que les corps qui se ressemblent le plus ont toujours un radical commun. Ainsi les oxydes qui dérivent de l'eau par la substitution d'un autre radical au radical hydrogène, et qui ont de commun le radical oxygène, les oxydes, dis-je, se ressemblent entre eux plus qu'ils ne ressemblent aux corps contenant des radicaux autres que l'oxygène ; de même, si le radical oxygène de l'eau est remplacé par le radical chlore, comme dans les chlorures où le radical chlore est commun, on trouve que ceux-ci se ressemblent entre eux plus qu'ils ne ressemblent aux

oxydes ou, en général, aux corps renfermant des radicaux autres que le radical chlore, etc.

« D'après cela, pour faciliter la classification des corps selon leurs fonctions, on peut, au lieu de prendre l'eau seulement pour formule-type, y joindre, comme types dérivés, des composés qui résultent de la substitution du radical oxygène de l'eau, tels que le chlorure d'hydrogène, l'azoture d'hydrogène, etc., pourvu qu'on précise au préalable comment ces derniers types dérivent du type eau. L'étude des composés organiques prouve que les quatre types eau, acide chlorhydrique, ammoniaque, hydrogène, suffisent pour une classification méthodique.

« Ces quatre *formules-types* se notent de la manière suivante :

Eau	OH^2	volumes égaux
Acide chlorhydrique	ClH	
Ammoniaque	NH^3	
Hydrogène	HH	

« Le type eau comprend les oxydes (bases, acides, sels, alcools, etc.), les sulfures, les séléniures et les tellurures.

« Le type acide chlorhydrique comprend les chlorures, les fluorures, les bromures, les iodures et les cyanures.

« Le type ammoniaque comprend les azotures et les phosphures.

« Le type hydrogène comprend les hydrures métalliques et les métaux (arséniures, antimoniures, etc.) ».

Montrons par quelques exemples comment Gerhardt faisait dériver de ces quatre types tous les corps de la chimie.

Du type *eau* dérivent tous les oxydes, les hydrates, les alcools, les éthers :

$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O^2$ Eau — $\left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\}O^2$ Potasse — $\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O^2$ Hydrate de potasse — $\left.\begin{matrix}C^4H^5\\H\end{matrix}\right\}O^2$ Hydrate d'éthyle (alcool) — $\left.\begin{matrix}C^4H^5\\C^4H^5\end{matrix}\right\}O^2$ Oxyde d'éthyle (éther)

$\left.\begin{matrix}C^4H^3O\\H\end{matrix}\right\}O^2$ Hydrate d'acétyle (acide acétique) — $\left.\begin{matrix}C^4H^3O\\C^4H^3O\end{matrix}\right\}O^2$ Oxyde d'acétyle (a. acétique anhydre) — $\left.\begin{matrix}C^4H^3O\\C^4H^5\end{matrix}\right\}O^2$ Oxyde d'acétyle et d'éthyle (acétate d'acétyle) — $\left.\begin{matrix}C^4H^3O\\K\end{matrix}\right\}O^2$ Acétate de potassium

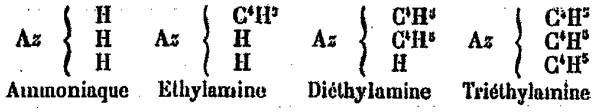
$\left.\begin{matrix}AzO^3\\H\end{matrix}\right\}O$ Acide azotique — $\left.\begin{matrix}AzO^3\\K\end{matrix}\right\}O^2$ Azotate de potassium

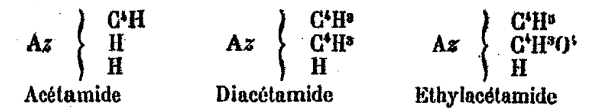
Le type *acide chlorhydrique* comprend les chlorures, les bromures, les iodures et les cyanures.

$\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}$ A. chlorhydrique — $\left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\}$ Chlorure de potassium — $\left.\begin{matrix}C^4H^5\\Cl\end{matrix}\right\}$ Chlorure d'éthyle — $\left.\begin{matrix}C^4H^3O\\Cl\end{matrix}\right\}$ Chlorure d'acétyle

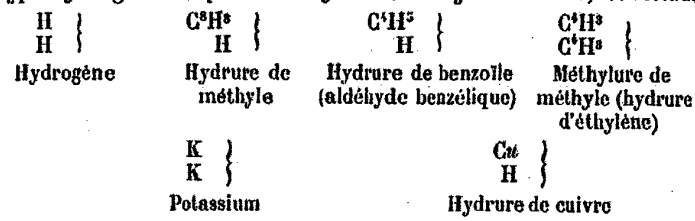
$\left.\begin{matrix}C^4H^5\\Br\end{matrix}\right\}$ Brome d'éthyle — $\left.\begin{matrix}C^4H^5\\I\end{matrix}\right\}$ Iodure d'éthyle — $\left.\begin{matrix}K\\Cy\end{matrix}\right\}$ Cyanure de potassium — $\left.\begin{matrix}C^4H^5\\Cy\end{matrix}\right\}$ Cyanure d'éthyle

Le type ammoniaque comprend les azotures basiques (ammoniaques composées), les azotures acides (amides) et les azotures mixtes ou alcalamides :





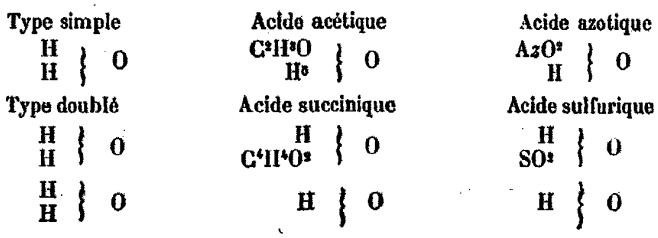
Le type hydrogène comprend les hydures, les hydrocarbures, les métaux :



« Ce système ingénieux, fait remarquer M. Berthelot, offre pourtant l'inconvénient de mettre perpétuellement sous les yeux des êtres fictifs, sur lesquels on s'habitue à raisonner et qui finissent par prendre dans l'esprit la place des corps véritables et réellement existants. Développé peu à peu dans les écrits des chimistes contemporains, il en est venu à une complication et à un arbitraire tels, qu'il est souvent plus difficile de remonter des radicaux aux corps réels, que de faire intervenir directement ceux-ci dans les réactions.

Mais on connaissait en chimie minérale et en chimie organique des acides bi et tribasiques, tels que l'acide sulfurique, l'acide tartrique, l'acide phosphorique trihydraté, etc., susceptibles d'échanger deux ou trois atomes d'hydrogène contre deux ou trois atomes de métal. Comment rattacher ces types à la théorie des types de Gerhardt, ou plus rigoureusement au type *eau* ? C'est alors que M. Williamson imagina les *types condensés*. Il supposa que, dans ces cas, la molécule de l'acide correspond non à une seule molécule d'eau, mais à deux ou à plusieurs molécules d'eau condensées en une seule ; le radical qui se substitue remplace simultanément l'atome d'hydrogène dans chacune des molécules d'eau, et le nombre de celles-ci est égal au degré de basicité de l'acide.

Exemples :



En 1854, une notion nouvelle fut introduite dans la science par les recherches de M. Berthelot sur la synthèse des corps gras. Cet éminent chimiste parvint à reproduire artificiellement les corps gras par l'union de la glycérine avec les acides gras, combinaison qui est corrélative d'une élimination d'eau. En mettant la glycérine en contact avec d'autres acides que les acides gras, avec l'acide acétique, par exemple, il fut conduit à la synthèse de véritables éthers de la glycérine. La glycérine est donc un alcool ; mais cet alcool se distingue de l'alcool ordinaire, de l'esprit de bois, etc., par ce fait que la même réaction peut être répétée trois fois avec une même acide, pour une seule molécule de glycérine. Ainsi la glycérine peut donner avec l'acide margarique trois margarines, qui sont :

La monomargarine	$C^6H^2(H^2O^2)(H^2O^2)(C^{34}H^{33}O^4)$
La dimargarine	$C^6H^2(H^2O^2)(C^{34}H^{33}O^4)(C^{34}H^{33}O^4)$
La trimargarine	$C^6H^2(C^{34}H^{33}O^4)C^{34}H^{33}O^4)(C^{34}H^{33}O^4)$

De même avec l'acide stéarique et l'acide oléique, la glycérine donne trois stéarines et trois oléines :

La monostéarine	$C^6H^2(H^2O^2(H^2O^2)(C^{36}H^{35}O^4)$
La distéarine	$C^6H^2(H^2O^2)(C^{36}H^{35}O^4)(C^{36}H^{36}O^4)$
La tristéarine	$C^6H^2(C^{36}H^{36}O^4)(C^{36}H^{36}O^4)(C^{36}H^{36}O^4)$
La monooléine	$C^6H^2(H^2O^2)(H^2O^2)(C^{36}H^{34}O^4)$
La dioléine	$C^6H^2(H^2O^2)(C^{36}H^{34}O^4)(C^{36}H^{34}O^4)$
La trioléine	$C^6H^2(C^{36}H^{34}O^4)(C^{36}H^{34}O^4)(C^{36}H^{34}O^4)$

Ainsi avec le même acide gras, la glycérine donne trois éthers, de même que l'acide phosphorique donne trois sels avec la même base. Pour exprimer cette puissance alcoolique triple, M. Berthelot se servit du terme *alcool polyatomique*, mot correspondant à l'expression *polybasique* consacré aux acides.

Wurtz fit rentrer les faits nouveaux découverts par M. Berthelot dans la théorie des types et des substitutions ; il appliqua à la glycérine la théorie des types condensés. Trois molécules d'eau sont condensées en une seule ; chacune d'elles ayant perdu un atome d'hydrogène, celui-ci est remplacé par le tiers de la puissance substituante d'un radical, le glycérile C^3H^5 :

$$\left.\begin{matrix} H \\ C^3H^5 - H \\ H \end{matrix}\right\} O_3$$

« De ce rapprochement, dit M. Schültzenberger, naquit une idée heureuse qui se traduisit bientôt en une découverte importante.

« Le radical glycérile C^3H^5, triatomique, ne diffère du radical propyle C^3H^7, qui est monoatomique dans l'alcool propylique :

$$\left.\begin{matrix} C^3H^7 \\ H \end{matrix}\right\} O$$

c'est-à-dire qui ne remplace qu'un atome d'hydrogène, ne diffère, disons-nous, que par deux atomes d'hydrogène en moins. C'est donc en perdant H^2 que C^2H^7 devient triatomique, de monoatomique qu'il était.

« Dès lors, l'atomicité ou la capacité de saturation dépend du nombre des atomes d'hydrogène combinés à un même groupement de carbone. Le carbure C^2H^6 est saturé ; enlevons-lui un atome d'hydrogène, nous avons l'éthyle C^2H^5, ou le radical monoatomique de l'alcool, qui remplace H dans une molécule d'eau :

$$\left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ H \end{matrix}\right\} O$$

« Enlevons H^2, nous formons C^2H^4, auquel manqueront deux unités de saturation, qui sera biatomique et devra pouvoir tenir la place de deux atomes d'hydrogène empruntés à deux molécules d'eau. Celles-ci se trouveront ainsi soudées l'une à l'autre par l'influence de ce radical.

« C^2H^4 est évidemment un radical biatomique, puisqu'il s'unit directement à Cl^2, à Br^2, à I^2, pour former la liqueur des Hollandais, le bromure ou l'iodure d'éthylène. Il restait à voir s'il peut réellement, comme les analogies semblaient l'indiquer, se substituer à deux atomes d'hydrogène empruntés à deux molécules d'eau.

« C'est guidé par ces raisonnements que M. Wurtz institua les expériences mémorables qui le menèrent à la synthèse du glycol ou du premier alcool biatomique.

« L'iodure d'éthylène $C^2H^4I^2$ fut mis en présence de l'acétate d'argent $C^2H^3O.AgO$; l'iode se combina à l'argent, emprunté évidemment à deux molécules d'acétate, et les trois autres résidus C^2H^4, $C^2H^3O.O$, $C^2H^3O.O$, se soudèrent pour former un véritable éther acétique, contenant deux fois le radical acétyle et un seul radical alcoolique C^2H^4, qui tient la place de deux atomes d'hydrogène :

$$\begin{matrix} & & C^2H^3O \\ & & \Big\} O \\ C^2H^4 & \Big\langle & \\ & & C^2H^3O \\ & & \Big\} O \end{matrix}$$

« Enfin, la potasse dédoublait cet éther, à la manière d'un corps gras, en deux molécules d'acide acétique, plus une molécule d'alcool biatomique, le glycol :

$$\begin{matrix} C^2H^3O \\ \Big\} O \\ C^2H^4 \\ \Big\langle \\ C^2H^3O \\ \Big\} O \end{matrix} + H^2O^2 = \begin{matrix} C^2H^3O \\ H \\ \Big\} O \\ C^2H^3O \\ H \\ \Big\} O \end{matrix} + \begin{matrix} H \\ \Big\} O \\ C^2H^4 \\ \Big\langle \\ H \\ \Big\} O \end{matrix}$$

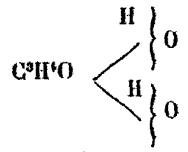
1 molécule de diacétate de glycol — Eau — 2 molécules d'acide acétique — 1 molécule de glycol

« En se fondant sur l'ensemble de ces notions théoriques, théorie des types de Gerhardt, théorie des radicaux ou résidus monoatomiques, diatomiques,

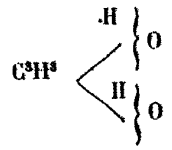
triatomiques, etc., la chimie organique continua à étendre ses conquêtes. Des découvertes successives venaient confirmer de plus en plus la justesse des vues qui avaient servi de point de départ.

« MM. Wurtz et Friedel démontraient, dans un beau travail sur l'acide lactique, que ce corps remplit deux fonctions distinctes. D'un côté, il échange facilement un atome d'hydrogène contre un atome de métal, en donnant des lactates $C^3H^5MO^3$.

« Un second atome d'hydrogène peut, d'autre part, être remplacé par un radical d'acide. L'acide lactique est donc à la fois acide et alcool : il est biatomique et monoatomique et dérive de deux molécules d'eau soudées par le radical C^3H^4O ; en raison de l'oxygène qu'il renferme, ce dernier imprime à l'un des atomes d'hydrogène typiques le caractère acide, tandis que l'autre conserve le caractère alcoolique :



« C^3H^4O est biatomique, parce qu'il dérive du carbure saturé C^3H^8 par la perte de deux unités de saturation. C^3H^4O équivaut, en effet, à C^3H^6 (O équivaut à H^2). Or C^3H^6 biatomique substitué à H^2 dans deux molécules d'eau donne le propylglycol, qui est deux fois alcool.



« On connaissait ainsi la cause de la variation de l'atomicité d'un radical, et pour en évaluer le degré il suffisait de le comparer au carbure saturé contenant le même nombre d'atomes de carbone.

« Les carbures saturés rentrent généralement dans la formule C_nH_{2n+2}. Restait à trouver la raison de cette loi de saturation. Kekulé est allé la chercher dans la nature de l'élément spécial à toutes les combinaisons organiques, dans la propriété du carbone.

« De la notion de l'atomicité des radicaux composés à celle de l'atomicité ou de la capacité de saturation des corps simples, il n'y avait qu'un pas. A vrai dire, il avait été déjà franchi par M. Wurtz.

« A la suite d'un mémoire sur une nouvelle classe de radicaux composés organiques, ce savant développe diverses considérations sur la théorie des types de Gerhardt et sur les volumes occupés par les molécules de ces types. Il fait remarquer que l'eau peut être dérivée du type H. H deux fois condensé par la substitution de O diatomique à H^2 ; que, de même l'ammoniaque AzH^3 dérive du type H. H trois fois condensé ou de H^3. H^3 par la substitution de Az triatomique à H^3. La biatomicité de l'oxygène, la triatomicité de l'azote étaient du reste implicitement admises depuis longtemps et avaient servi de base, avec un autre

langage, à la classification des métalloïdes. Pour arriver où nous en sommes aujourd'hui, il suffisait d'étendre à l'hydrogène protocarboné CH^4 le même raisonnement, et de dire que CH^4 dérive du type hydrogène quatre fois condensé ou de H^4. H^4 par la substitution de C tétratomique à H^4. C'est ce que fit M. Kekulé trois ans plus tard.

« Si l'on envisage, dit-il, les combinaisons les plus simples du carbone, le « gaz des marais, le chlorure de méthyle, le perchlorure de carbone, le chloro- « forme, l'acide carbonique, l'oxychlorure de carbone, le sulfure de carbone, « l'acide cyanhydrique, etc., on est frappé de ce fait que la quantité de carbone « que les chimistes ont reconnu étant la plus petite qui puisse entrer dans un « composé et qu'ils considèrent comme représentant le poids relatif de l'atome, « sert toujours à fixer 4 atomes d'un élément monoatomique ou 2 atomes d'un « élément biatomique, et qu'en général la somme des unités chimiques (unités « de substitution) combinées à l'atome de carbone est égale à 4. On est ainsi « conduit à envisager le carbone comme un élément tétratomique ou tétraba- « sique. Le carbone doit donc se placer à la suite des trois premiers groupes « d'éléments :

Hydrogène, chlore, brome, iode fluor	Monoatomiques
Oxygène, soufre	Biatomiques
Azote	Triatomique
Carbone	Tétratomique

« Les combinaisons saturées à 1 atome de carbone rentrent toutes dans l'une « des formes :

$$CR^4_I ;\ CR^2_{II} ;\ CR_{II}R^2 ;\ CR_{III}R ;\ CR_{IV}$$

« Telles sont :

« Le formène CH^4, le perchlorure de carbone CCl^4, le chloroforme $CHCl^3$, le « chlorure de méthyle CH^3Cl, le chlorure de méthyle monochloré CH^2Cl^2 cor- « respondant au type CR^4 ; l'acide carbonique CO^2, le sulfure de carbone CS^2 ; « l'oxysulfure de carbone CSO appartenant au type CR^2_{II} ; l'oxychlorure de car- « bone $COCl^2$, dérivé du type $CR_{II}R^2_I$; l'acide cyanhydrique CAzH, qui corres- « pond au type $CR_{III}R$. »

« Dans les composés contenant 2 ou plusieurs atomes de carbone, la saturation étant toujours atteinte avant que le nombre des unités chimiques soit égal à quatre fois celui des atomes de carbone, M. Kekulé admet qu'une portion des atomicités de cet élément sert à relier entre eux les atomes du carbone...

« Les publications scientifiques, surtout en Allemagne, ajoute M. Schützenberger, sont remplies de discussions sur la position qu'il convient de donner à tel ou tel radical imaginaire. Les formules de structure proposées pour un même corps y sont tour à tour attaquées et défendues. Pour beaucoup d'esprits trop absolus, la chimie n'a plus d'autre fin ; on manie *sur le papier* des atomes de carbone munis chacun de quatre crochets ; on les attache les uns aux autres de toutes les façons possibles, par un, par deux ou par trois crochets ; les crochets qui restent servent à suspendre de l'hydrogène, de l'hydroxyde, de l'oxygène, du méthyle, de l'éthyle, etc.

« De semblables tentatives ne sont pas à rejeter d'une façon absolue. Que le

savant se serve d'un fil conducteur pour préciser par une figure, par un symbole, les relations de transformation et les voies au moyen desquelles il croit arriver à la synthèse de tel ou tel corps, rien de mieux et de plus légitime. Chacun a le droit et le devoir de prendre, comme stimulant de ses expériences, le procédé qui lui semble le plus apte à le maintenir dans la bonne voie ; mais les hypothèses ne doivent être produites qu'avec réserve et maturité.

« Si beaucoup d'esprits sérieux refusent encore aujourd'hui d'entrer dans la voie frayée par les atomistes et d'adopter ce que ce système offre réellement de bon et d'utile, la faute en est surtout aux exagérations et à l'extension par trop idéale qu'on lui a donné quelquefois ».

CLASSIFICATION DES SUBSTANCES ORGANIQUES.

Il n'y a pas longtemps encore, tous les traités de chimie organique, celui de Regnault par exemple, commençait par la description des composés les plus complexes, comme les substances albuminoïdes, le ligneux, la matière amylacée, etc., c'est-à-dire qu'on suivait une marche opposée à celle de la chimie minérale qui commence par étudier les corps simples, et s'élève ensuite graduellement aux composés binaires, ternaires, etc. qui résultent de la combinaison de ces corps simples pris deux à deux, trois à trois, etc. Depuis la publication du *Traité de chimie organique fondée sur la synthèse de M. Berthelot*, c'est-à-dire à partir de 1860, on a abandonné cette voie irrationnelle, et aujourd'hui on peut présenter l'ensemble de la chimie organique avec toute rigueur, en marchant du simple au composé, du connu à l'inconnu. En effet, les diverses substances organiques peuvent être divisées en un certain nombre de groupes, d'après les fonctions chimiques qu'elles sont susceptibles de remplir, d'après leur composition et leurs propriétés principales. Ces groupes sont :

Les carbures d'hydrogène ;
Les alcools ;
Les aldéhydes ;
Les acides ;
Les éthers ;
Les alcalis ;
Les amides ;
Les radicaux métalliques composés.

Les carbures d'hydrogène. — Les carbures d'hydrogène sont les composés binaires formés par le carbone uni à l'hydrogène : ce sont les plus simples des composés organiques. Tels sont :

Le gaz des marais	C^2H^4.
L'acétylène	C^4H^2.
Le gaz oléfiant	C^4H^4.
etc.	

Les alcools. — Les alcools sont des composés ternaires formés de carbone, d'hydrogène et d'oxygène. Le caractère fondamental de cette classe est de se dé-

doubler, au contact des acides, en des produits qu'on désigne sous le nom d'éthers, et en eau. Tels sont :

L'alcool ordinaire $C^4H^6O^2$.
La glycérine $C^6H^8O^6$.
etc.

Les *glucosides* sont des combinaisons de la glucose avec les acides, les alcools, les phénols, les aldéhydes, formées avec séparation des éléments de l'eau.

Les phénols sont des alcools particuliers dérivés des carbures polyacétyléniques, et spécialement des carbures benzéniques ; ils forment des éthers en se combinant aux acides, avec élimination des éléments de l'eau.

Les *aldéhydes*. — Les aldéhydes sont composés, comme les alcools, de carbone, d'hydrogène et d'oxygène; mais ils sont les premiers termes de l'oxydation des alcools, laquelle leur enlèvent simplement de l'hydrogène.

Ainsi, si l'on enlève de l'hydrogène à l'alcool ordinaire, on obtient l'aldéhyde ordinaire :

$$C^4H^6O^2 - H^2 = C^4H^4O^2.$$

Les *acétones*, ou aldéhydes secondaires, sont les aldéhydes des alcools secondaires ; elle dérivent de ces alcools par perte de H^2, comme les aldéhydes ordinaires dérivent des alcools primaires.

Les acides.— L'oxydation plus avancée des alcools produit les acides. Cette oxydation a pour résultat de fixer de l'oxygène et d'enlever, en même temps, de l'hydrogène.

Ainsi l'acide acétique dérive de l'alcool ordinaire :

$$C^4H^6O^2 + O^4 = C^4H^4O^4 + H^2O^2$$

Il en est de même de l'acide oxalique :

$$C^4H^6O^2 + O^{10} = C^4H^2O^8 + 2\,H^2O^2$$

Les éthers.— Les éthers résultent de l'union des alcools soit avec les acides, soit avec les aldéhydes, soit des alcools entre eux.

Ainsi l'alcool ordinaire donne avec l'acide chlorhydrique l'éther chlorydrique :

$$C^4H^6O^2 + HCl = C^4H^5(HCl) + H^2O^2$$

et avec l'aldéhyde il produit l'acétal :

$$2\,C^4H^6O^2 + C^4H^4O^2 - H^2O^2 = C^{12}H^{14}O^4$$

L'alcool uni à un autre alcool donne aussi des éthers, qu'on désigne sous le nom d'éthers mixtes.

Les alcalis. — Les alcalis résultent de l'union de l'ammoniaque avec les alcools et les aldéhydes.

Ainsi l'éthylamine dérive de l'acool ordinaire :

$$C^4H^6O^2 + AzH^3 = C^4H^7Az + H^2O^2$$

Les *alcaloïdes naturels* sont des composés extraits des végétaux, qui jouissent de la propriété de s'unir aux acides, à la façon de l'ammoniaque pour former des sels.

Les amides. — Les amides résultent de l'union de l'ammoniaque avec les acides, avec élimination des éléments de l'eau.

L'acétamide dérive, par exemple, de l'acide acétique :

$$C^4H^4O^4 + AzH^3 = C^4H^5AzO^2 + H^2O^2$$

Les ammoniaques composées résultent de la substitution des éléments de l'eau par l'ammoniaque, dans les alcools, à volumes égaux ; telle est la réaction entre l'alcool et l'éthylamine :

$$C^4H^5(H^2O^2) + AzH^3 = C^4H^5AzH^2 + H^2O^2$$

C'est Wurtz qui a donné à ces corps le nom d'ammoniaques composées, et c'est lui qui découvrit, qu'en distillant les éthers cyaniques avec des alcalis, on donne naissance à un carbonate alcalin et à une nouvelle base semblable à l'ammoniaque par ses propriétés.

Les radicaux métalliques composés. — Ce sont des composés artificiels qui renferment des métaux associés au carbone et à l'hydrogène, et dont un grand nombre peut entrer en réaction, comme ces métaux, pour former des composés analogues ; tels sont : le zinc-éthyle $(C^4H^5Zn)^2$, le zinc-méthyle $(C^2H^3Zn)^2$, etc.

Fonctions mixtes. — Il existe plusieurs séries d'alcools : les uns peuvent s'unir à un seul atome d'acide, en perdant une seule molécule d'eau ; les autres sont capables de s'unir à deux atomes d'acide avec élimination de deux molécules d'eau, ce sont les glycols. Enfin, il existe dans les corps gras un alcool triatomique qui s'unit avec trois molécules d'acide acétique en perdant trois molécules d'eau.

Les alcools de la première série portent le nom d'alcools monoatomiques ; ceux de la deuxième, le nom d'alcools diatomiques, et ceux de la troisième, le nom d'alcools triatomiques.

Les alcools à fonctions mixtes sont les dérivés des alcools polyatomiques, modifiés par des réactions incomplètes. Parmi ces corps, on distingue :

1° Les *alcools aldéhydes.* — Le glycol $C^4H^2(H^2O^2)(H^2O^2)$, alcool diatomique, donne par la perte d'hydrogène, l'aldéhyde glycollique, $C^4H^2(H^2O^2)[O^2(—)]$.

2° Les *alcools-éthers.* — La glycérine, $C^6H^4(H^2O^2)(H^2O^2)(H^2O^2)$ alcool triatomique en s'unissant avec un seul équivalent d'acide stéarique, produit la monostéarine : $C^6H^2(C^{36}H^{36}O^4)(H^2O^2)(H^2O^2)$.

3° Les *alcools-acides.* — L'acide lactique $C^6H^4(H^2O^2)(O^4)$, dérive du polyglycol $C^6H^4(H^2O^2)(H^2O^2)$.

4° Les *alcools-alcalis.* — Le glycol, $C^4H^2(H^2O^2)(H^2O^2)$ donne, lorsqu'on remplace (H^2O^2) par l'ammoniaque, un alcali ayant pour formule $C^4H^2(H^2O^2)(AzH^3)$.

CHAPITRE II

LES PRINCIPAUX CARBURES D'HYDROGÈNE ET LEURS DÉRIVÉS

CARBURES D'HYDROGÈNE

Le carbone, en s'unissant à l'hydrogène, donne naissance à une série de composés, connus sous le nom de carbures d'hydrogène ; ils affectent tantôt l'état gazeux, tantôt l'état liquide ou solide.

Ce qui caractérise surtout un carbure d'hydrogène, c'est le rapport qui existe entre ses deux constituants, c'est-à-dire entre le carbone et l'hydrogène : aussi ce rapport a-t-il été pris comme point de départ pour diviser les carbures d'hydrogène en un certain nombre de séries, qui sont :

1re série. — Carbures de la formule C^nH^{2n+2} (carbures forméniques).

Si nous faisons successivement dans cette formule $n = 1$, $n = 2$, $n = 3$, $n = 4$, etc., nous aurons la série des combinaisons suivantes :

Formène ou gaz des marais	C^2H^4
Hydrure d'éthylène	C^4H^6
— de propylène	C^6H^8
— de butylène	C^8H^{10}
— d'amylène	$C^{10}H^{12}$
— de mélissène	$C^{14}H^{16}$

dans lesquelles le nombre des équivalents d'hydrogène surpassent de deux unités celui du carbone. Ce sont les carbures les plus riches en hydrogène.

2e série. — Carbures de la formule $C^{2n}H^{2n}$ (carbures éthyléniques).

Le premier terme connu de cette série est l'éthylène C^4H^4 ; nous aurons donc :

Ethylène	C^4H^4
Propylène	C^6H^6
Butylène	C^8H^8
Amylène	$C^{10}H^{10}$
Hexylène	$C^{12}H^{12}$
etc.	

Ces composés sont formés par un nombre égal d'équivalents de carbone et d'hydrogène.

3e série. — Carbures de la formule $C^{2n}H^{2n-2}$ (carbures acétyléniques).

Acétylène	C^4H^2
Allylène	C^6H^4
Crotonylène	C^8H^6
Valérylène	$C^{10}H^8$

Dans ces carbures, le nombre d'équivalents du carbone surpasse de deux unités celui des équivalents de l'hydrogène.

4e *série.* — Carbures de la formule $C^{2n}H^{n-4}$ (carbures camphéniques).

Dans cette série, dont le type est le camphène $C^{20}H^{16}$, se trouvent les nombreux isomères de l'essence de térébenthine.

5e *série.* — Carbures de la formule $C^{2n}H^{2n-6}$ (carbures benzéniques).

Cette série comprend la benzine et ses homologues:

Benzine	$C^{12}H^6$
Toluène	$C^{14}H^8$
Xylène	$C^{16}H^{10}$
etc.	

Enfin il existe un certain nombre d'autres séries de plus en plus pauvres en hydrogène : $C^{2n}H^{2n-8}$, $C^{2n}H^{2n-10}$, etc.

Les propriétés chimiques générales sont à peu de chose près les mêmes pour chacune de ces séries, tandis que les propriétés physiques varient suivant une progression assez régulière. Les premiers termes de chaque série, tels que le formène, l'éthylène, l'acétylène sont gazeux ; les termes suivants sont liquides (amylène, hydrure d'amylène), et les derniers termes sont solides (hydrure de mélissène).

Entre deux carbures voisins dans chaque série, c'est-à-dire entre deux carbures ne différant entre eux que par C^2H^2, il existe une différence à peu près constante de 20 à 25° entre leur point d'ébullition.

Le premier carbure d'hydrogène connu avec certitude, est le gaz oléfiant, découvert par les chimistes hollandais à la fin du XVIIIe siècle. Vient ensuite le gaz inflammable des marais, qui fut caractérisé comme un corps spécial par Dalton. En 1825, Faraday découvrit la benzine. A partir de cette époque, on découvrit successivement un certain nombre de carbures d'hydrogène qui vinrent prendre place les uns dans la série du gaz des marais, les autres dans celle de l'éthylène; d'autres, dans la série benzénique, etc.

Nous ne nous occuperons dans ce chapitre que des carbures les plus importants.

FORMÈNE. C^2H^4

Synonymes : *Hydrogène protocarboné. — Gaz des marais. — Quadrihydure de carbone. — Hydrure de méthyle. — Méthane.*

C'est Volta qui, en 1778, semble avoir considéré, le premier, le formène comme un gaz particulier. Le père Campi, ayant trouvé au mois de novembre 1767, sur les collines de St-Colomban, une source d'air inflammable s'élèvant en bouil-

lonnant jusqu'à la surface de l'eau, Volta se proposa de suivre ce genre de recherches ; il découvrit bientôt que le lac Majeur, le lac de Côme, l'eau des ruisseaux et des fossés donnaient de l'air inflammable, et que la production de ce gaz au milieu des eaux était un phénomène assez fréquent dans la nature. Pour se procurer abondamment le formène, il remuait le fond des eaux et recevait les bulles gazeuses qui se dégageaient dans des flacons renversés et plongés dans l'eau. Volta observa que les fonds vaseux, bourbeux, remplis de détritus de matières animales et végétales en putréfaction, étaient ceux qui fournissaient la plus grande quantité de ce gaz, et en attribua l'origine à la décomposition putride des matières organiques. En creusant dans les terrains marécageux et mous des trous situés les uns à côté des autres et en y présentant une bougies allumé, il vit la flamme s'élancer de l'un à l'autre et durer plus ou moins longtemps ; il expliqua par cette cause l'inflammation produite à la surface de quelques terrains lorsqu'on y jette une allumette enflammée, comme on le voit, par exemple, à la fontaine ardente dans le Dauphiné. Il donna à cet air inflammable particulier le nom d'*air inflammable natif des marais ;* il le distingua spécialement de l'hydrogène par la flamme bleu d'azur qu'il donne en brûlant. « Comme aujourd'hui, dit Volta, on donne un nom à chaque chose, et même à chaque apparence de chose, et comme on en a entre autres tant fabriqué pour les différentes espèces d'air, il me vient dans l'idée de vous demander, si nous ne pouvons pas appeler cet air que nous venons de trouver, *l'air inflammable des marais* ; outre qu'il en tire réellement son origine, je me crois en droit de le distinguer de cette manière, à cause des apparences remarquables, par lesquelles il diffère de tous les autres airs inflammables factices ou naturels. La couleur de sa flamme d'un bel azur, et la lenteur avec laquelle elle brûle en formant des ondulations, le fait, indépendamment d'autres circonstances, différer beaucoup de celui qui est engendré lors de la dissolution des substances métalliques par les acides, et quelque peu, de celui qu'on tire par la dissolution des substances animales ou végétales. Je n'ai jamais eu l'occasion de lui comparer l'air inflammable des mines de charbon fossile et de sel gemme ; mais je ne doute pas qu'il ne puisse de même se trouver entre eux quelque différence. »

Volta pensait, quant à la nature intime de ce gaz, que c'était une espèce de soufre, c'est-à-dire le phlogistique, combiné avec un acide sous forme aérienne, mais pouvant cependant résulter quelquefois de la combinaison du phlogistique avec l'alcali volatil. Suivant lui, le gaz des marais est la cause de la flamme dans tous les corps qui en donnent. Le bois, le papier, la cire, l'huile, la poix, l'alcool, l'éther, le soufre, ne s'enflamment que parce qu'ils se convertissent d'abord en air inflammable.

Les recherches de Volta sur le gaz des marais se trouvent consignées dans ses *Lettres au Père Campi sur l'air inflammable des marais*, traduites en français en 1778.

En 1785, Berthollet chercha à déterminer la composition exacte du gaz des marais. « Je soumis, dit-il, à mes expériences le gaz des marais et ceux que l'on retire, par l'action de la chaleur, du charbon, de la soie, du sucre, de l'huile ; je déterminai les proportions du gaz oxygène que chaque espèce consomme dans

sa détonation, et les quantités d'acide carbonique qui en proviennent; je remarquai que le gaz des marais différait des autres, en ce qu'il recélait une proportion considérable d'azote, et que les gaz retirés du charbon par plusieurs opérations présentaient, dans leur analyse, des différences beaucoup plus grandes que ceux qui sont retirés des autres substances : mais dans ces expériences, je négligeai de prendre la pesanteur spécifique des gaz; en sorte que je ne pouvais en tirer aucune conséquence positive sur leur composition absolue. D'ailleurs, les détonations furent faites sur l'eau ; et, quelques précautions que l'on prenne dans ce procédé, on ne peut, ainsi que l'a remarqué Thomson, éviter entièrement l'absoption d'une partie de l'acide carbonique par l'eau, avant qu'on note la diminution de volume, qui est due à la production d'eau, et qui se manifeste lorqu'on ouvre le robinet inférieur de l'eudiomètre. »

Du reste, au commencement du siècle, on ignorait encore la véritable composition du gaz des marais. « Le gaz hydrogène carboné, dit Fourcroy varie suivant les proportions de carbone qu'il contient, il prend des propriétés variées également en raison de ces proportions, en sorte qu'on l'a regardé et décrit comme s'il formait autant de gaz inflammables différents. Celui qui se dégage des eaux stagnantes et bourbeuses des marais, des tourbières, des latrines, des égouts, celui que l'on obtient de la dissolution de quelques métaux carbonés pendant leur oxydation dans les acides faibles, celui qui s'exhale souvent des mines de charbon de terre, des bouches des volcans, ceux qu'on retire des matières végétales et animales distillées à différentes températures, de l'alcool, de l'éther, des huiles traitées par divers réactifs, et surtout par les acides concentrés, tous ces gaz inflammables divers sont du gaz hydrogène carboné, formant autant de variétés qu'il y a de proportions différentes dans ses principes. »

Berthollet, ayant repris ses travaux analytiques sur les gaz inflammables retirés du charbon de terre, des huiles, du camphre etc., trouva que tous ces gaz contenaient de l'oxygène, et leur donna le nom d'*hydrogène oxycarbonés*. Son erreur provenait évidemment de ce que les gaz examinés renfermaient, à l'état de mélange, de l'oxyde de carbone ou de l'acide carbonique.

En 1808, Dalton, dans son *Système de philosophie chimique*, s'occupa des hydrogènes carbonés et s'en servit pour appuyer sa théorie des atomes. Selon lui, la combinaison de l'hydrogène avec le carbone se fait dans deux proportions différentes; l'une est le gaz oléfiant, qui est composé d'un atome d'hydrogène et d'un atome de carbone. Il conclut de différentes expériences que 100 mesures de gaz oléfiant contiennent 195 vol. d'hydrogène qui exigent 98 vol. d'oxygène pour leur combustion. Il faut en même temps près de 196 vol. d'oxygène pour la combustion du charbon ; ce qui fait 294 parties d'oxygène pour la combustion de 100 parties de gaz oléfiant.

Le gaz des marais forme la seconde espèce de gaz hydrogène carburé, à part une petite portion d'azote et d'acide carbonique qui s'y trouvent mêlés. Si l'on fait détoner 100 mesures de ce gaz avec 200 d'oxygène, il ne reste que 100 mesures qui sont de l'acide carbonique.

Dalton conclut donc que cette espèce d'hydrogène carburé est un composé d'un atome de carbone et de deux atomes d'hydrogène, qui occupent à peu près

le même espace qu'un atome d'hydrogène, et que sa combustion complète exige quatre atomes d'oxygène, savoir : 2 pour former de l'acide carbonique avec le carbone, et 2 pour produire de l'eau avec l'hydrogène.

Brandes, en 1820, examina comparativement le gaz oléfiant et le gaz *hydrogène carboné léger* ou gaz des marais. Il admit, d'après ses recherches, qu'il n'existe aucun autre composé défini d'hydrogène et de carbone que celui connu sous le nom de gaz oléfiant ; que les différents gaz inflammables employés pour l'éclairage, obtenus par la distillation du charbon de terre, de l'huile, etc., consistent essentiellement en un mélange de gaz oléfiant et d'hydrogène.

La même année, Henry, de Manchester, s'occupa du gaz hydrogène carboné léger. Il rappela dans son mémoire inséré dans les *Transactions philosophiques*, que Dalton avait admis pour la densité de ce gaz le nombre de 0,6, et en outre, qu'il avait conclu de ses expériences que ce gaz exige pour sa combustion deux fois son volume d'oxygène pour donner son propre volume d'acide carbonique. Il confirma tous ces résultats et fit, de plus, la remarque importante que le chlore est sans action sur le gaz des marais, si on conserve toutefois le mélange dans l'obscurité, tandis que, dans les mêmes conditions, le gaz oléfiant est absorbé.

En 1807, Henry, et David qui répéta ses expériences en 1815, constatèrent que le *grisou* est de l'hydrogène protocarboné.

Le formène recueilli en agitant la vase des marais n'est jamais pur ; il contient notamment de l'azote, de l'acide carbonique et parfois de l'hydrogène sul-

En 1837, Persoz indiqua une méthode de préparation de ce gaz, laquelle consiste à traiter l'acide acétique par un excès d'alcali, sous l'influence de la chaleur. Il interprétait cette réaction en admettant qu'il se formait d'abord de l'acétone, laquelle se dédoublait ensuite en gaz des marais :

$$C^4H^6O^2 + 2KHO^2 = C^2K^2O^6 + 2C^2H^4$$

Dumas a donné, en 1840, la véritable explication du phénomène : l'acide acétique se dédouble simplement en formène et en acide carbonique, en présence de l'excès d'alcali ;

$$C^4H^3KO^4 + KHO^2 = C^2K^2O^6 + C^2H^4$$

équation qui revient à la suivante :

$$C^4H^4O^4 = C^2O^4 + C^2H^4$$

La synthèse du formène a été effectuée par M. Berthelot, par deux méthodes différentes ;

1° En enlevant simultanément, au sulfure de carbone et à l'hydrogène sulfuré, le soufre qu'ils renferment ; le carbone et l'hydrogène, tous deux à l'état naissant dans ces conditions, se combinent et forment de l'hydrogène protocarboné. Dans ce but, on fait agir le sulfure de carbone et l'hydrogène sulfuré sur du cuivre, à la température du rouge sombre :

$$C^2S^4 + 2\,H^2S^2 + 8\,Cu^2 = C^2H^4 + 8\,Cu^2S$$

L'hydrogène sulfuré sec est dirigé à travers un ballon renfermant du sulfure

de carbone légèrement chauffé, et l'on fait passer les gaz sur une longue colonne de cuivre, contenue dans un tube de verre vert modérément chauffé.

2° Au moyen de l'eau et de l'acide carbonique, en enlevant la moitié de l'oxygène à l'acide carbonique, à l'aide du fer chauffé au rouge. L'acide carbonique est changé en oxyde de carbone, que l'on combine avec de l'hydrate de baryte, en mettant ces deux corps en contact pendant une centaine d'heures à la température de 100°. Il se produit du formiate de baryte :

$$C^2O^2 + BaO\,HO = C^2HBaO^4$$

On chauffe le formiate de baryte ainsi obtenu; l'oxygène forme de l'acide carbonique et du carbonate de baryte, tandis que l'hydrogène s'unit au carbone restant pour former le formène :

$$4C^2HBaO^4 = C^2H^4 + C^2O^4 + 2(C^2O^4\ 2BaO)$$

DÉRIVÉS CHLORÉS DU FORMÈNE.

Le chlore agit énergiquement sur le formène ; si on approche un corps en ignition d'une éprouvette contenant un mélange de formène et de chlore, il y a inflammation; il se dépose du carbone et il se forme de l'acide chlorhydrique, mais, en modérant l'action, on peut obtenir les composés suivants :

$$C^2H^4 + 2\,Cl = C^2H^3Cl \text{ (formène monochloré)} + HCl$$
$$C^2H^3Cl + 2\,Cl = C^2H^2Cl^2 \text{ (formène bichloré)} + HCl$$
$$C^2H^2Cl^2 + 2\,Cl = C^2HCl^3 \text{ (formène trichloré)} + HCl$$
$$C^2HCl^3 + 2\,Cl = C^2Cl^4 \text{ (formène quadrichloré)} + HCl$$

Ces composés résultent de la substitution successive de 1, 2, 3, 4 équivalents de chlore à 1, 2, 3, 4 équivalents d'hydrogène ; ils occupent tous le même volume gazeux.

Le gaz des marais donne avec le brome et l'iode des composés analogues à ceux que l'on obtient avec le chlore.

Formène monochloré. (Synonymes : *Chlorure de méthyle. Hydrure de méthyle monochloré. Ether méthylchlorhydrique*). — Le formène monochloré a été obtenu, pour la première fois, par MM. Dumas et Péligot ; dans leur mémoire sur l'*Esprit de bois*, lu à l'Académie des sciences en 1834, ils décrivent ainsi le mode de préparation de ce corps : « Le chlorhydrate de méthylène (formène monochloré) correspond à l'éther hydrochlorique, mais ne se prépare pas tout-à-fait de la même manière. Le procédé le plus commode pour l'obtenir consiste à chauffer un mélange de deux parties de sel marin, une partie d'esprit de bois et trois parties d'acide sulfurique concentré. A l'aide d'une chaleur douce, on obtient un gaz qui peut se recueillir sur l'eau, et qui n'est autre chose que le chlorhydrate de méthylène pur. L'eau retient les vapeurs des divers produits accidentels qui pourraient se dégager, et qui seraient de l'esprit de bois, de l'hydrate de méthylène, de l'acide sulfureux, etc. »

La réaction est la suivante :

$$C^2H^4O^2 + HCl = H^2O^2 + C^2H^3Cl$$

Formène bichloré. (Synonymes : *Ether méthylchlorhydrique chloré. Chlorure de méthyle chloré. Chlorure de méthylène*). — Le formène bichloré a été obtenu par

Renault en 1839, en prenant pour point de départ le composé précédent. « L'éther hydrochlorique de l'esprit de bois, dit-il, est plus difficilement attaqué par le chlore que l'éther hydrochlorique de l'alcool ; l'action est tout à fait nulle sous l'influence de la lumière diffuse : au soleil elle s'établit bientôt, mais comme les produits résultants sont beaucoup plus volatils que ceux que donne l'éther hydrochlorique de l'alcool, il faut des précautions particulières pour les condenser, sans quoi la presque totalité s'en échappe. Je me suis servi du même appareil que celui que j'avais employé dans les expériences sur l'éther hydrochlorique de l'alcool ; seulement à partir du flacon à trois tubulures destiné à condenser la plus grande partie du produit, les gaz étaient amenés dans un matras refroidi par un mélange refrigérant.

« C'est dans ce matras que se condensait la partie la plus pure du produit ; dans les deux flacons récipients on trouve toujours une quantité notable de produit plus chloruré dont il m'a été plus difficile d'éviter la formation que dans les expériences sur l'éther hydrochlorique de l'alcool. »

L'appareil employé par Regnault consiste en un grand ballon contenant un mélange d'acide chlorhydrique et d'esprit de bois que l'on chauffe ; le gaz qui se dégage traverse un premier flacon renfermant un peu d'eau, puis un second contenant de l'acide sulfurique concentré, enfin un troisième flacon laveur renfermant de l'eau ; de là, il se rend dans un ballon à deux tubulures et à pointe, dans lequel on fait arriver en même temps le chlore. La pointe du ballon est engagée dans un flacon dans lequel se condense une portion du produit ; les vapeurs non condensées passent ensuite dans un matras refroidi par un mélange réfrigérant. Le ballon dans lequel se réunissent l'éther méthylchlorhydrique et le chlore doit être exposé au soleil, au moins au commencement de l'expérience.

La réaction est la suivante :

$$C^2H^3Cl + 2Cl = C^2H^3Cl^3 + HCl.$$

Formène trichloré (*Synonymes* : *Ether méthychlorhydrique bichloré. Chloroforme. Chlorure de méthyle bichloré. Méthane bichloré*). Le chloroforme a été simultanément découvert, en 1831, en France par Soubeiran, en Allemagne par Liebig, et en Amérique par Guthrie.

Soubeiran l'a obtenu en examinant l'action du chlorure de chaux sur l'alcool : « Quand on fait passer du chlorure à travers l'alcool, dit-il dans ses *Recherches sur quelques combinaisons du chlore*, il se fait de l'acide hydrochlorique, un peu d'acide carbonique, une petite quantité d'une matière riche en charbon, et un liquide éthéré particulier, qui serait formé, suivant l'analyse de M. Despretz, de 1 atome de chlore et 2 atomes d'hydrogène percarboné.

« Dans la supposition où les composés, appelés *chlorures d'oxydes*, seraient réellement une combinaison du chlore avec une base oxygénée, on devrait obtenir les mêmes produits en les mettant en contact avec l'alcool ; seulement les acides seraient saturés à mesure de leur formation.

« Pour m'en assurer, j'ai mélangé une dissolution de chlorure de chaux très concentrée avec de l'alcool ; le mélange s'est échauffé, et une odeur de chlore

s'est fait sentir ; en portant à l'ébullition, il s'est formé une abondante quantité de précipité blanc, et il a passé un liquide d'une odeur très suave et d'une saveur sucrée.

« La matière restée dans la cornue était alcaline, et le précipité faisait effervescence avec les acides. C'était du carbonate de chaux mêlé d'un peu de chaux caustique. Quelques circonstances m'avaient donné l'idée qu'il avait pu se faire de l'acide acétique ; mais je n'en ai pas trouvé. Il ne se dégage pas d'ailleurs la moindre quantité d'acide carbonique pendant la réaction.

« Le produit distillé a été rectifié, par une nouvelle distillation, à une chaleur très modérée. Il est resté dans la cornue de l'alcool faible ; il est passé un liquide d'une odeur pénétrante éthérée. Je vais décrire de suite le moyen de se le procurer en quantité assez notable et à l'état de pureté.

« Dans une cornue contenant au moins 3 à 4 litres, on introduit un mélange de 1 partie d'alcool à 33, et de 30 à 32 parties de chlorure de chaux liquide très concentrée (1 k. de chlorure solide, 5 k. eau). On place cette cornue sur une grille, dans le laboratoire d'un fourneau à reverbère, et l'on y adapte un récipient que l'on tient refroidi pendant tout le temps que dure l'opération. On met alors du feu sous la cornue, et on le retire dès que le liquide commence à entrer en ébullition. La distillation continue d'elle-même, sans le secours d'une chaleur étrangère ; elle est terminée quand il ne passe plus de liqueur éthérée.

« On trouve dans le récipient deux couches distinctes ; l'une, plus pesante, est le nouvel éther ; l'autre, plus légère, est une solution de ce corps dans de l'alcool affaibli. On agite le tout avec du mercure, pour absorber un peu de chlore libre ; on l'introduit dans une cornue, on rince le récipient avec de l'eau que l'on ajoute à la première liqueur, et on distille de nouveau au bain-marie. On obtient ainsi l'éther, surnagé par une liqueur faiblement alcoolique et éthérée, que l'on réserve pour une nouvelle rectification.

« La nouvelle liqueur éthérée ainsi obtenue n'est pas pure. On lui enlève l'alcool qu'elle contient, en l'agitant à plusieurs reprises avec de l'eau ; et enfin on en sépare l'eau en la laissant dans une cornue, en contact pendant quelques heures avec une grande quantité de muriate de chaux sec, et en distillant à une température qui excède à peine 70°.

« Il est bon d'observer que le chlorure de chaux qui sert à la fabrication de cet éther doit être limpide, ou du moins qu'il ne doit contenir que peu de chaux en suspension, sans quoi la matière se boursouffle beaucoup...

« Cette nouvelle liqueur éthérée est un composé différent de tous ceux qui ont été observés jusqu'ici par les chimistes. Ses éléments sont le chlore, l'hydrogène et le carbone. »

Soubeiran assigna à ce nouveau corps la formule $C^4H^4Cl^4$, qui représente, dit-il, une combinaison de chlore et d'hydrogène percarboné contenant deux fois plus de chlore que la liqueur des Hollandais, d'où le nom d'éther bichlorique qu'il lui imposa. Son analyse était donc erronée.

Liebig obtint le chloroforme en attaquant le chloral par les alcalis ; il admit que le nouveau produit était formé seulement de chlore et de carbone, et lui donna le nom de chlorure de carbone.

« Occupé, dit-il dans une lettre adressée à Gay-Lussac, dans le cours de mes recherches, de l'action du chlore sur l'alcool, l'éther et l'esprit pyroacétique, j'ai trouvé les faits suivants :

1° En faisant passer du chlore dans de l'alcool absolu, celui-ci est changé entièrement en une masse blanche cristalline;

2° Cette matière cristalline est un hydrate d'une combinaison nouvelle formée de chlore, de carbone et d'oxygène, que j'appellerai provisoirement *chloral* ;

3° Le chloral privé d'eau est un liquide plus pesant que l'eau et s'y dissout. En combinaison avec l'eau, il se change, après quelque temps, en une poudre blanche, insoluble dans ce liquide;

4° Les alcalis anhydres ne décomposent pas le chloral; mais avec le concours de l'eau, il est transformé en acide formique et en un nouveau chlorure de carbone ;

5° Ce nouveau chlorure de carbone se produit aussi en grande quantité, en distillant de l'alcool avec du chlorure de chaux. »

Dans son mémoire *Sur les combinaisons produites par l'action du chlore sur l'alcool, l'éther, le gaz oléfiant et l'esprit acétique* (1832), Liebig s'exprime ainsi sur ce prétendu nouveau chlorure de carbone :

« On obtient cette nouvelle combinaison en distillant un mélange de chloral avec du lait de chaux, de la potasse ou de l'eau de baryte. On obtient une quantité considérable de ce nouveau chlorure de carbone sous forme d'un liquide très dense, limpide et transparent comme l'eau.

« On l'agite à plusieurs reprises avec de l'eau pure, et, après avoir enlevé la plus grande partie de l'eau avec une pipette, on ajoute à ce qui reste six à huit fois son volume d'acide sulfurique concentré. On distille ce mélange au bain-marie dans un appareil bien sec. De cette manière on obtient le chlorure bien clair et privé d'eau.

« J'ai trouvé qu'on peut se procurer facilement ce corps et en grande quantité, en distillant de l'alcool très étendu d'eau avec du chlorite de chaux....

« La production de ce corps par la décomposition du chloral a été pour moi, dans le commencement, une source de grandes difficultés, car sa ressemblance avec l'huile des Hollandais est telle, qu'une comparaison superficielle les a fait prendre d'abord pour identiques; mais d'après l'analyse élémentaire du chloral, ce corps ne contient pas d'hydrogène : néanmoins il paraissait résulter de sa décomposition un produit qui est, comme on sait, très riche en hydrogène. Un examen plus approfondi a bientôt prouvé que ce corps, qu'on prenait pour de l'huile des Hollandais, ne contenait point d'hydrogène ».

Liebig analysa le chloroforme et trouva les résultats suivants :

Carbone	11,174	12,1565	12,6523	11,73
Chlore	88,180	88,180	88,1800	88,18
	99,354	100,3365	100,8323	99,91

Il remarqua bien la production d'une petite quantité d'eau pendant ses analyses, mais il pensa qu'elle préexistait dans l'appareil à combustion. Il admit donc que son chlorure de carbone était formé de deux atomes de carbone et de

cinq atomes de chlore, ce qui conduit à la formule C^4Cl^5. Cette formule est inconciliable avec la densité de vapeur, qui est égale à 4,2 et non à 6,9, comme le voudrait la formule précédente.

Guidé par cette considération, Dumas reprit, en 1834, l'analyse du chloroforme.

« Dans ces dernières années, dit-il, MM. Soubeiran et Liebig ont découvert, à peu près en même temps, une combinaison éthérée fort remarquable qui se produit facilement en distillant de l'alcool avec du chlorure de chaux dissous dans l'eau.....

« D'après M. Soubeiran, ce serait un composé de chlore, de carbone et d'hydrogène ; ces deux derniers corps s'y trouvant dans les rapports qui constituent l'hydrogène bicarboné. Mais il paraît que M. Soubeiran ne l'avait pas obtenu dans un état parfait de pureté.

« Suivant M. Liebig, ce serait au contraire un simple chlorure de carbone, renfermant quatre atomes de carbone et cinq atomes de chlore. Les soins particuliers que M. Liebig avait mis à purifier la matière soumise à l'analyse m'avaient fait penser que la composition de ce corps était exactement connue. Il en est résulté pour moi de longues difficultés pour expliquer des phénomènes qui ne pouvaient se concilier avec cette composition. Cependant, les épreuves auxquelles M. Liebig avait soumis cette substance semblaient tellement précises et décisives, les diverses analyses qu'il en a publiées étaient si concordantes, que je pouvais difficilement supposer une erreur grave de sa part.

« Toutefois, si nous avons opéré sur la même substance, il ne me paraît pas douteux que la formule de ce corps ne doive recevoir une modification très sensible, ainsi que les expériences suivantes me semblent l'établir.

« Parmi les circonstances qui m'ont paru difficiles à concilier avec la composition admise par M. Liebig, je citerai en particulier la densité de la vapeur de ce corps, qui m'a toujours paru de 4,2 environ. Ce nombre ne peut en rien se concilier avec l'analyse de M. Liebig, et je ne fais pas le moindre doute que, si cet habile chimiste l'eut déterminé, il n'eut cherché à faire disparaître quelque cause d'erreur qui lui a échappé, si nous avons opéré sur la même matière ; restriction que je fais de nouveau, car en fait d'analyse organique, cette restriction est nécessaire. »

Dumas trouva pour la composition du chloroforme les nombres suivants :

Carbone	10,08	10,40	10,20
Hydrogène	0,84	0,92	0,97
Chlore	89,08	88,68	88,74
	100,00	100,00	100,00

« Tous ces résultats, ajoute-t-il, s'accordent entre eux et s'accordent fort bien aussi avec les résultats calculés d'après la formule C^2HCl^3 ; celle-ci donnerait en effet :

C^2	76,52	10,24
H	6,25	0,83
Cl^3	663,96	88,93
	746,73	100,00

« Ces résultats s'accordent également bien avec ceux qui seraient tirés de la même formule relativement à la densité de la vapeur. On a en effet :

$$\begin{array}{ll} C^2 & = 0,8432 \\ H & = 0,0688 \\ Cl^3 & = 7,3150 \\ \hline & \dfrac{8,2270}{2} = 4,113 \end{array}$$

« Il me paraît donc certain que la substance que j'ai analysée, substance qui possède tous les caractères que M. Liebig assigne à celle qu'il a soumise à l'analyse, mais que je ne saurais assurer être parfaitement identique avec elle, possède pour formule $C^4H^2Cl^6$. Cette formule correspond à un chlorure d'hydrogène carboné, qui est l'équivalent de l'acide formique anhydre. En conséquence, on a fait bouillir une portion de la substance avec une dissolution de potasse dans un tube fermé, et il s'est produit du chlorure de potassium et du formiate de potasse, bien que la substance n'eût pas été complètement décomposée.

« La substance que je viens d'étudier ne possède pourtant pas les caractères d'un acide, et sa constitution rappelle les opinions ingénieuses émises par M. Dulong sur la nature des acides hydratés et sur le rôle essentiel que l'eau y joue pour déterminer leur réaction acide. C'est ce qui m'engage à la désigner sous le nom de *chloroforme* ».

Regnault, en 1839, en étudiant le chloroforme obtenu par l'action du chlore sur l'éther méthylchlorhydrique, arriva aux mêmes résultats que Dumas. Il trouva pour densité de vapeur 4,23, et, par conséquent, la même composition théorique que celle indiquée plus haut.

« Le chloroforme appartient donc, dit-il, à la série du méthylène et dérive de l'éther hydrochlorique de l'esprit de bois d'une manière très simple, par substitution de quatre atomes de chlore équivalents à la place de quatre atomes d'hydrogène ».

Le chloroforme a été ensuite l'objet d'un grand nombre de recherches faites par Chautard, Bonnet, Huraut, Kay, Hofmann, Williamson, Béchamp, etc.

Les propriétés anesthésiques du chloroforme ont été signalées d'abord par Flourens, et son introduction dans la thérapeutique est due à Simpson d'Edimbourg (1847).

Formène quadrichloré (Synonymes : *Bichlorure de carbone ; Tétrachlorure ou perchlorure de carbone ; Chlorure de méthyle perchloré ; Ether chlorhydrique perchloré*). — Ce corps a été découvert, en 1839, par Regnault, en étudiant l'action du chlore sur le chloroforme.

« Le chlore attaque encore le chloroforme, dit Regnaut, et lui enlève de l'hydrogène ; cependant la réaction se fait assez difficilement, même au soleil. La manière la plus convenable de disposer l'opération consiste à placer le chloroforme dans une cornue tubulée munie de son récipient, et de faire arriver par la tubulure dans le liquide un courant de chlore ; on chauffe la cornue avec quelques charbons, de manière à faciliter la réaction, et on distille le liquide dans le courant de chlore plusieurs fois de suite, jusqu'à ce qu'on n'aperçoive

plus de dégagement d'acide hydrochlorique. Il est convenable d'ailleurs que l'appareil soit placé au soleil. Le liquide est ensuite agité avec du mercure pour lui enlever le chlore dissous, puis distillé. »

DÉRIVÉS IODÉS DU FORMÈNE.

Formène monoiodé. — Dumas et Péligot ont préparé ce corps en 1835. « On obtient l'iodhydrate de méthylène, disent-ils dans leur Mémoire sur *l'esprit de bois*, avec la plus grande facilité en distillant une partie de phosphore, huit parties d'iode et douze ou quinze d'esprit de bois. On dissout l'iode dans l'esprit de bois, on place la dissolution dans une cornue, et on ajoute le phosphore peu à peu. Les premiers fragments déterminent une action très vive accompagnée de chaleur et de production d'acide iodhydrique. Dès que l'ébullition qu'ils occasionnent est calmée, on ajoute le reste du phosphore, on agite, et bientôt il faut chauffer la cornue, sans quoi l'ébullition cesserait tout à fait. On distille tant qu'il se dégage une liqueur éthérée.

« Le résidu renferme de l'acide phosphoreux, de l'acide phosphométhylique et du phosphore. Il est entièrement décoloré. La liqueur obtenue dans le récipient se compose d'esprit de bois et d'iodhydrate de méthylène. On en sépare ce dernier en ajoutant de l'eau qui le précipite sur le champ. Le poids de ce corps est à peu près égal à celui de l'iode employé. Cet iodhydrate, ainsi préparé ne serait pas pur ; il faut encore le distiller dans du chlorure de calcium et du massicot en grand excès. On fait cette distillation au bain-marie ».

Formène biiodé. — En 1824, Sérullas a décrit un corps obtenu par l'action du perchlorure de phosphore sur l'iodoforme, qu'il nomma protohydriodure de carbone, qui paraît être identique avec l'iodure de méthylène ou formène biiodé. C'est en cherchant à déterminer la composition de l'iodoforme qu'il découvrit ce nouveau corps.

« Du perchlorure de phosphore, dit Sérullas, a été mêlé exactement avec de l'hydriodure de carbone très sec (iodoforme) dans des proportions que je n'ai pas rigoureusement établies, mais que j'évalue approximativement à parties égales. Ce mélange, renfermé soigneusement dans un petit flacon bouché à l'émeri, a été abandonné à la lumière solaire.

« Plus de trois mois s'étaient écoulés sans qu'on y remarquât de changement, lorsque presque tout à coup, du moins du jour au lendemain, le mélange que j'avais journellement sous les yeux, de jaune pâle et pulvérulent qu'il était, s'est trouvé coloré en rouge très foncé et séparé en deux parties : l'une solide, adhérait aux parois latérales du flacon, et l'autre, liquide, en moindre quantité, en occupait le fond.

« Ignorant l'espèce de réaction qui avait eu lieu et si elle était achevée, je laissai les choses dans le même état pendant plusieurs jours, dans la supposition qu'un certain temps était encore nécessaire pour qu'elle se complétât.

« Le flacon était hermétiquement fermé, il y avait certitude que le liquide

qu'il contenait n'était pas de l'eau provenant de l'atmosphère ; ce qui aurait pu arriver dans le cas où l'air aurait eu accès dans le flacon, vu la propriété qu'a le perchlorure de phosphore d'attirer promptement l'humidité. C'était donc un produit nouveau formé aux dépens des substances renfermées.

« En ouvrant le flacon, je fus frappé de l'odeur : elle était absolument la même que celle que donne l'hydriodure de carbone dans sa décomposition par la chaleur ; j'y versai une petite quantité d'eau ; la partie solide s'y dissolvit presque aussitôt en la colorant en jaune. La partie liquide conserva sa couleur rouge et se plaça sous l'eau ; l'addition d'une dissolution de potasse caustique en opéra la décoloration à la suite d'une assez longue agitation. Le liquide ainsi décoloré, fut séparé de l'eau au moyen d'un entonnoir à tige longue et capillaire, ainsi que cela se pratique pour la séparation des liquides de différentes densités; exposé à l'air, il se colorait aussitôt en rose, et semblait se rapprocher par l'odeur et la saveur, de l'hydrocarbure de chlore ; mais je trouvai que l'odeur en était plus agréable et la saveur plus fraîchement sucrée ».

Sérullas indiqua un procédé pour obtenir facilement ce nouveau corps en enlevant à l'iodoforme une certaine quantité d'iode. « On y parvient en introduisant un mélange exact de parties égales de perchlorure de phosphore et de perhydriodure de carbone (iodoforme) dans une fiole armée d'un tube à une seule courbure, dont l'extrémité vient plonger dans de l'eau qu'on doit maintenir très froide ; on chauffe le mélange »,

Boutlerow, en 1858, découvrit de nouveau le formène biiodé, et détermina exactement sa composition. « On admet, dit-il, que l'éthylate de soude $\left\{\begin{matrix}C^4H^5\\Na\end{matrix}\right\}O^2$, composé que l'on obtient en traitant l'alcool par le sodium, possède la constitution de l'hydrate de soude $\left\{\begin{matrix}Na\\H\end{matrix}\right\}O^2$

« J'ai pensé qu'il serait intéressant de comparer l'action que l'iode exerce sur ces deux composés, et j'ai étudié en conséquence l'action de ce corps simple sur l'éthylate.

« Lorsqu'on ajoute, par petites portions, de l'iode en poudre à de l'éthylate de soude cristallisé, une vive réaction accompagnée d'un dégagement de chaleur se manifeste aussitôt ; la masse se liquéfie en partie et se colore en brun ; mais au bout de quelques instants, dès que tout l'iode ajouté est entré en combinaison, cette coloration disparaît. En continuant l'addition de l'iode, on obtient finalement un magma jaune et épais.

« Pour que la décomposition de l'éthylate soit complète et que la coloration brune indiquant la présence de l'iode persiste, il faut employer plus d'un équivalent d'iode pour chaque équivalent d'éthylate. Le mélange étant distillé au bain-marie, il passe de l'alcool tenant en dissolution une matière huileuse, pesante, qui peut en être séparée par l'addition de l'eau. Le résidu de la distillation, traitée par l'eau, se dissout en grande partie et laisse de l'iodoforme.

« La solution aqueuse contient de l'iodure de sodium et du formiate de soude, mais point d'iodate. En évaporant cette solution et distillant le résidu salin avec de l'acide tartrique, on peut constater la présence de l'acide formique dans la

liqueur distillée, au moyen d'un sel d'argent. En même temps l'alcool paraît être régénéré dans cette réaction, que l'on peut exprimer sans doute par l'équation :

$$8\left(\begin{matrix}C^4H^5\\Na\end{matrix}\right\}O^2\Big) + 16I = C^2HNaO^4 + 6\left(\begin{matrix}C^4H^5\\H\end{matrix}\right\}O^2\Big) + 3C^2HI^3 + 7NaI.$$

« En prenant un équivalent d'iode pour chaque équivalent d'éthylate, et en distillant à peu près jusqu'à siccité, on obtient dans la liqueur distillée, une quantité assez notable d'huile relativement à l'iodoforme qui reste dans le résidu ; tandis que ce dernier se montre, au contraire, en excès si le magma jaune est traité directement par de l'eau sans avoir été soumis à la distillation.

« Ces observations semblent indiquer que la matière huileuse n'est qu'un produit secondaire provenant de l'action de l'éthylate sur l'iodoforme. J'ai dû étudier cette action.

« Sur l'iodoforme en poudre contenu dans un matras spacieux, on verse peu à peu une solution moyennement concentrée d'éthylate de soude obtenu par la dissolution de sodium dans une quantité un peu considérable d'alcool absolu. Pour que la réaction commence, on est obligé de chauffer le mélange en mettant le matras pour quelques instants dans un bain-marie. Bientôt on voit la masse entrer en une vive ébullition, qui n'est pas accompagnée cependant d'un dégagement de gaz. La réaction terminée et la liqueur ne possédant plus une réaction alcaline, on verse une nouvelle quantité de la solution d'éthylate, on chauffe et on continue ainsi jusqu'à ce qu'on ait employé environ 3 équivalents d'éthylate (calculés d'après la quantité de sodium dissous) pour 1 équivalent d'iodoforme. A ce moment le liquide montre une réaction alcaline faible, mais persistante : on le chauffe encore pendant quelques minutes, puis on l'étend avec de l'eau. On obtient ainsi une liqueur laiteuse, jaunâtre, et au bout de quelques instants on voit une matière brune, huileuse, se déposer au fond du vase. Quand l'opération est bien conduite, l'huile contient peu de matières étrangères ; mais si on chauffe trop longtemps, ou si l'éthylate a été employé en trop grand excès, la substance huileuse est mélangée avec un produit de décomposition brun, pulvérulent et insoluble dans l'alcool, etc. Le corps obtenu est parfaitement identique avec l'huile provenant de l'action de l'iode sur l'éthylate de soude. »

M. Boutlerow fut conduit par ses analyses à assigner à cette matière huileuse la formule $C^2H^2I^2$.

Formène triiodé ou iodoforme. — L'iodoforme a été découvert, en 1822, par Sérulas. « Pour le préparer, dit-il, on dissout, jusqu'à saturation, de l'iode dans de l'alcool au moins à 39°. Cette dissolution étant introduite dans une grande éprouvette à pied, on y jette du potassium par portions. Après la disparition de chaque fragment, il faut agiter ; et lorsque la décoloration est presque complète, on doit cesser d'ajouter du potassium, parce qu'il pourrait agir sur le nouveau composé dès qu'il ne trouverait plus d'iode. On étend d'eau la liqueur, et à l'instant elle se trouble, s'épaissit ; d'abondants flocons jaunâtres viennent à la surface, d'autres se précipitent. Cette matière jaunâtre est l'hydriodure de carbone (iodoforme) ; après l'avoir séparée par le filtre, on la lave à l'eau froide ;

et si on veut l'avoir cristallisée, on la redissout dans l'alcool, et on fait évaporer spontanément la dissolution dans des vases à large surface. Mais pendant cette opération la liqueur se colore fortement, et il se décompose une certaine quantité d'hydriodure. La formation de cette substance n'est pas accompagnée d'un dégagement de gaz, et le potassium s'enflamme très rarement à la surface de l'alcool. Il se produit aussi de l'iodure de potassium qu'on sépare de l'hydriodure de carbone au moyen de l'eau...

« On obtient aussi le nouveau composé en mettant l'alliage de potassium et d'antimoine dans de l'alcool concentré ; si ce liquide était trop aqueux, il ne se formerait que de l'iodure de potassium. »

Dumas, en 1834, fit connaître la composition exacte de l'iodoforme, et assigna à celui ci la formule C^2HI^3.

Formène tétraiodé. — Ce corps a été obtenu, en 1874, par Gustavson par l'action de l'iodure d'aluminium sur le tétrachlorure de carbone.

DÉRIVÉS BROMÉS DU FORMÈNE.

Formène monobromé. — Ce corps a été préparé, en 1847, par Isidore Pierre.

Formène bibromé. — Il a été obtenu par Steiner en faisant réagir, en tubes scellés, une molécule de bromure de méthyle à une température de 250° pendant 3 ou 4 heures.

Formène tribromé ou bromoforme. — Ce corps a été découvert, en 1832, par Lœvig. Sa composition exacte a été établie par Dumas en 1834.

ETHYLÈNE C^4H^4

Synonymes : *Gaz oléfiant. Hydrogène bicarboné. Ethène. Ethérine. Elayle. Bihydrure de carbone, Diméthylène.* — Ce gaz a été découvert, en 1796, par Bondt, Deiman, Van-Troostwyk et Lauwerenburg, chimistes d'Amsterdam, en traitant l'alcool par l'acide sulfurique; ils lui donnèrent le nom de *gaz oléfiant* (*oleum fit*) en raison de l'apparence huileuse du liquide qu'il produit avec le chlore, et étudièrent ses principales propriétés, ainsi que sa composition qualitative.

Les chimistes hollandais crurent avoir obtenu deux autres carbures gazeux, différant moins entre eux par leur composition que par leurs propriétés, en faisant passer de l'alcool et de l'éther dans un tube de verre chauffé au rouge.

« Voilà donc, disaient-ils, trois espèces de gaz inflammables qu'on obtient de l'alcool et de l'éther, traités de manières différentes.

« Ces gaz ont ceci de commun, qu'ils sont composés d'hydrogène et de carbone ; ce sont donc des espèces de gaz hydrogènes carbonés.

« Il paraît, de plus, probable que la proportion des parties composantes ne diffère pas, ou du moins ne diffère que peu dans ces gaz, si on en examine des poids égaux.

« Ils diffèrent entre eux en plusieurs autres points, comme par leur pesanteur spécifique, par la manière de brûler, et par les méthodes diverses dont ils sont les produits.

« La différence la plus remarquable est certainement la formation d'une huile par le mélange du gaz acide muriatique oxygéné (chlore) au gaz carboné huileux (gaz oléfiant). »

Les deux nouveaux carbures, retirés de l'alcool et de l'éther par l'action du feu, n'étaient pas assez bien caractérisés pour être admis; ils étaient constitués par un mélange de gaz oléfiant, d'hydrogène, d'oxyde de carbone, de gaz des marais, etc.

En 1810, de Saussure étudia la composition du gaz oléfiant.

« Le gaz oléfiant, dit de Saussure, a été préparé par le mélange de l'alcool absolu avec l'acide sulfurique (1 partie en poids d'alcool et 4 parties d'acide sulfurique); j'ai interrompu la distillation avant que les vapeurs blanches produites par la présence de l'acide sulfureux fussent abondantes. Cet acide sulfureux qui était en partie sous l'état de gaz a été absorbé par de l'ammoniaque liquide.

« Lorsque j'ai pesé le gaz oléfiant, le baromètre était à 0,71893. Le thermomètre du baromètre à + 3,75 degrés centigrades. La température du gaz à + 3,75.

« La capacité du ballon était de 3527,8 centimètres cubes.

« Le baromètre de la pompe, dans le ballon vide d'air, était à 3 millimètres et demi. La différence de poids entre le ballon vide et le ballon plein de gaz oléfiant à l'humidité extrême était de 4,147 grammes, sans aucune correction.

« La différence de poids entre le ballon vide et le ballon plein d'air atmosphérique, dans les mêmes circonstances, était de 4,21 gr.

« Il suit de là que le poids de l'air atmosphérique sec est à celui du gaz oléfiant sec comme 1000 : 985,2.

« J'ai trouvé par des expériences directes faites à la température de + 12,5, que le litre d'air atmosphérique sec à 0,76 mètre, pèse 1,228 gr.; par conséquent, d'après le rapport que j'ai indiqué plus haut, le litre de gaz oléfiant pèse 1,2098 gr. à 0,76 et à 12,5 du thermomètre centigrade.

« Je passe maintenant à l'analyse du gaz par sa combustion sur du mercure dans l'eudiomètre de Volta. J'ai déjà dit que cet instrument se brise dans la détonation du gaz oléfiant avec la dose de gaz oxygène qui est à peu près requise pour brûler le gaz inflammable : mais je suis parvenu à éviter cet accident, en employant pour cette combustion une dose de gaz oxygène, très supérieure à celle que le gaz oléfiant consume.

« J'ai mêlé 100 parties de ce dernier avec 500 parties de gaz oxygène dépouillé de gaz acide carbonique par la potasse. Les 500 parties de gaz oxygène contenaient 23 parties $^1/_2$ de gaz azote et 476 $^1/_2$ de gaz oxygène pur. Le mélange a été réduit par la détonation à 409 parties $^1/_2$. La potasse et l'hydrosulfure de potasse ont démontré, dans ce résidu, 201 parties de gaz acide carbonique, 184,5 parties de gaz oxygène, et 24 parties de gaz azote.

« Après la séparation de l'acide carbonique dans le résidu de la détonation du gaz oléfiant avec l'oxygène, j'ai recherché si le gaz oléfiant s'était entièrement brûlé, en ajoutant à ce résidu un petit volume de gaz hydrogène exactement déterminé, et en faisant détoner ce mélange. Il s'est formé, par cette seconde détonation, au plus un centième d'acide carbonique; la condensation des gaz

par la combustion était, à un centième près, égale à celle qui devait résulter de l'influence du gaz hydrogène que j'avais ajouté. Donc la première détonation avait opéré, à un centième près, la combustion du gaz oléfiant. Dans les calculs de l'analyse, je n'ai pas tenu compte des produits de cette dernière opération, parce qu'ils se confondent presque avec les erreurs d'observation.

« Il résulte de ces expériences, que 100 parties de ce gaz oléfiant ont consommé à très peu près, pour leur combustion, 292 parties de gaz oxygène pour former de l'eau, et 201 parties de gaz acide carbonique. En rapportant ces nombres au litre, et en leur substituant les poids qui leur correspondent, on trouve que 100 parties en poids de gaz oléfiant sec contiennent :

Carbone	84,78
Hydrogène	13,55
	98,33

En 1815, Gay-Lusssac fixa définitivement la composition du gaz oléfiant. Dans une lettre à Clément, cet illustre chimiste s'exprime ainsi : « Suivant M. Théodore de Saussure, le gaz oléfiant exige pour sa combustion 3 volumes d'oxygène, et il produit 2 volumes d'acide carbonique, lesquels représentent 2 volumes d'oxygène : l'autre volume d'oxygène forme de l'eau et exige pour sa saturation 2 volumes d'hydrogène. Le gaz oléfiant est donc composé de 2 volumes de vapeur de carbone et de 2 volumes d'hydrogène, et la condensation est des $^3/_4$ du volume total. D'après ces résultats, la densité du gaz oléfiant est de 0,978, en prenant celle de l'air pour unité, et en admettant 0,416 pour la densité de la vapeur du carbone, et 0,073 pour celle de l'hydrogène ».

Thénard, Gay-Lussac, Dumas ont établis les relations du gaz oléfiant avec les alcools et les éthers. Regnault a étudié surtout les dérivés chloro-substitués. Wurtz a transformé le gaz oléfiant en un alcool diatomique, le glycol.

M. Berthelot a fait la synthèse de ce gaz en combinant, sous l'influence de la chaleur, l'acétylène et l'hydrogène libres :

$$C^4H^2 + H^2 = C^4H^4$$

Cette synthèse peut aussi être effectuée en faisant passer du formène à travers un tube chauffé au rouge :

$$2C^2H^4 = C^4H^4 + 2H^2$$

CHLORURE D'ÉTYLÈNE $C^4H^4Cl^2$

(Liqueur des Hollandais).

Le chlorure d'éthylène a été découvert, en même temps que l'éthylène, par les mêmes chimistes, d'où le nom de *Liqueur des Hollandais* qu'on lui a donné. Ayant mélangé, dans une éprouvette placée sur l'eau, parties égales d'éthylène

et de chlore, ils remarquèrent une absorption plus rapide que celle qui a lieu entre l'eau et le dernier de ces gaz, et virent se déposer une huile épaisse, gris de perle, plus pesante que l'eau. Le chlore, à cette époque, était considéré comme de l'acide muriatique oxygéné, aussi les chimistes hollandais cherchèrent-ils à expliquer la formation du chlorure d'éthylène soit par l'addition d'une portion d'oxygène, soit par la soustraction d'une partie de l'hydrogène au gaz oléfiant.

En 1816, Robiquet et Colin examinèrent la liqueur des Hollandais. « La découverte de ce corps, disent-ils, produisit une grande sensation à cette époque, (1796), et tous les chimistes y prirent un vif intérêt, non pas précisément par la singularité du résultat qu'elle offrait, mais bien plutôt parce qu'elles confirmait parfaitement les idées que l'on avait alors sur la nature des huiles et de l'acide muriatique. On la jugea donc très propre à donner un nouveau degré de force aux idées déjà reçues depuis l'établissement de la doctrine pneumatique, et on trouva très naturel que de l'hydrogène et du carbone formassent de l'huile par leur combinaison avec l'oxygène de l'acide muriatique oxygéné. Mais aujourd'hui que les chimistes considèrent l'acide muriatique oxygéné comme un corps simple, on ne peut plus donner une explication satisfaisante de ce phénomène, si on admet que le corps huileux que l'on obtient par la réaction du chlore et du gaz oléfiant puisse avoir quelque analogie de composition avec les huiles ordinaires. En effet, en adoptant l'hypothèse actuelle, on ne peut y supposer d'oxygène, à moins qu'on en admette dans la composition du gaz oléfiant, ce qui serait tout à fait contradictoire avec l'opinion des meilleurs chimistes et des plus célèbres physiciens.

« Ces considérations nous ont engagés à faire un nouvel examen de ce liquide huileux. »

Les rechercherches de Robiquet et Colin mirent hors de doute :

1° Que la liqueur des Hollandais est le produit de l'action du chlore sur l'hydrogène bicarboné ;

2° Que ces deux corps réagissent également bien l'un sur l'autre, qu'ils soient secs ou humides ;

3° Que la liqueur des Hollandais qui en résulte ne renferme pas d'oxygène, mais seulement du chlore, du carbone et de l'hydrogène.

Mais ils ne parvinrent pas à fixer les propositions relatives de ces trois corps, les méthodes d'analyse connues aujourd'hui n'étant pas d'un usage familier aux chimistes de cette époque.

Peu de temps après, Gay-Lussac détermina la densité de la vapeur de la liqueur des Hollandais. Le nombre auquel il parvint étant exactement la somme des densités du chlore et de l'hydrogène carboné, il parut évident à tous les chimistes que ce liquide devait être formé de volumes égaux de chlore et d'hydrogène bicarboné.

Ces conclusions furent confirmées par une analyse de Despretz ; les détails de celle-ci n'ont jamais été publiés, mais l'auteur dit qu'en se servant de l'oxyde de cuivre, il s'est assuré que la composition de la liqueur des Hollandais est telle qu'on l'avait admise d'après la densité de sa vapeur.

Dumas, en 1831, détermina la composition de la liqueur des Hollandais en opérant au moyen du potassium ; il trouva qu'elle était formée de :

Carbone	24,6.
Hydrogène	4,1.
Chlore	73,0.
	101,7.

« En calculant la composition de cette substance, dit-il, d'après la supposition admise qu'elle est formée de chlore et d'hydrogène bicarboné à volumes égaux, on trouve :

Carbone	24,6.
Hydrogène	4,1.
Chlore	71,3.
	100,0.

« La liqueur des Hollandais résulte donc de l'union pure et simple du chlore avec l'hydrogène bicarboné. Ces deux gaz se combinent à volumes égaux ainsi qu'on l'avait admis. »

Dans une analyse, Liebig trouva des nombres un peu différents de ceux de Dumas ; aussi Regnault, en 1835, entreprit-il de nouvelles recherches sur la liqueur des Hollandais. Ses résultats confirmèrent ceux de Dumas.

La liqueur des Hollandais dissout le chlore ; sous l'influence de la lumière solaire, elle perd son hydrogène, équivalent par équivalent, et donne naissance aux composés suivants :

Chlorure d'éthylène	chloré	$C^4H^3Cl^3$
—	bichloré	$C^4H^2Cl^4$
—	trichloré	C^4HCl^3
—	quadrichloré	C^4Cl^6

Le brome absorbe l'éthylène en quantité considérable, et il se produit une huile analogue à la liqueur des Hollandais.

D'après M. Cahours, le brome donne, à la manière du chlore, les composés suivants :

$C^4H^3Br^3$
$C^4H^2Br^4$
C^4HBr^5

L'iode absorbe également ce gaz en grande quantité, et il se produit, soit sous l'influence d'une douce chaleur, soit sous l'influence de la lumière solaire, un corps cristallisé en longues aiguilles blanches, correspondant à la liqueur des Hollandais.

L'éthylène monochloré et l'éthylène bichloré ont été découverts par Regnault. L'éthylène perchloré a été obtenu d'abord par Faraday, puis par Regnault.

Le bromure d'éthylène a été découvert par Balard, en 1826.

L'éthylène monobromé a été découvert par Regnault ; l'éthylène bibromé a été préparé par Sawitch.

Faraday a obtenu, en 1821, l'iodure d'éthylène.

L'éthylène iodé a été préparé par Regnault.

Frankland et Kolbe ont obtenu l'hydrure d'éthylène.

PROPYLÈNE. C^6H^6

Le propylène a été entrevu, en 1851, par Reynolds dans la décomposition pyrogénée de l'alcool amylique ; mais il n'a été préparé à l'état de pureté que par MM. Berthelot et Luca en faisant réagir le mercure et l'acide chlorhydrique sur le propylène iodé. M. Berthelot en a fait la synthèse.

BUTYLÈNE. C^8H^8

Le butylène a été découvert par Faraday, en forçant des vapeurs de corps gras à passer dans un tube chauffé au rouge.

ACÉTYLÈNE. C^4H^2

En 1836, Edm. Davy, en traitant par l'eau le résidu noir qui se produit dans la préparation du potassium au moyen du charbon et de la crème de tartre calciné, obtint le premier l'acétylène. Cependant cette observation tomba dans l'oubli.

Perrot obtint ce même gaz en faisant réagir l'étincelle électrique sur les vapeurs d'alcool et d'éther.

En 1839, on signala, dans une conduite de gaz en cuivre, l'existence de composés cuivriques explosibles à 200° : cette observation fut confirmée par Crova, qui retrouva le même corps dans des tuyaux de conduite du gaz d'éclairage.

Bœttger annonça ensuite qu'on obtient ces composés explosifs en faisant passer le gaz d'éclairage dans des solutions ammoniacales de cuivre ou d'argent.

Quet, d'autre part, avait preparé le même composé rouge et détonant en faisant réagir une solution ammoniacale de protochlorure de cuivre sur les gaz qui résultent de la décomposition de l'alcool soit au moyen de l'étincelle, soit au moyen de la chaleur.

Mais aucun de ces chimistes n'avait déterminé la nature de ces composés, ni analysé le gaz qui s'en dégage sous l'influence de l'acide chlorhydrique.

M. Berthelot, de 1859 à 1863, a publié dans les *Comptes rendus* de l'Académie des sciences une série de notes dans lesquelles il annonce la découverte de l'*acétylène* ou *protohydrure d'hydrogène*, notes qui ont été reproduites, en 1863, dans les *Annales de chimie et de physique*.

M. Berthelot a réalisé la synthèse de ce gaz.

ALLYLÈNE. C^6H^4

L'allylène a été entrevu d'abord par Cahours et Hofmann, mais ce fut Sawitsch qui, en 1861, le prépara pour la première fois à l'état de pureté. A peu près à la même époque, Markownikoff l'a également obtenu au Laboratoire de chimie de l'Université de Kasan (Russie).

CROTONYLÈNE. C^8H^6

Le crotonylène a été découvert par Caventou, en traitant le butylène monobromé par une dissolution alcoolique d'éthylate de soude.

VALÉRILÈNE. $C^{10}H^8$

Le valérylène a été découvert par M. Reboul.

TÉRÉBENTHINE.

L'essence de térébenthine était déjà connue des anciens, qui se la procuraient à l'aide d'un mode de distillation très imparfait. « Avec la poix, dit Pline, on fait l'huile appelée pissine, en la faisant cuire et en étendant, au-dessus de la vapeur qui s'en exhale, des toisons, qu'on exprime ensuite ; la meilleure huile de poix se fait avec la poix du Bruttium, laquelle est très grasse et très résineuse. La couleur de l'huile est fauve. » Cette préparation se faisait surtout en Grèce dans la ville de Colophon, d'où le nom de *Colophane* donnée au résidu de la distillation.

Cependant ce n'est guère qu'à partir du commencement de ce siècle que l'essence de térébenthine a été étudiée d'une façon suivie.

En 1804, Kindt combinait l'essence de térébenthine avec l'acide chlorhydrique.

Opperman, en 1831, montrait que le *camphre artificiel*, sous l'influence de la chaux caustique, perdait son acide chlorhydrique, avec régénération d'un corps susceptible de se solidifier à la température de $+10$ à $+12°$.

Mais la véritable nature de ces composés était ignorée.

Ce fut Dumas qui établit, en 1832, la véritable composition de l'essence de térébenthine ; il démontra que c'était un carbure d'hydrogène répondant à la formule $C^{20}H^{16}$, et que son chlorhydrate, ou camphre artificiel, avait pour composition $C^{20}H^{16}HCl$.

Deville, en 1840, étudia l'action des divers réactifs sur l'essence de térébenthine.

Enfin, M. Berthelot, dans une série de mémoires remarquables, a soumis la térébenthine à une étude approfondie.

CAOUTCHOUC

Dès le commencement du XVIIIe siècle, on rapporta d'Amérique comme objet de curiosité des échantillons d'une substance appelée *caoutchouc* ; les morceaux qui arrivaient en Europe avaient ordinairement la forme de bouteilles, d'oiseaux, etc. Jusqu'en 1735, on ne savait rien de cette substance, sinon qu'elle provenait d'un arbre.

A cette époque les Académiciens français arrivèrent dans l'Amérique méridionale pour y mesurer un degré du méridien. La Condamine, l'année suivante, envoya à l'Académie une description du caoutchouc. Il fit connaître que l'arbre qui fournit cette substance croissait au Brésil dans la province d'Esmeraldas, lequel était appelé par les indigènes *Hhevé* ; le suc laiteux qui en découlait, après s'être épaissi, constituait le caoutchouc.

Don Pedro Maldonado, qui accompagnait les Académiciens français, trouva le même arbre sur les bords du Maragnon ; mais il mourut peu de temps après, et ses manuscrits ne furent jamais publiés. Fresnau, après de longues et pénibles recherches, découvrit le même arbre à Cayenne ; la description qu'il en donna fut lue à l'Académie en 1751.

La Condamine et Fresnau firent connaître quelques-unes des propriétés du caoutchouc, mais Macquer entreprit, le premier, de l'examiner avec soin : ses expériences furent publiées dans les Mémoires de l'Académie en 1768. Berniard, Grossart et Fourcroy complétèrent ensuite le travail de Macquer.

La première analyse exacte du caoutchouc est due à Faraday.

Pendant longtemps cette substance n'eut que des usages fort restreints et ne servit presque, jusqu'en 1821, qu'à effacer les traces de crayon sur le papier (d'où son nom anglais, *india rubber*, effaceur indien), et à faire quelques instruments de chirurgie. A cette époque Mackintosh, fabricant de Manchester, découvrit la solubilité du caoutchouc dans l'essence de houille et utilisa cette propriété pour fabriquer des vêtements imperméables. Avant lui on savait bien que cette substance était soluble dans l'essence de térébenthine, l'éther et l'huile volatile qu'on retire du caoutchouc lui-même par la distillation ; mais l'éther et l'huile volatile étaient trop chers, et il fallait perdre une trop grande quantité d'essence de térébenthine dans la préparation des vêtements imperméables, pour produire ces objets à bon marché.

En France, Ratier et Guibal indiquèrent un procédé pour la fabrication des fils de caoutchouc.

Enfin, en 1839, Goodyear découvrit la vulcanisation du caoutchouc. Il tint son procédé secret et garda pendant quelque temps le monopole de cette préparation. Mais Hancock, fabricant de caoutchouc à Newingston, d'après l'examen chimique des objets en caoutchouc vulcanisé provenant d'Amérique, parvint à pénétrer le secret de Goodyear.

Depuis cette découverte qui permet de modifier les propriétés du caoutchouc,

les usages de cette substance se sont multipliés, et aujourd'hui on en emploie des quantités énormes.

La *gutta-percha* a été introduite en Europe, en 1843, par un chirurgien anglais nommé Montgomérie.

BENZINE $C^{12}H^6$

La benzine a été découverte, en 1825, par Faraday, dans un liquide déposé dans un gaz portatif préparé par la décomposition de l'huile sous l'influence de la chaleur et conservé sous pression; d'après sa composition qui répond à la formule $(C^2H)^6$, il lui donna le nom de *bicarbure d'hydrogène*. « Il est généralement connu aujourd'hui, dit Faraday, que dans les opérations de la compagnie pour le gaz portatif, lorsqu'on comprime le gaz de l'huile dans les vases, il s'y dépose un liquide que l'on peut en retirer et conserver. La pression employée est de 30 atmosphères. Le gaz contenu dans un gazomètre au-dessus de l'eau passe d'abord dans un récipient très fort, et de là au moyen de tuyaux, dans les vases portatifs. La condensation s'opère principalement dans le récipient, et c'est dans ce vaisseau qu'a été pris le liquide sur lequel j'ai fait mes expériences. Ce liquide se présente comme un fluide léger, quelquefois transparent et sans couleur, d'autres fois opalescent, étant jauné ou brun par transmission, et vert par réflexion. Il a l'odeur du gaz de l'huile. Lorsqu'on ouvre la bouteille où il est contenu, il s'évapore abondamment, et même si la température est élevée de quelques degrés de plus, on le voit quelquefois entrer en ébullition. Très peu de temps après, cette abondante émission de vapeur cesse, et la portion qui reste est comparativement plus fixe. »

En soumettant ce liquide à des distillations fractionnées, Faraday obtint le *bicarbure d'hydrogène*. « Cette substance, dit-il, fut obtenue de la manière suivante : des tubes contenant des produits rectifiés furent introduits dans un mélange frigorifique à — 18°; plusieurs se troublèrent, propablement à cause de la présence d'un peu d'eau; le produit recueilli à 80° devint en partie solide, et deux autres recueillis, l'un à 85°,5 et l'autre à 87°,7, le devinrent beaucoup plus. Les liquides dans chaque tube ayant été décantés, on fit fondre les parties solides et on les réunit dans un tube plus fort et plus large que les précédents, qui fut plongé dans le mélange frigorifique. On introduisit ensuite du papier brouillard dans le tube, et par le moyen d'un autre tube plus étroit, on le pressa sur la surface de la substance solide. On parvint ainsi à séparer beaucoup de matière solide, et à obtenir une substance solide qui ne fondait qu'à environ — 1°. Ensuite, au moyen d'une presse hydraulique, on acheva de la purifier, en ayant soin de refroidir préalablement à — 18° le papier dans lequel elle devait être enveloppée, ainsi que les autres corps qui devaient en être le plus près. Enfin elle fut distillée sur de la chaux caustique pour en séparer l'eau qu'elle aurait pu contenir...

« Quant à la composition de cette substance, mes expériences tendent à prouver qu'elle est composée de deux atomes de carbone et de un atome d'hydrogène. L'absence de l'oxygène est démontrée par l'inaction du potassium, et

par les résultats qu'on obtient lorsqu'on fait passer la substance à travers un tube rouge.

« 0,776 grains décomposés par l'oxyde de cuivre ont fourni :

Carbone	0,7117
Hydrogène	0,0644

En 1833, Mitscherlich retrouva le même corps dans la distillation de l'acide benzoïque avec la chaux. « Si l'on mêle, dit-il, de l'acide benzoïque avec une quantité d'une base puissante plus que suffisante pour saturer deux fois une quantité double d'acide benzoïque, si l'on mêle par exemple, une partie d'acide avec trois parties de chaux éteinte, et que l'on soumette le mélange à la distillation, il passe d'abord de l'eau, et ensuite un liquide limpide et oléagineux qui nage à la surface de l'eau. Si l'on chauffe très lentement le mélange, le résidu dans la cornue est absolument incolore, et lorsqu'on le dissout dans un acide, il donne un dégagement d'acide carbonique, mais pas la moindre trace de résidu ; la dissolution dans l'acide est incolore et la distillation ne donne lieu au dégagement d'aucun gaz. Ainsi l'acide benzoïque se décompose en acide carbonique et en ce liquide oléagineux. On peut séparer complètement ce dernier d'avec l'eau au moyen d'une pipette, puis le distiller après l'avoir agité avec un peu de potasse. Distillé sur du potassium, ou mis longtemps en contact avec lui, il n'en altère point l'éclat métallique, de sorte que, d'après cela, le liquide ne contient pas d'oxygène. Comme on le retire de l'acide benzoïque, et qu'il y a probablement quelques relations entre lui et les combinaisons de benzoyle, le nom de *benzine* lui convient le mieux, puisque déjà MM. Liebig et Wöhler ont choisi celui de *benzoïne* pour le composé isomérique de l'huile d'amandes amères ».

Mitscherlich trouva pour composition de la benzine :

Carbone	92,62
Hydrogène	7,76
	100,38

Vers la même époque, M. Péligot constata la présence de la benzine parmi les produits de la distillation sèche du benzoate de chaux.

La benzine fut signalée dans le goudron de houille, en 1842, par Leigh, puis retirée de ce produit par Hofmann de Mansfield, en 1843.

Sa synthèse a été effectuée par M. Berthelot en chauffant dans une cloche courbe de l'acétylène ; dans ces circonstances, ce gaz subit une triple condensation : $3C^4H^2 = C^{12}H^6$.

Nitrobenzine $C^{12}H^5AzO^4$. — La nitrobenzine a été découverte, en 1835, par Mitscherlich. « L'acide nitrique pur et passablement concentré, dit-il, agit si peu sur la benzine, qu'on peut les distiller ensemble sans altérer la benzine. Au contraire, si on la chauffe avec de l'acide nitrique fumant, il se manifeste une réaction avec dégagement de chaleur ; aussi ne doit-on ajouter la benzine qu'en petite quantité à l'acide échauffé. La combinaison qui en résulte se dissout

entièrement dans l'acide nitrique chaud; mais, par le refroidissement, elle se sépare en partie, et se rassemble à la surface de la liqueur, parce qu'elle est plus légère que l'acide nitrique. Si l'on étend l'acide avec de l'eau, le produit tombe au fond du vase, parce qu'il est plus dense que l'eau. En le lavant avec de l'eau et le redistillant, on peut l'obtenir parfaitement pur. Ce composé se présente sous forme de liquide légèrement jaunâtre, d'une saveur extrêmement douce et d'une odeur particulière, que l'on peut placer entre celle de l'huile d'amandes amères et de l'huile de cinnamone....

« La moyenne de deux analyses de cette substance a donné les nombres suivants :

Carbone	58,53
Hydrogène	4,08
Azote	11,20
Oxygène	25,99

TOLUÈNE $C^{14}H^{8}$

Le toluène, qui ne diffère de la benzine que par $C^{2}H^{2}$ en plus et qui par conséquent est son homologue supérieur, a été découvert, en 1838, par Pelletier et Walter dans les produits pyrogénés provenant de la distillation des matières résineuses des pins et des sapins. Il fut désigné par ces deux savants sous le nom de *rétinnaphte*. Peu de temps après, il fut retiré du baume de Tolu par H. Sainte-Claire Deville, qui lui donna le nom de *benzoène*. Glénard et Boudault annoncèrent que le sang-dragon fournissait un carbure analogue, qu'ils appelèrent le *dracyle*.

Gerhardt, le premier, émit l'opinion que le retinnaphte, le benzoène et le dracyle n'était qu'une seule et même substance. Berzélius proposa, pour désigner celle-ci, le nom de *toluol* ou *toluine*, qui fut ensuite changé par Cahours en *toluène*.

Mansfield, en 1843, annonça sa présence dans les huiles de goudron de houille bouillant entre 100 et 120°. Cahours le retira des produits huileux qui se séparent lorsqu'on étend d'eau l'esprit de bois brut.

Sa synthèse a été effectuée par M. Berthelot (voie sèche) et par MM. Fittig et Tollens (voie humide).

NAPHTALINE $C^{10}H^{8}$

En 1820, Garden et Chamberlain, en chauffant au rouge du goudron de houille, découvrirent la naphtaline. Kidd, l'année suivante, étudia ses principales propriétés. Elle fut analysée pour la première fois par Faraday, qui trouva pour sa composition :

Carbone	93,75
Hydrogène	6,25

En 1832, sa présence dans tous les produits de la fabrication du noir de fumée fut signalée par Reichenbach.

Laurent, dans une série de mémoires, a étudié avec le plus grand soin la naphtaline et a découvert un grand nombre de ses dérivés.

ANTHRACÈNE $C^{28}H^{10}$

Ce carbure a été découvert dans le goudron de houille, en 1832, par Dumas et Laurent, qui lui donnèrent le nom de *paranaphtaline*. « Pour donner une idée exacte des phénomènes qui se passent pendant la distillation du goudron de houille, disent ces deux savants chimistes, il faudrait des lumières que la chimie organique est loin de posséder. Nous n'en dirons ici que ce qui convient pour qu'on puisse répéter l'expérience avec succès.

« On peut diviser en quatre époques bien distinctes la distillation du goudron de houille.

« Le premier produit est une substance oléagineuse qui fournit beaucoup de naphtaline pure.

« Le second produit est encore huileux ; mais il fournit à la fois de la naphtaline et de la paranaphtaline, que l'on peut séparer l'un de l'autre au moyen de l'alcool.

« Le troisième produit est visqueux. Il ne renferme, pour ainsi dire, que de la paranaphtaline, mais elle est accompagnée d'une matière visqueuse qui rend sa purification très difficile.

« Enfin, le quatrième et dernier produit ne se distingue du précédent qu'en ce qu'il est accompagné de cette substance jaune rougeâtre ou orangée qui se montre à la fin de toutes les distillations de cette espèce.

« Pour extraire la paranaphtaline du second de ces produits, il suffit de la refroidir à 10° au-dessous de zéro. La paranaphtaline se dépose en grains cristallins ; on la jette sur un linge pour l'exprimer et on la traite ensuite par l'alcool, qui dissout le reste de la matière huileuse, ainsi que la naphtaline, et qui laisse au contraire la paranaphtaline presque toute entière.

« On soumet la paranaphtaline à deux ou trois distillations, et on l'obtient ainsi très pure.

« Le troisième et le quatrième produit exigent un traitement différent. On dissout le tout dans la plus petite quantité possible d'essence de térébenthine et on soumet cette dissolution à 10° de froid au-dessous de zéro. La paranaphtaline cristallise et peut se séparer facilement au moyen du linge. Exprimée et lavée à l'alcool, elle doit être purifiée par des distillations convenables ».

L'analyse de la paranaphtaline a fourni à Dumas et à Laurent les nombres suivants :

Carbone	93,38	93,73	93,80
Hydrogène	5,96	5,82	6,37
	99,34	99,55	100,17

« D'après ces nombres, le carbone et l'hydrogène se trouvent combinés dans

le rapport de 5 atomes à 2,02, c'est-à-dire dans le rapport de 5 à 2, comme dans la naphtaline.

Cependant les propriétés de la naphtaline diffèrent de celles de la paranaphtaline. « La paranaphtaline n'entre en ébullition qu'à 180°, tandis que la napthtaline fond à 79°; elle ne bout qu'à une température supérieure à 300°, tandis que la naphtaline bout à 212°... »

Dumas et Laurent déterminèrent la densité de vapeur de la paranaphtaline et la trouvèrent égale à 6,741, ce qui correspond sensiblement à la composition suivante :

15 volumes de carbone.	6,3195
6 volumes d'hydrogène.	0,4128
	6,7323

La densité de vapeur de la naphtaline est égale à 4,528 (Dumas), ce qui correspond à la composition suivante :

10 volumes de carbone.	4,213
4 volumes d'hydrogène.	0,2752
	4,4882

« La paranaphtaline serait donc isomère avec la naphtaline, mais trois volumes de naphtaline n'en représenteraient que deux de paranaphtaline. Cette condensation s'accorde avec la différence de volatilité qui existe entre les deux substances. La paranaphtaline moins fusible et moins volatile que la naphtaline, est plus condensée qu'elle, ou, en d'autres termes, possède une vapeur plus dense. Cette relation est assez générale à quelques exceptions près, pour qu'on puisse en faire remarquer une nouvelle application.

« La paranaphtaline et la naphtaline, l'hydrogène bicarboné ordinaire et le bicarbure d'hydrogène (benzine) découvert par M. Faraday, sont encore les seules substances isomériques volatiles dont on ait comparé les densités à l'état de vapeur.

« Ces deux cas d'isomérie présentent une particularité qui pourrait bien offrir plus tard l'un des caractères les plus généraux de l'isomérie.

« Ainsi dans l'hydrogène carboné de Faraday, la condensation est double de celle que présente l'hydrogène carboné ordinaire, c'est-à-dire que les molécules du carbone et de l'hydrogène s'y trouvant dans le même rapport, il y en a deux fois plus dans l'une que dans l'autre.

Cette circonstance suffit pour expliquer comment ces deux corps peuvent différer l'un de l'autre.

« Dans la paranaphtaline, il y aurait une fois et demie plus de molécules de carbone et d'hydrogène sous le même volume que dans la naphtaline, ce qui suffit encore pour expliquer comment ces deux corps, quoique semblablement composés, peuvent néanmoins jouir de propriétés spécifiques distinctes.

AMYLÈNE.

Ce carbure a été découvert, en 1844, par Balard en décomposant l'alcool amylique par le chlorure de zinc :

$$C^{10}H^{12}O^2 - H^2O^2 = C^{10}H^{10}$$

Histoire de l'éclairage au gaz, *par G. Tissandier.* (1)

« La plupart des matières organiques qui, comme la houille, renferment parmi leurs éléments constitutifs une forte proportion de carbone et d'hydrogène, donnent par la distillation, des gaz combustibles qui brûlent avec une flamme éclairante. Quelques lignes suffisent aujourd'hui pour énoncer un fait de la plus haute importance ; mais il a fallu des siècles pour qu'on sût les écrire, et c'est seulement depuis bien peu de temps que l'art de l'éclairage a mis à profit le charbon de terre, si abondamment répandu dans les entrailles du sol.

« La lumière est la première condition de la vie ; plongée dans l'obscurité, la plante s'étiole et dépérit ; enfouis dans les ténèbres, les animaux languissent ou meurent, et l'explorateur qui ose s'aventurer dans les régions arctiques, pendant la longue nuit polaire, n'arrive à revoir le soleil qu'au prix des plus terribles souffrances. L'homme a, dans tous les temps, cherché à remplacer la lumière solaire et à combattre l'obscurité, par la combustion de matières organiques ; les peuples les plus primitifs brûlaient la graisse des animaux ou s'éclairaient avec des torches de résine, et la lueur blafarde qui s'échappait de ces lampes grossières leur permettait d'attendre avec moins d'inquiétude l'heure où l'astre du jour paraît au-dessus de l'horizon pour venir animer toute la nature.

« Les anciens, les Grecs et les Romains, n'avaient d'autre appareil d'éclairage que la lampe à huile où brûlait lentement une mèche poreuse ; ils produisaient des lampes gracieuses et élégantes : mais, bien plus artistes que praticiens, ils négligeaient les perfectionnements qu'auraient pu facilement atteindre ces systèmes élémentaires. Pendant tout le moyen-âge, aucun progrès ne se réalise dans l'art de l'éclairage ; on dirait que la lumière physique suit en quelque sorte la lumière morale ; plus un peuple est ignorant et grossier, moins ses modes de produire des rayons artificiels sont perfectionnés. Pendant l'heure sombre du moyen-âge, la flamme fuligineuse de l'humble lampe à huile brille d'un bien faible éclat, et, à côté d'elle, la chandelle jette des rayons blafards sur une société maladive. C'est aux Celtes qu'on attribue l'invention de la chandelle, qui se fabriquait à l'aide du suif de mouton : on coulait la graisse dans des moules cylindriques dans l'axe desquels on avait placé à l'avance une mèche en coton. La fameuse chandelle remplaça bientôt la lampe, et c'est elle qui, pendant des siècles, lançait une pâle lueur dans la chambre du manant comme dans le palais des rois.

« En 1016, sous Philippe Ier, nous voyons s'organiser la première corporation des chandeliers, en même temps que la *lanterne* fait aussi son apparition. Les passants attardés la tenaient à la main ; on en plaçait bien quelques-unes à la porte des couvents sous les statuettes de la Vierge qui protégeaient la modeste lumière ; mais celles que l'on suspendait dans les rues ne tardaient pas à dispa-

(1) *La Houille*, par G. Tissandier.

raître, car les voleurs et les larrons n'aimaient guère ces nouveaux et indiscrets témoins de leurs brigandages. Jusqu'au milieu du dix-septième siècle, Paris était infesté de voleurs qui couraient les rues désertes et obscures, détroussant les honnêtes bourgeois attardés. On n'a pas oublié ces vers de Boileau :

Le bois le plus funeste et le moins fréquenté
Est, auprès de Paris, un lieu de sûreté.

« La première ordonnance relative à l'éclairage date de 1524; un arrêt du Parlement ordonne aux bourgeois de suspendre des lanternes à leurs fenêtre :

« Pour éviter, est-il dit dans cet acte, les périls et inconvénients du feu qui « pourraient advenir en cette ville de Paris, et résister aux entreprises et cons- « pirations d'aucuns boutefeux étant présents en ce royaume, qui ont conspiré « mettre le feu ès bonnes villes de cedit royaume, comme jà ils ont fait en « aucunes d'icelles villes ; la Cour a ordonné et enjoint derechef à tous les ma- « nans et habitants de cette ville, privilégiés et non privilégiés, que par chacun « jour ils ayent à faire le guet de nuit... Et outre, icelle Cour enjoint et com- « mande à tous lesdits habitants et à chacun d'eulx, qu'ils ayaient à mettre à « neuf heures du soir à leurs fenestres respondantes sur la rue une lanterne gar- « nie d'une chandelle allumée en la manière accoutumée, et que ung chacun se « fournisse d'eau en sa maison, afin de remédier promptement audit inconvé- « nient, se aucun en survient. »

« Les lanternes ne produisirent pas d'effet bien salutaire, car l'année suivante Paris est dévasté par la bande de voleurs qui a été si célèbre sous le nom de *mauvais garçons*.

« En 1558, on ordonna que chaque rue serait surveillée par un veilleur de nuit, qui allumerait du feu « pour voir et escouter de fois et d'autre ». On supprima en même temps les lanternes aux fenêtres, et on les remplaça par des falots allumés dans tous les carrefours. Quel bizarre aspect devaient offrir les rues boueuses et tortueuses de notre brillante métropole ! et quelle sécurité pouvait-il y avoir pour l'inoffensif passant, perdu dans le dédale de ce sombre labyrinthe ? Que dirait le bourgeois de Paris du seizième siècle, s'il jetait un regard sur la ligne lumineuse de nos boulevards, et s'il voyait cette rangée de becs de gaz qui lancent de toutes parts mille rayons lumineux, semblables à une constellation géométrique d'étoiles ! Quel ne serait pas surtout son étonnement, quand il apprendrait la source merveilleuse de cette illumination féerique !

« Tous les règlements les plus scrupuleux se heurtèrent contre une infinité d'obstacles, et la coalition des malfaiteurs, amis de l'ombre, combattait hardiment l'envahissement de la lumière. Les falots et les veilleurs n'empêchaient pas les bandits d'accomplir leurs crimes, comme nous le prouve l'accueil enthousiaste fait, le siècle suivant, à l'institution des *porte-flambeaux*, qui reconduisaient chez eux les habitants attardés. C'est l'abbé Laudati qui créa cette institution en 1663, après avoir obtenu du jeune roi Louis XIV un privilège de vingt ans, « aux charges et conditions que tous les flambeaux dont se serviraient les commis seraient de bonne cire jaune, achetés chez les épiciers de la ville, ou par

eux fabriqués et marqués aux armes de la ville. » Ces cierges étaient divisés en portions de cinq sous, et, moyennant une faible rétribution, les *porte-flambeaux*, armés de leur fanal, accompagnaient les citadins jusqu'au seuil de leur demeure.

« Le 2 décembre 1667 est une date mémorable dans l'histoire de l'éclairage, c'est celle de l'apparition d'une ordonnance célèbre qui prescrit d'établir, à poste fixe, des lanternes dans toutes les rues. Il y a donc deux siècles environ que prit naissance le premier système régulier d'éclairage. Il avait fallu bien des années pour arriver à ce progrès si simple, et bien des années allaient suivre sans qu'on songeât à l'améliorer sensiblement. Le dix-huitième siècle ne s'occupa guère des lumières nocturnes, et le règne de Louis XV ne fit rien pour l'éclairage.

« A la fin du siècle dernier, Lavoisier nous enseigne que Paris était éclairé par six mille six cents chandelles ; aujourd'hui plus de cent mille becs de gaz s'allument chaque soir au milieu de notre brillante métropole, et, dans un siècle d'ici, l'historien à venir rira peut-être de nos procédés élémentaires et raillera les hommes d'aujourd'hui, comme nous nous moquons de nos pères !

« Depuis Lavoisier, des industriels devenus célèbres perfectionnèrent singulièrement les appareils d'éclairage, et notre siècle a déjà inventé, comme on le sait, bien des lampes ingénieuses. Lampes Carcel et lampes-modérateurs, bougies de stéarine et bougies de paraffine, pétrole et essences minérales, ont rapidement pris naissance après les premiers systèmes devenus célèbres d'Argant et de Quinquet. Quelque intérêt que puissent offrir ces instruments ingénieux, quelque instructive que soit l'histoire de ces modestes inventeurs, qui ont rendu bien des services à leur époque, nous les passerons sous silence pour ne pas sortir des limites de notre cadre. Nous nous arrêterons seulement devant le créateur immortel de l'éclairage au gaz, qui, par son génie, devait faire naître une mémorable et salutaire révolution, dans l'art si précieux de produire la lumière, en utilisant le charbon de terre.

« Philippe Lebon, comme tant d'autres bienfaiteurs de l'humanité, n'a pas à beaucoup près la célébrité qui devrait lui appartenir ; l'histoire qui, dans son impartialité, est souvent incomplète, a jusqu'ici oublié de l'inscrire sur la liste des grands inventeurs. Quand on étudie les documents qui se rattachent à l'existence de Philippe Lebon, quand on suit pas à pas les éclairs de génie qui jaillissent dans son cerveau, quand on voit les obstacles qu'il a dû vaincre, quand on approfondit son grand caractère et les beaux sentiments qui l'animent, on reste saisi d'admiration devant l'humble travailleur qui dota son pays d'un si grand bienfait.

« Philippe Lebon naquit à Brachay (Haute-Marne), le 29 mai 1767 : vingt ans après il est admis à l'École des ponts et chaussées, où il ne tarde pas à se signaler par son esprit ingénieux et investigateur ; ses premiers travaux sont relatifs à la machine à vapeur alors à ses débuts, et le 18 avril 1792, le jeune ingénieur obtient une récompense nationale de deux mille livres « pour continuer « des expériences qu'il a commencées sur l'amélioration des machines à feu ».

« C'est à peu près à la même époque que Philippe Lebon fut mis sur la voie de l'éclairage au gaz, pendant un séjour qu'il fit à Brachay. Un jour, il jette

une poignée de sciure de bois dans une fiole de verre qu'il chauffe sur le feu, il il voit se dégager du flacon une fumée abondante, qui s'enflamme subitement et produit une belle flamme lumineuse. A compter de ce jour, l'industrie venait de faire une des plus grandes et des plus utiles conquêtes, Philippe Lebon avait allumé la première lampe à gaz. Quelques esprits, toujours enclins à dénigrer toute idée nouvelle, à jeter la pierre à tout homme dans le cerveau duquel a jailli l'étincelle de l'invention, ont voulu ravir à Philippe Lebon l'honneur qui lui revient, en disant qu'il devait son intention au hasard ; mais, pour notre part, nous ne croyons pas à ces causes fortuites, et nous sommes persuadés que le hasard n'accorde ses faveurs qu'au génie persévérant. N'est-ce pas aussi le hasard qui fit tomber une pomme sous les yeux de Newton, et qui le conduisit par sa chute à méditer sur les causes de l'attraction des corps ? mais est-ce le hasard qui ouvrit, à l'illustre génie, les secrets de la gravitation des mondes ? Bien souvent les rafales du nord détachent des pommes de leurs tiges ; mais il ne se trouve pas souvent là un Newton pour les ramasser !

« Que de chimistes, avant Philippe Lebon, avaient vu brûler du bois ou de la houille ! Mais pas un jusque-là n'avait compris ce que contenait ce fait si simple en apparence. Que d'hommes ont regardé le couvercle d'une bouilloire se soulever sous les efforts de l'ébullition ? Mais il n'y a que Watt qui ait deviné la machine à vapeur dans cette observation si simple. Il appartient au génie seul de comprendre l'avenir, et de discerner par une intuition merveilleuse ce qui est propre à grandir, en négligeant ce qui n'est pas viable. En quelques jours, Philippe Lebon comprit l'importance de l'expérience qu'il venait de faire, et, avec le coup d'œil de l'esprit supérieur, il résolut de se mettre à l'œuvre. Il venait de constater que le bois et les combustibles pouvaient dégager, sous l'action de la chaleur, un gaz propre à l'éclairage et au chauffage. Il avait vu que le gaz qui se dégage du bois calciné est accompagné de vapeurs noirâtres d'une odeur âcre et empyreumatique. Pour qu'il pût servir à produire la lumière, il fallait le débarrasser de ces produits étrangers. Lebon fit passer les vapeurs par un tuyau de dégagement, dans un flacon rempli d'eau qui condensait les matières goudronneuses ou acides, et le gaz s'échappait à l'état de pureté ; ce modeste appareil est la première image de l'usine à gaz : il en comprend les trois parties essentielles, appareils de production, système de purification, et récipient pour recueillir le gaz.

« Philippe Lebon continua à la campagne ses premières expériences ; il travailla lui-même avec une ardeur fébrile à construire un appareil en briques où se distillait le bois : il façonna grossièrement un épurateur à eau où se condensaient le goudron et l'acide acétique. A la sortie de cette cuve, le gaz s'échappait à l'extrémité d'un tube ; il y brûlait, et les voisins émerveillés venaient admirer cette belle lumière qui se produisait si facilement sous leurs yeux.

« Un an après, l'inventeur avait vu Fourcroy, de Prony, et les grands savants de son époque ; le 6 vendémiaire an VIII (28 septembre 1799), il prend un brevet d'invention, où il donne la description complète de sa *thermolampe*, au moyen de laquelle il produit un gaz de l'éclairage lumineux, en même temps qu'il fabrique du goudron de bois et de l'acide pyroligneux ou acétique. Dans

son brevet il mentionne *la houille* comme propre à remplacer le bois, il expose son système avec une émotion visible et une ardeur singulière : en lisant ce qu'il a écrit, on est frappé de cette forme de persuasion qui ne permet pas de douter qu'il présageait l'avenir réservé à son système.

« Malheureusement Philippe Lebon ne pouvait consacrer tout son temps à sa découverte ; ingénieur des ponts et chaussées, il fallait accomplir ses fonctions. Il se rend, comme *ingénieur ordinaire*, à Angoulême ; mais il n'arrive pas à oublier son gaz d'éclairage, et il regrette vivement Paris, qu'il appelle « un incomparable foyer d'étude ». Il s'occupe de mathématiques et de science ; il se fait aimer de tous, et son esprit erre bien loin de ses occupations journalières. L'ingénieur en chef ne tarde pas à se plaindre de Philippe Lebon, il le jalouse, car il sent dans ce jeune homme un esprit supérieur, et peut-être un confrère embarrassant ; il cache une perfidie sous une estime apparente, et cherche à le faire destituer de ses fonctions. Tout occupé de son projet d'éclairage, Philippe Lebon quittait souvent Angoulême pour retourner à Brachay, où il perfectionnait sans cesse sa chère découverte ; son ingénieur en chef s'était plaint de son inexactitude, et ses dénonciations valurent une enquête contre Lebon. Une commission, nommée pour examiner les griefs qu'on avait articulés contre lui, déclara « qu'il était à l'abri de tout reproche ». Du reste, la lettre suivante, que Philippe Lebon écrivit au ministre, peint parfaitement le caractère plein de grandeur de notre inventeur :

« Ma mère, écrit Philippe Lebon au ministre, venait de mourir ; par suite de « cet événement, j'ai été forcé de me rendre précipitamment à Paris... Tel est « le caractère de ma faute. L'amour des sciences et le désir d'être utile l'a en- « core aggravée. J'étais tourmenté du besoin de perfectionner quelques décou- « vertes.... Enfin j'avais eu le bonheur de réussir, et d'un kilogramme de bois « j'étais parvenu à dégager, par la simple chaleur, le gaz inflammable le plus « pur, et avec une énorme économie et une abondance telle, qu'il suffisait pour « éclairer pendant deux heures avec autant d'intensité de lumière que quatre « ou cinq chandelles. L'expérience en a été faite en présence du citoyen Prony, « directeur de l'École des ponts et chaussées ; du citoyen Lecamus, chef de la « troisième division ; du citoyen Besnard, inspecteur général des ponts et « chaussées ; du citoyen Perard, un des chefs de l'École polytechnique... J'étais « heureux, parce que je me promettais de faire hommage au ministre du fruit « de mes travaux ; un mémoire, qui avait déjà obtenu l'approbation du citoyen « Prony et de plusieurs savants, sur la direction des aérostats, devait également « vous être présenté lorsque les mêmes affaires m'ont rappelé à Paris. Il fallait « qu'elles fussent bien impérieuses pour m'arracher à des occupations qui fai- « saient mes délices ! Mais qu'elles seraient affreuses, si elles me forçaient d'a- « bandonner un corps dans lequel les chefs ont bien voulu couronner mes pre- « miers efforts par les divers prix, et me confier le soin d'y professer succes- « sivement toutes les parties des sciences, suivies dans l'École des ponts et chaus- « sées ! Je ne puis me persuader que les circonstances où je me trouve, la fureur « de cultiver les sciences, d'être utile à la patrie et de mériter l'approbation « d'un ministre qui ne cesse de les cultiver, d'exciter, d'appeler et d'encourager

« les sciences, et qui m'a même rendu en quelque sorte coupable, puissent « me faire encourir une peine aussi terrible. Je vais me rendre à Paris : la « plus affreuse inquiétude m'y conduit, mais l'espérance m'y accompagne. »

Philippe Lebon fut renvoyé à son poste ; mais la guerre décimait les ressources de la France, et la République, pendant que Bonaparte était en Italie, n'avait plus le temps de payer ses ingénieurs. Lebon écrivit au ministre des lettres pressantes pour rentrer dans les sommes dues sur ses émoluments ; mais toutes les lettres restaient sans réponse. Sa femme vint à Paris, et ses démarches furent infructueuses ; elle écrivit elle-même au ministre la lettre suivante qui existe dans les archives de l'École des ponts et chaussées :

Liberté, Égalité. — Paris, 22 messidor an VII de la République française une et indivisible. — La femme du citoyen Lebon au citoyen ministre de l'intérieur.

« Ce n'est ni l'aumône ni une grâce que je vous demande, c'est une justice. « Depuis deux mois, je languis à cent vingt lieues de mon ménage. Ne forcez « pas, par un plus long délai, un père de famille à quitter, faute de moyens, un « état auquel il a tout sacrifié... Ayez égard à notre position, citoyen ; elle est « accablante et ma demande est juste. Voilà plus d'un motif pour me persua- « der que ma démarche ne sera pas infructueuse auprès d'un ministre qui se « fait une loi et un devoir d'être juste.

« Salut et estime. Votre dévouée concitoyenne,

« Femme Lebon, née de Brambille. »

« En 1801 Philippe Lebon est appelé à Paris, comme attaché au service de Blin, ingénieur en chef du pavage. Il prend un second brevet, qui est un véritable mémoire scientifique plein de faits et d'idées. Il parle des applications nombreuses du gaz de l'éclairage et de son mode de production, jette les bases de toute la fabrication : fourneau de distillation, appareils condenseurs et épurateurs, brûleurs de gaz dans les becs fermés, rien n'est oublié, pas même la machine à vapeurs et les aérostats. Lebon propose au gouvernement de construire un appareil pour le chauffage et l'éclairage des monuments publics ; mais cette offre est rejetée. C'est alors que l'infortuné inventeur, lassé de toutes ses tentatives, fatigué de ces mille déboires, ne songe plus qu'à recourir au public pour convaincre de l'utilité merveilleuse de son invention. Il loue l'hôtel Seignelay, rue Saint-Dominique-Saint-Germain ; il y appelle le public. Il y fait disposer un appareil à gaz qui distribue la lumière et la chaleur dans tous les appartements et dans la cour, il éclaire les jardins par des milliers de jets de gaz sous forme de rosaces et de fleurs. Une fontaine était illuminée par le nouveau gaz, et l'eau qui en ruisselait paraissait lumineuse. La foule accourt de toutes parts et vient saluer l'invention nouvelle. Philippe Lebon, excité par ce succès, publie un prospectus, sorte de profession de foi, modèle de grandeur

et de sincérité, véritable monument d'une étonnante prévision. Il suit ce gaz dans l'avenir et le voit circuler dans les vastes tuyaux d'où il jettera la lumière dans toutes les rues des capitales futures. Nous reproduisons quelques passages de cette pièce remarquable :

« Il est pénible, dit-il, et je l'éprouve en ce moment, d'avoir des effets ex-
« traordinaires à annoncer; ceux qui n'ont point vu se récrient contre la possi-
« bilité : ceux qui ont vu jugent souvent de la facilité d'une découverte par
« celle qu'ils ont à en concevoir la démonstration. La difficulté est-elle vaincue,
« avec elle s'évanouit le mérite de l'inventeur ; au reste, j'aime mieux détruire
« toute idée de mérite, plutôt que de laisser subsister la plus légère apparence
« de mystère ou de charlatanisme.

« Ce principe aériforme, nous dit-il en parlant du gaz de l'éclairage, est dé-
« pouillé de ces vapeurs humides, si nuisibles et désagréables aux organes de
« la vue et de l'odorat, de ce noir de fumée qui ternit les appartements. Purifié
« jusqu'à la transparence parfaite, il voyage dans l'état d'air froid, et se laisse
« diriger par des tuyaux les plus petits comme les plus frêles; des cheminées
« d'un pouce carré, menagées dans l'épaisseur du plâtre des plafonds ou des
« murs, des tuyaux même de taffetas gommé, rempliraient parfaitement cet
« objet. La seule extrémité du tuyau, qui en livrant le gaz inflammable au con-
« tact de l'air atmosphérique, lui permet de s'enflammer et celui sur lequel la
« flamme repose, doit être de métal.

« Par une distribution aussi facile à établir, un seul poêle peut dispenser de
« toutes les cheminées d'une maison. Partout le gaz inflammable est prêt à ré-
« pandre immédiatement la chaleur et la lumière, les plus vives et les plus dou-
« ces, simultanément, ou séparément suivant vos désirs ; en un clin d'œil, vous
« pouvez faire passer la flamme d'une pièce dans une autre ; avantage aussi
« commode qu'économique, et que ne pourront jamais avoir nos poêles ordi-
« naires et nos cheminées. Point d'étincelles, point de charbons, point de suie
« qui puissent vous inquiéter, point de cendres, point de bois qui salissent l'in-
« térieur de vos appartements ou exigent des soins. Le jour, la nuit, vous pouvez
« avoir du feu dans votre chambre sans qu'aucun domestique soit obligé d'y
« entrer pour l'entretenir ou surveiller ses effets dangereux. Rien ici, pas même
« la plus petite portion d'air inflammable, ne peut échapper à la combustion ;
« tandis que, dans nos cheminées, des torrents s'y dérobent et même nous en-
« lèvent la plus grande partie de la chaleur produite. Quelle abondance d'ail-
« leurs de lumière! Pour nous en convaincre, comparez un instant le volume de
« la flamme de votre foyer à celle de votre flambeau. La vue de la flamme ré-
« crée, celle des thermolampes a surtout ce mérite ; douce et pure, elle se laisse
« modeler et prend la figure de palmettes, de fleurs, de festons. Toute position
« lui est bonne : elle peut descendre d'un plafond sous la forme d'un calice de
« fleurs, et répandre au-dessus de nos têtes une lumière qui n'est masquée par
« aucun support, obscurcie par aucune mèche, ou ternie par la moindre nuance
« de noir de fumée. Sa couleur naturellement si blanche, pourrait aussi varier
« et devenir ou rouge, ou bleue, ou jaune : ainsi, cette variété de couleurs, que
« des jeux du hasard nous offrent dans nos foyers, peut être ici un effet constant
« de l'art et du calcul...

« Pourrait-on ne pas aimer le service d'une flamme si complaisante : Elle « ira cuire vos mets, qui, ainsi que vos cuisiniers, ne seront point exposés « aux vapeurs du charbon ; elle réchauffera ces mêmes mets sur vos tables, « séchera votre linge, chauffera vos bains, vos lessives, votre four, avec les « avantages économiques que vous pouvez désirer. Point de vapeurs humides « ou noires, point de cendres, de braises qui salissent et s'opposent à la com- « munication de la chaleur, point de perte inutile de calorique ; vous pouvez « en fermant une ouverture qui n'est plus nécessaire pour introduire le bois « dans votre four, comprimer et coercer des torrents de chaleur qui s'en échap- « paient. »

« Tout le monde rend enfin hommage à l'illustre inventeur, et une commission, nommée au nom du ministre, déclare que « les résultats avantageux qu'ont donnés les expériences du citoyen Lebon ont comblé et même surpassé les espérances des amis des sciences et des arts. » Napoléon Ier accorda bientôt à Philippe Lebon une concession dans la forêt de Rouvray, pour organiser l'industrie de la distillation du bois et de la fabrication du gaz de l'éclairage. Malheureusement Lebon fut obligé d'entreprendre trop de choses à la fois ; il prépara le gaz, produisit de l'acide acétique et du goudron qu'il devait expédier au Havre pour le service de la marine. Malgré toutes ses peines et ses fatigues, il eut comme un rayon d'espérance ; il crut voir enfin se lever le jour de la fortune ; son usine fut visitée par de nombreux savants, et entre autres les princes russes Galitzin et Dolgorowski, qui proposèrent à l'inventeur, au nom de de leur gouvernement, de transporter ses appareils en Russsie, en le laissant maître d'établir les conditions. Philippe Lebon repousse ces offres brillantes, et, dans un bel élan de patriotisme, il répond que sa découverte appartient à sa patrie, et que nul autre pays ne doit bénéficier de ses travaux.

« Les espérances de Lebon ne furent pas de longue durée ; des ennemis et des concurrents lui causèrent mille ennuis, et les éléments eux-mêmes semblèrent se tourner contre lui. Pendant un ouragan, l'humble maison qu'il habitait fut dévastée : le feu quelque temps après dévora une partie de son usine. La fatalité, comme le génie antique, paraissait s'acharner après l'infortuné inventeur ; mais les malheurs et les revers ne pouvaient avoir prise sur cet esprit invincible, si bien secondé par une femme aussi ferme que méritante. Philippe Lebon toujours à l'œuvre allait peut-être triompher de tous les obstacles, et l'heure où la réalisation de ses projets d'éclairage en grand était proche, quand une mort aussi tragique que mystérieuse vint l'arracher à ses travaux.

« Le jour même du couronnement de l'empereur, le 2 décembre 1804, on trouva le corps de Philippe Lebon gisant, inerte, et sans vie, dans les Champs-Élysées ; treize coups de poignard y avaient ouvert de profondes blessures !

« Quelques mois auparavant, l'infortuné inventeur, plein feu et d'enthousiasme disait à ses concitoyens de Brachay : « Mes bon amis, d'ici peu je vous éclairerai, je vous chaufferai de Paris à Brachay. » Cela était possible en effet ; mais les bonnes gens haussaient les épaules et se disaient : « Il est fou. » Il était bien fou en effet, s'il est vrai que la folie et le génie se touchent de si près...

« il vécut malheureux, il mourut victime du plus odieux attentat ; et son nom doit venir s'ajouter à la liste déjà longue des martyrs de la science ! Aujourd'hui son œuvre a grandi, et le germe qu'il a semé dans le champ des découvertes a prospéré : sa grande et sympathique figure est une de celles qu'on ne doit pas oublier. Il nous reste de lui des portraits qui nous retracent l'éclat de ses yeux brillants et méditatifs. Visage pâle et expressif, cheveux longs et plaqués sur le front, taille mince et élégante, courbée légèrement par le travail. Ame ardente et loyale, cœur confiant et généreux ; facile à tromper, car il ne voyait pas le mal ; prompt à aimer, car il ne regardait que le bien. Telle est l'image de Philippe Lebon. On peut dire de lui ce que Voltaire disait de son héros Zadig : « On l'admirait et cependant on l'aimait. » Qu'il nous soit permis de résumer sa vie par cette phrase d'un de ses admirateurs : « Il sut acquérir plus d'estime que de fortune. »

« Sa veuve, après sa mort, obtint une pension de 1200 francs, et elle voulut continuer l'œuvre de son mari ; malgré ses efforts et sa persévérance, elle dépensa en vain toute son énergie, qui se brisa contre de nouveaux obstacles, contre d'autres malheurs.

« Pendant que Philippe Lebon échouait en France, pendant que ses idées nouvelles ne trouvaient, au lieu d'encouragements et d'appuis, que des difficultés et des obstacles, un ingénieur anglais, William Murdoch, qui avait appris les résultats merveilleux obtenus par l'inventeur français, les mettait en pratique de l'autre côté de la Manche. On n'a pas manqué de dire que Murdoch était le véritable créateur de l'industrie nouvelle, et qu'il fut le premier à distiller la houille. N'oublions pas que Philippe Lebon mentionne avant lui la houille dans son brevet, mais qu'il ne songea pas à utiliser ce produit dans un pays où les forêts abondent, où les bois sont si répandus. Des questions de nationalité ont ainsi été engagées dans cette occurrence, et des écrivains n'ont pas manqué de se faire la guerre à grands coups d'arguments et de preuves. Détournons les regards de ces discussions inutiles, pour suivre la marche de l'histoire ; les grands hommes n'ont pas de patrie et les peuples profitent également de toutes les découvertes, qu'elles soient nées sous leur ciel ou ailleurs. William Murdoch est un grand ingénieur qui, lui aussi, a doté son pays de grandes découvertes ; il réussit le premier à produire en grand le gaz de l'éclairage de la houille ; la gloire qui doit lui revenir ne ternit en rien celle de Philippe Lebon.

« Du reste, l'origine des grandes découvertes a toujours été discutée avec passion, et on a prétendu que d'autres inventeurs avaient trouvé le gaz de l'éclairage bien avant Murdoch et Philippe Lebon. Le fait suivant, que nous avons trouvé dans les *Philosophical Transactions* de Londres, nous paraît de nature à être rapporté ; car il tiendrait à faire admettre que le gaz de la houille a été découvert dans la première moitié du dix-huitième siècle. « Le docteur Clayton, « est-il dans ce journal (1739), ayant imaginé de distiller à feu nu, dans une « cornue, une certaine quantité de charbon de terre, obtint d'abord du *phlegme*, « puis une *substance noire huileuse*, et enfin un *gaz* (*spirit*) qu'il ne put parvenir « à condenser, mais qui s'échappa, soit en séparant le lut, soit en brisant les « vases. Un certain jour, l'expérimentateur s'étant approché avec une lumière,

« pour empêcher, au moyen d nouveau lut, la fuite du gaz, remarqua que « le produit prenait feu à l'approche du corps en ignition. Surpris de ce phéno- « mène, il modifia son appareil, et obtint ainsi un gaz qui s'alluma et continua « à brûler, sans que toutefois il pût reconnaître ce qui alimentait la flamme... »

« Il est certain, d'après ce récit, que ce docteur Clayton entrevit le gaz de la houille ; mais il ne sut pas expliquer ses expériences, il n'en comprit nullement l'importance, et ne continua pas des essais qui seraient devenus fructueux s'il avait persévéré. Le véritable inventeur est celui qui sait *comprendre* ce qu'il a trouvé, et si l'on cherchait scrupuleusement l'origine des grandes découvertes, on verrait qu'il n'y a jamais rien eu de nouveau sous le soleil. Attribuer à une expérience fortuite et délaissée l'origine de la fabrication du gaz de la houille, c'est tomber dans l'erreur de ceux qui regardent Hiéron d'Alexandrie comme l'inventeur de la machine à vapeur, parce qu'il faisait agir un simple éolipyle avec le concours de la vapeur d'eau.

« En 1797, Murdoch éclaira sa propriété de Old-Gunnoch au moyen du gaz provenant de la distillation de la houille en vase clos, puis il disposa chez Watt un appareil grossier qui ne conduisit à aucun résultat sérieux. Une cornue de fonte était remplie de houille, et les vapeurs qui n'étaient soumises à aucune purification devaient directement servir à l'éclairage ; on ne s'étonnera pas en apprenant que ce système primitif ne put répondre en aucune façon aux espérances de Murdoch.

« C'est seulement en 1805 que cet ingénieur parvint à installer définitivement l'éclairage au gaz dans l'usine de James Watt, puis, peu de temps après, dans une filature de lin de Manchester. Le nouveau système commençait à occuper sérieusement les esprits, et il allait appartenir à Samuel Clegg de le perfectionner singulièrement. Cet esprit ingénieux résolut de purifier le gaz, afin de le débarrasser des substances étrangères qui en altéraient la limpidité ; il le fit barbotter dans de l'eau de chaux, et lui enleva ainsi l'acide carbonique et l'hydrogène sulfuré qui le souillaient ; il plaça la chaux dans un appareil spécial, distinct du gazomètre, qu'il appela *épurateur*. Malgré ces précautions, le gaz de la houille, encore insuffisamment purifié, ne valait pas celui que Philippe Lebon préparait dix ans auparavant : ces inconvénients étaient nombreux ; son odeur était fétide, il noircissait les pièces qu'il éclairait, et l'accueil qui lui fut réservé ne semblait pas favorable à son avenir.

« Pour faire passer la préparation de ce gaz de l'usine privée à la fabrication publique, pour lui ouvrir la porte de toutes les fabriques, le faire admettre par les gouvernements, le faire agréer de tous, il fallait un homme extraordinaire, doué d'une énergie peu commune ; c'est l'occasion qui crée les hommes, et c'est le gaz de Murdoch qui suscita Windsor. — Windsor est le spéculateur hardi par excellence, l'industriel audacieux, remuant, actif, qui ne doute de rien, que les résistances excitent au lieu d'abattre, que les objections animent.

« Windsor paraît armé de promesses extravagantes, d'affirmations téméraires ; mais sa conviction est si grande qu'il impose la conviction ; il faut que l'opinion publique cède à ses espérances et applaudisse à ses desseins. Windsor veut fonder une *Compagnie nationale pour le chauffage et l'éclairage ;* il lance

des actions de 100 francs, qui rapporteront, à ce qu'il affirme, 12000 francs d'un revenu annuel, qui, dix ans après, sera décuplé ! Le capital de 1.250.000 demandé par Windsor est immédiatement souscrit ; mais les actionnaires attendent encore leur fabuleux revenu : tous les fonds sont engloutis, absorbés par les premières expériences. Windsor ne perd pas sa ferme assurance ; il convoque ses actionnaires, leur expose sa situation et leur promet d'arriver à éclairer les principales rues de Londres ; par sa remuante activité, il conquiert chaque jour de nouveaux partisans ; quand il se présente devant la commission d'enquête de la Chambre des communes, on le voit répondre à toutes les objections. Il fait venir devant la Chambre des communes une délégation de vernisseurs qui employaient l'asphalte naturel, et qui affirment que le goudron ou l'asphalte du gaz est bien supérieur. Des teinturiers assurent que les eaux ammoniacales, provenant des épurateurs, sont préférables pour leurs usages à toutes les préparations analogues ; un chimiste annonce que l'ammoniaque, extrait de la houille, peut, comme le fumier, enrichir le sol, et que le coke, formant le résidu de la fabrication de Windsor, est le premier des combustibles.

« En 1810, Windsor en possession d'un privilège de Georges III, organise enfin la Compagnie du gaz au capital de 12 millions.

« Peu de temps après, Samuel Clegg reparait encore, il vient d'inventer le *barillet* qui condense le goudron dans la fabrication du gaz, et il établit des appareils d'éclairage dans un grand nombre d'usines. Il donne le gaz gratis à tous les marchands qui veulent l'accepter ; mais on redoute les incendies et les explosions ; les tuyaux de gaz devaient s'échauffer et incendier les maisons ; le gaz était délétère et allait asphyxier tous les habitants de Londres ; les savants l'affirmaient, il fallait bien le croire. Hélas ! ils n'ont jamais manqué ces savants rébarbatifs, qui dénigrent à l'avance toute invention nouvelle, qui disent que le gaz de l'éclairage est d'un emploi impossible, que les locomotives sont une utopie et que le câble transatlantique ne fonctionnera pas plus de quinze jours.

« Samuel Clegg veut construire des gazomètres un peu puissants ; on lui dit que c'est folie, et on lui interdit de placer de foudroyants arsenaux aux portes d'une ville. Indigné, Samuel Clegg réunit une commission, qu'il fait venir devant un de ses gazomètres ; il se fait apporter un foret, et il perce la paroi métallique. Voilà le gaz qui s'en échappe ; il allume une torche et l'approche hardiment du jet rapide qui s'écoule à flots ! Plusieurs des savants présents se sauvent frappés de stupeur ; mais ils ne tardent pas à avoir honte de leur terreur ; Samuel Clegg, debout et impassible, est toujours auprès du gazomètre, qui ne fait nullement explosion, à l'étonnement général. C'est encore ce hardi pionnier de la science qui ordonne à des éclaireurs d'allumer les lampes à gaz qu'il a fait établir sur le pont de Westminster : les ouvriers s'y refusent ; ils redoutent des explosions dont ils seraient victimes. Samuel Clegg saisit une lumière, et, devant toute la foule, il allume lui-même ses réverbères.

« Avec de tels hommes et de tels faits, le succès ne pouvait plus être douteux, et, en 1823, il y avait à Londres plusieurs compagnies puissantes qui pro-

duisaient le gaz de l'éclairage, Windsor, à lui seul, avait déjà fait poser une longueur considérable de tuyaux sous les pavés de Londres.

« Cet homme vraiment extraordinaire avait accompli sa tâche en Angleterre; né pour la lutte, il ne savait pas rester inactif, et, comme le conquérant qui n'a jamais assez de victoires, il songeait à recueillir ailleurs de nouveaux succès; après avoir réussi dans son pays, il jette ses regards sur la France, et s'engage résolument à reprendre le combat contre l'ignorance, la routine et les préjugés. En 1815, Windsor vint à Paris, au milieu des troubles des Cent-Jours, au moment où le nom de l'empereur était encore sur toutes les bouches et tenait attentifs tous les esprits. Le 1er décembre 1815, il obtient le brevet d'importation qu'il avait demandé, et il songe aussitôt à mettre ses vues en pratique, à organiser un système régulier d'éclairage au gaz, espérant que l'expérience qu'il a déjà acquise lui permettra de triompher rapidement, et que la série des déboires à travers laquelle il a déjà passé lui fera supporter avec plus de calme les nouveaux obstacles qu'il doit attendre. Déception et illusion ! La résistance est encore plus vive à Paris qu'elle ne l'a été à Londres, les préjugés publics plus âcres et plus injustes. Il se forme contre Windsor toute une coalition formidable et terrible, armée d'arguments sans valeur, qui deviennent de redoutables empêchements. C'est à qui jettera la pierre au gaz hydrogène, c'est à qui maudira l'invention nouvelle; mille cris d'indignation s'élèvent de toutes parts contre l'audacieux étranger qui vient se jouer du public, contre ce fou qui veut éclairer Paris avec du charbon, contre ce spéculateur qui n'ambitionne que l'argent de la France. On disait que les houilles du continent étaient impropres à produire le gaz, on disait que cette invention maudite allait tuer l'agriculture en France en ruinant le commerce des plantes oléagineuses, on s'écriait que mille dangers menaceraient les habitants de notre métropole s'ils consentaient à faire usage d'un produit explosible et malsain. Clément Désormes, manufacturier des plus considérés, monte sur la brèche et lance l'imprécation contre Windsor; Charles Nodier lui-même se met de la partie, et accable l'ingénieur anglais sous les coups d'une perfide raillerie. Nous aurions voulu dissimuler cette odieuse croisade, honteuse pour notre pays, et taire les noms de ces ennemis hostiles et malveillants qui, faute de bon sens ou de raisonnement, ont cherché à étouffer dans son berceau la découverte la plus salutaire et la plus féconde. Charles Nodier surtout se montra écrasant par ses réparties amusantes et perfides, et son esprit si fin en fit un des plus redoutables adversaires du gaz hydrogène. — Aimable auteur des contes fantastiques, vous auriez mieux fait de rester avec les feux-follets et les gnomes que vous animiez avec tant de poésie, et vous auriez dû brûler ces phamphlets qui ont si longtemps arrêté une découverte utile. On accorde le titre de bienfaiteurs de l'humanité aux hommes qui rendent d'importants services à la société; que ne blâme-t-on sévèrement ceux-là qui cherchent à anéantir l'utopie d'aujourd'hui, qui, demain, sera l'invention féconde !

« Heureusement que les coups de flèches n'atteignaient pas l'invincible Windsor; il savait à l'avance qu'il ne gagnerait pas la partie en s'adressant à l'esprit, il préféra attaquer les yeux. Il organisa, au passage des Panoramas, un

établissement éclairé au gaz, et le public intelligent vint admirer cette vive lumière, en dépit des Clément Désormes et des Charles Nodier. Fonder une Compagnie au capital de 1.200.000 francs, éclairer tout le passage des Panoramas et d'autres rues fut pour Windsor un jeu ; mais cet homme si audacieux manquait des qualités nécessaires pour diriger une exploitation industrielle, et, à Paris comme à Londres, il dépensa infructueusement le capital de ses actionnaires. L'année suivante, en 1817, un ingénieur français construisit une usine à gaz en miniature dans la rue des Fossés-du-Temple, l'entreprise échoua. Près de l'Hôtel de Ville, un intelligent limonadier fut plus heureux ; il distilla la houille dans sa cave, éclaira son établissement au gaz, et le *café du gaz hydrogène* fit fortune.

« En 1818, le préfet de la Seine, M. de Chabrol, établit de nouvelles cornues à gaz dans l'intérieur de l'hôpital Saint-Louis ; mais, à cette époque, Clément Désormes publia une brochure contre l'éclairage au gaz, et son opuscule eut une influence désastreuse sur l'extension de cette grande industrie.

« Priver, dit Clément Désormes, l'humanité de la découverte la moins importante en la repoussant injustement, serait une action bien coupable sans « doute ; mais adopter tout ce qui se présente avec l'attrait de la nouveauté, « recommander, exécuter tous les procédés nouveaux, sans une étude approfondie de leur utilité, ce ne serait pas discerner le bon du mauvais, ce serait « courir le risque de mal faire et de diminuer la richesse au lieu de l'augmenter. « Personne n'a peut-être porté plus loin que moi les espérances que l'humanité « peut encore avoir, et personne n'a une plus haute idée des succès que l'avenir « réserve aux hommes de génie : mais je sais aussi quels risques immenses leur « offre la nature des choses, et je ne crois à l'utilité qu'après démonstration. « Quels moyens avons-nous d'acquérir cette certitude ? L'expérience, les « discussions qu'elle amène et les conséquences qu'on en peut tirer. »

Après ce préambule, l'auteur démontre avec une singulière assurance que le gaz de l'éclairage est une plaisanterie, et que jamais il ne pourra être usité en grand. En lisant son Mémoire, on est ébahi de tant d'aplomb, et, comme le héros de Corneille, on en « reste stupide ».

« Du reste, ce qui est grand triomphe, et ce qui est puissant sait vaincre ; il est de ces forces naissantes qui s'imposent d'elles-mêmes, et qui percent la routine et l'erreur. A côté des railleurs et des charlatans de la science, n'y a-t-il pas le public qui examine, le peuple qui apprécie, et qui fait justice des calculs des faux savants, ou des manœuvres de jaloux industriels ? L'éclairage au gaz, force nouvelle et bienfaisante, allait aussi s'imposer en dépit de ses ennemis et de ses calomniateurs.

« Le 1er janvier 1819, quatre lanternes à gaz éclairèrent la place du Carrousel, et jetèrent leurs brillants rayons de lumière sur une foule innombrable qui, enthousiaste et convaincue, applaudit à l'invention si longtemps étouffée. Le bon sens du peuple fit plus, en un jour, que les efforts si prolongés d'une poignée d'inventeurs et de persévérants chercheurs. A compter de cette heure mémorable, le gaz avait reçu la sanction publique, et des usines importantes se fondent à Paris. »

CHAPITRE III

L'ALCOOL ORDINAIRE, SES ÉTHERS ET SES DÉRIVÉS. — RADICAUX MÉTALLIQUES COMPOSÉS.

LES ALCOOLS.

Jusqu'en 1835, on ne connaissait qu'un seul alcool, l'alcool vinique ; mais, à cette époque, Dumas et Péligot démontrèrent que l'*esprit de bois*, obtenu par la distillation du bois, est un véritable alcool ; un peu plus tard, en 1837, M. Cahours découvrit un troisième alcool dans les résidus de la fermentation vineuse, et lui donna le nom d'alcool amylique. Le nombre de ces composés s'est accru ensuite rapidement, et aujourd'hui on compte plus de cinquante alcools.

Les alcools sont des principes neutres composés de carbone, d'hydrogène et d'oxygène, capables de s'unir directement avec les acides et de les neutraliser en formant des éthers, avec élimination des éléments de l'eau.

Ainsi l'alcool, en agissant sur l'acide acétique, donne de l'éther acétique et de l'eau :

$$\underset{\text{alcool}}{C^4H^6O^2} + \underset{\text{a. acétique}}{C^4H^4O^4} = \underset{\text{éther acétique}}{C^4H^5(C^4H^3O^3)} + \underset{\text{eau}}{H^2O^2}$$

Inversement, les éthers peuvent reproduire l'acide et l'alcool qui leur ont donné naissance, en fixant les éléments de l'eau.

En général, les alcools peuvent s'unir avec tous les acides et former une série d'éthers correspondants.

La synthèse des alcools peut être réalisée à l'aide des hydrocarbures ; une fois formés, ces alcools servent à produire tous les autres principes : éthers, alcalis, aldéhydes, acides.

A chaque famille d'hydrocarbures correspond une famille d'alcools, qui, ainsi que cela a lieu pour les hydrocarbures, présente une physionomie particulière.

Les alcools, tels que nous venons de les définir, se partagent en plusieurs classes, d'après les produits auxquels ils donnent naissance sous l'influence des oxydants ; ces classes sont :

1° Les alcools proprement dits ou alcools primaires ;

2° Les alcools secondaires ;

3° Les alcools tertiaires.

Les alcools ordinaires donnent, en s'oxydant, un aldéhyde, puis un acide, qui contiennent autant d'équivalents de carbone que l'alcool qui les a produit. Ainsi l'alcool ordinaire, $C^4H^6O^2$, en perdant de l'hydrogène, forme l'aldéhyde, $C^4H^4O^2$, et, en échangeant les éléments de l'eau contre un volume égal d'oxygène il donne des acides ; ainsi :

$$\text{Alcool} = C^4H^6O^2 = (C^4H^2)\,H^4O^2$$
$$\text{Acide acétique} = C^4H^4O^4$$

Les alcools secondaires sont isomériques des alcools primaires, mais ils s'en distinguent parce qu'ils ne peuvent donner, par l'oxydation, les aldéhydes et les acides correspondants. Ainsi, Wurtz, en fixant les éléments de l'eau H^2O^2 sur l'amylène $C^{10}H^{10}$ a obtenu un alcool différent de l'alcool amylique de fermentation. Cet alcool par l'oxydation ne donne pas l'aldéhyde amylique, mais l'acétone isomérique de cet aldéhyde, et une oxydation plus complète le dédouble en deux acides correspondants, parce que l'oxygène se trouve réparti entre deux carbures différents et ne se fixe pas, comme dans le cas d'un alcool primaire, sur un seul et même carbure d'hydrogène ; ainsi :

$$\underset{\text{acétone}}{C^3H^3(C^2H^3)O^2} + O^8 = \underset{\text{a. acétique}}{C^4H^4O^4} + \underset{\text{a. formique}}{C^2H^2O^4} + H^4O^2$$

L'acétone, en prenant de l'hydrogène, reproduit l'acide qui lui a donné naissance.

Les alcools tertiaires ne fournissent, sous l'influence des oxydants, ni aldéhyde, ni acétone, mais engendrent immédiatement des acides contenant un nombre d'équivalents de carbone inférieur à celui de l'alcool.

La découverte de ces alcools est due à M. Boutlerow, qui les obtint par l'action du zinc-méthyle employé en excès sur les aldéhydes primaires chlorés ; on a ainsi une combinaison de chlorure de zinc et d'alcool tertiaire zincé, que l'eau décompose en chlorure de zinc, oxyde de zinc et alcool tertiaire.

Si l'on prend l'hydrure de propylène C^6H^6, et qu'on remplace 4, 8 ou 12 volumes d'hydrogène (H^4, $2H^4$, $3H^4$) par 4, 8 ou 12 volumes de vapeur d'eau (H^2O^2, $2H^2O^2$, $3H^2O^2$), on obtiendra trois alcools distincts :

Hydrure propylène	C^6H^6
Alcool propylique	C^6H^8 (H^2O^2)
Propylglycol	C^6H^4 (H^2O^2) (H^2O^2)
Glycérine	C^6H^2 (H^2O^2) (H^2O^2) (H^2O^2)

Chacune des molécules d'eau ainsi introduites dans ce composé peut être, à son tour, remplacée par un égal volume d'acide, d'ammoniaque, ou d'oxygène, etc. Cette polyatomicité des alcools a été découverte par M. Berthelot, en 1854.

Les alcools proprement dits peuvent donc se subdiviser en :

1° Alcools monoatomiques ;
2° Alcools diatomiques ;
3° Alcools polyatomiques.

Les alcools monoatomiques sont engendrés par la substitution d'un molécule d'eau à un volume égal d'hydrogène dans un hydrocarbure; ainsi, prenons l'hydrure d'acétylène C^2H^2 (C^2H^4), et remplaçons H^2 par un volume égal de vapeur d'eau H^2O^2, nous aurons l'alcool ordinaire C^2H^2 (C^2H^2) H^2O^2, qui est le type des alcools monoatomiques.

Dans cette formule, nous pouvons remplacer H^2O^2 par un équivalent d'acide acétique $C^4H^4O^4$; nous aurons ainsi l'éther acétique C^2H^2 (C^2H^2) $C^4H^4O^4$.

Les alcools diatomiques, découverts par Wurtz, en 1856, sont engendrés par la substitution, dans un carbure d'hydrogène de deux molécules d'eau à un volume égal d'hydrogène. Le glycol, C^4H^2 (H^2O^2) (H^2O^2) est le type de ces alcools; ils sont susceptibles de produire une fois et deux fois chacune des réactions d'un alcool monoatomique. Dans ces alcools, une ou deux molécules d'eau peuvent être remplacées par un ou deux molécules d'acide monobasique. Ainsi, le glycol avec un équivalent d'acide acétique donnera le glycol monoacétique :

$$\underset{\text{glycol}}{C^4H^2\,(H^2O^2)\,H^2O^2)} + \underset{\text{a. acétique}}{C^4H^4O^4} = \underset{\text{eau}}{H^2O^2} + \underset{\text{glycol monoacétique}}{C^4H^2\,(H^2O^2)\,(C^4H^4O^4)}$$

et avec deux équivalents d'acide acétique, on obtiendra le glycol diacétique :

$$C^4H^2\,(H^2O^2)\,(H^2O^2) + 2C^4H^4O^4 = 2H^2O^2 + C^4H^2\,(C^4H^4O^4)\,(C^4H^4O^4)$$

Les alcools triatomiques sont engendrés par la substitution, dans un carbure d'hydrogène, de trois molécules d'eau à un volume égal d'hydrogène. La glycérine C^6H^2 (H^2O^2) (H^2O^2) (H^2O^2) est le type de ces alcools. Ils sont susceptibles d'éprouver trois fois chacune des réactions d'un alcool monoatomique. Ainsi que l'a montré M. Berthelot, on peut remplacer successivement, dans la glycérine, H^2O^2 par $C^4H^4O^4$, et on obtient les composés suivants :

Monoacétine C^6H^2 (H^2O^2) (H^2O^2) ($C^4H^4O^4$).
Diacétine C^6H^2 (H^2O^2) ($C^4H^4O^4$) ($C^4H^4O^4$).
Triacétine C^6H^2 ($C^4H^4O^4$) ($C^4H^4O^4$) ($C^4H^4O^4$).

Il existe encore des alcools tétratomiques, pentatomiques et hexatomiques.

Les alcools secondaires et tertiaires se partagent également en alcools monoatomiques, diatomiques et triatomiques.

Les phénols proviennent de la substitution, dans les carbures polyacétyléniques à H^2 d'un volume égal de vapeur d'eau H^2O^2. Ainsi la benzine $C^{12}H^6$ (H^2) donne le phénol $C^{12}H^6$ (H^2O^2).

Les phénols ne donnent par l'oxydation ni adéhydes normaux, ni acides, mais ils forment régulièrement des sels, des éthers et des alcalis. Ils se divisent, comme les alcools, en phénols monoatomiques, diatomiques, et triatomiques. On les range en famille d'après la proportion qui existe entre les équivalents de carbone et ceux de l'hydrogène.

L'ALCOOL ET SES DÉRIVÉS

Alcool ordinaire $C^4H^6O^2$

Les boissons fermentées sont connues depuis la plus haute antiquité; cependant c'est seulement au moyen-âge qu'on est arrivé à en retirer par la distillation l'esprit de vin ou alcool étendu d'eau. On attribue généralement cette découverte à Aboucasis et à Arnault de Villeneuve, mais elle paraît remonter plus loin. Les alchimistes donnaient le nom d'alcool à une substance réduite en particules excessivement tenues par des moyens mécaniques ou chimiques; aussi le nouveau produit était pour eux le vin dépouillé de sa partie grossière, *alcool vini*.

Raymond Lulle indiqua le moyen de concentrer l'alcool à l'aide du carbonate de potasse. Lowitz de St.-Pétersbourg et Richter parvinrent à le deshydrater complètement par l'action de la chaux vive.

Pendant tout le moyen-âge l'alcool fut uniquement consacré à l'usage médical. Il était alors considéré comme une véritable panacée; il avait la vertu de rajeunir les vieillards et de prolonger la vie; de là vint son nom d'*aqua vitæ* (eau-de-vie). Vers la fin du XVIe siècle, l'eau-de-vie commença à servir de boisson et se répandit bientôt dans presque tous les pays d'Europe.

La composition chimique de l'alcool resta inconnue presque jusqu'à la fin du XVIIIe siècle; elle ne pouvait, du reste, être déterminée qu'après la création de la chimie pneumatique.

Stahl pensait que l'alcool était composé d'une huile très atténuée et très légère, intimement unie, par l'intermédiaire d'un acide, à une quantité d'eau plus grande que celle qui entre comme principe dans la combinaison de l'huile.

Juncker, au contraire, n'admettait d'autre matière inflammable dans l'alcool que le phlogistique uni au principe aqueux par le moyen d'un acide. Cartheuser affirmait que l'alcool n'était formé que du principe phlogistique le plus pur, et non dans l'état huileux, immédiatement uni au seul principe aqueux.

« Cette diversité dans les opinions des plus habiles chimistes prouve, dit Macquer, que les vrais principes de l'esprit de vin ne sont pas encore parfaitement connus; ce qui vient, d'une part, de la difficulté de le décomposer sans intermède; et d'une autre part, de plusieurs phénomènes dont les uns semblent démontrer que ce n'est pas une véritable huile qui entre comme principe dans la composition de l'esprit de vin, mais le seul phlogistique, tandis que d'autres semblent indiquer la présence d'une vraie huile existante dans l'esprit de vin le plus pur.

« En effet, si l'on prend de l'esprit de vin le mieux rectifié, qu'on le mêle dans de l'eau, et qu'on le laisse s'évaporer très doucement et très lentement à l'air libre, on trouve toujours une certaine quantité d'huile à la surface de l'eau; et l'on a vu d'ailleurs qu'on retire toujours de l'huile bien caractérisée, lorsqu'on traite l'esprit de vin avec les acides.

« Mais d'un autre côté, si l'on fait attention aux propriétés essentielles et

fondamentales de l'esprit de vin, à sa miscibilité parfaite avec l'eau, à sa flamme, qui n'est accompagnée d'aucune fumée ni suie, à l'impossibilité qu'il y a de le réduire seul à l'état charbonneux, enfin à ce que, dans sa combustion, on n'en retire qu'une matière qui brûle et de l'eau pure, toutes propriétés qui ne conviennent à aucune huile proprement dite ; on ne peut guère s'empêcher de tomber d'accord que ce n'est pas de l'huile, mais le phlogistique pur qui est le principe inflammable de l'esprit de vin ; on est même d'autant mieux fondé à rejeter la présence de l'huile en qualité de partie essentielle et constituante de ce composé, qu'il est très probable que l'huile que l'esprit de vin le mieux rectifié laisse à la surface de l'eau, lui est étrangère et ne s'y trouve que parce que les moyens qu'on emploie pour purifier l'esprit de vin sont insuffisants pour le dépouiller exactement de toute matière huileuse ; et que l'huile bien caractérisée qu'on obtient dans les mélanges de l'esprit de vin avec les acides est visiblement une huile artificielle et produite dans l'opération même. »

Ce fut Lavoisier qui entreprit le premier, en 1781, une analyse rationnelle de l'alcool ; il fit brûler une certaine quantité d'alcool, dans une cloche de verre, placée sur le mercure, et remplie d'oxygène ; il calcula ensuite les parties constituantes de l'alcool d'après la quantité d'oxygène consumé et celle de l'acide carbonique formé par la combustion d'un poids donné d'alcool.

Voici les nombres trouvés par Lavoisier :

Composition d'une livre d'esprit de vin.

Charbon	4 onces	4 gros	37 ½ grains
Gaz inflammable	1 —	2 —	5 ½ —
Eau toute formée	10 —	1 —	29 —
Total :		1 livre.	

Lavoisier croyait donc que l'alcool était formé uniquement d'hydrogène et de carbone.

En 1807, de Saussure reprit les recherches de Lavoisier sur la composition de l'alcool en employant trois procédés différents. L'alcool qui servit à ses expériences avait une pesanteur spécifique de 0,792 à la température de 16° R. Il avait été rectifié par les méthodes de Lowitz et Richter.

Le premier procédé consistait à opérer la combustion de l'alcool à l'aide d'une lampe au sein d'un volume d'air dans lequel les proportions d'oxygène étaient déterminées ; c'est le procédé de Lavoisier. De Saussure trouva ainsi des nombres différant de ceux de Lavoisier.

Dans le second procédé, de Saussure opérait, dans l'eudiomètre de Volta et sur le mercure, la combustion d'un mélange de vapeur d'alcool et d'oxygène.

Enfin, le troisième procédé consistait à décomposer l'alcool en le faisant passer à travers un tube de porcelaine incandescent, et à reconnaître ensuite tous ses éléments dans les produits de cette décomposition. Les produits de cette opération étaient du gaz inflammable, de l'eau, de l'huile, du charbon, des cendres. Le gaz obtenu n'était pas uniforme dans sa composition ; les premières portions contenaient moins de carbone que les dernières. De Saussure analysa les diffé-

rentes parties qui se dégageaient et donna le terme moyen des produits. 100 pouces cubes de ce gaz pesaient 26,6 grains. Ils exigeaient pour leur combustion 124,07 d'oxygène qui furent employées à former 78 parties d'acide carbonique, et à brûler 92,14 parties d'hydrogène appartenant à ce gaz inflammable ; mais en réunissant le poids du carbone indiqué par l'acide carbonique et celui de l'hydrogène qui a formé l'eau, il y avait un déficit pour compléter le poids du gaz inflammable analysé. De Saussure attribua ce déficit à une certaine proportion d'oxygène qui entrait dans la composition du gaz analysé et qui avait formé de l'eau en se combinant avec de l'hydrogène ; il donna au gaz inflammable, résultant de la décomposition de l'alcool sous l'influence de la chaleur, le nom de gaz *hydrogène oxycarburé*.

En 1813, de Saussure compléta ses recherches et reprit de nouveau l'analyse de l'alcool. « J'ai fait distiller lentement, dit-il, au bain-marie dans un tube de porcelaine incliné, rouge de feu, 84 gr. 37 de liqueur alcoolique qui contenait, d'après sa pesanteur spécifique, 70 gr. 14 d'alcool de Richter (1), et 14,23 d'eau. Les produits de cette opération passaient dans un tube de verre étroit, long d'un mètre et demi, entouré de glace et faisant les fonctions de serpentin ; celui-ci communiquait avec un très petit ballon destiné à retenir les produits liquides et à transmettre les gaz à la cuve pneumatique. La distillation a duré quatorze heures ; elle a fourni :

« 1° Dans le tube de porcelaine, 0 gr. 05 de charbon ;

« 2° En grande partie dans le serpentin, 0 gr. 41 d'un mélange de cristaux volatils, en lames minces, et d'huile essentielle, brune, liquide, douée d'une forte odeur de benzine et d'empyreume. Ce produit, quelle que soit sa composition, est trop petit pour jouer un rôle important dans cette analyse. Celle que j'ai faite de quelques huiles essentielles m'a montré qu'en se tenant seulement aux dixièmes, elles sont composées de 0,7 de carbone, 0,2 d'oxygène, et 0,1 d'hydrogène. Ces valeurs ont été appliquées au produit dont il s'agit ici ;

« 3° J'ai recueilli dans le ballon et dans les autres parties de l'appareil, 17 gr. 24 d'eau sans couleur, légèrement imprégnée d'alcool ; elle avait une pesanteur spécifique de 0,9942 à 10 degrés du thermomètre centigrade. Ce résultat indique un mélange de 16 gr., 59 d'eau avec 0 gr., 65 d'alcool de Richter. Cette quantité réduit à 69 gr., 49 les 70 gr., 14 d'alcool de Richter, qui ont été destinés à l'analyse. L'eau alcoolisée, dont je viens de parler, rougissait les couleurs bleues, on y reconnaissait le goût et l'odeur du vinaigre. Elle a formé de l'acétate de potasse avec cet alcali ; mais le poids de l'acétate ne montait qu'à cinq centigrammes.

« Enfin cette même liqueur a été troublée d'une manière très peu marquée par le nitrate d'argent ; elle a répandu des vapeurs à peine sensibles à l'approche de l'acide muriatique ; mais cet acide n'y a pas produit une quantité pondérable d'ammoniaque. J'ai pu, en raison du peu de valeur de ces derniers résultats, ne considérer tout ce troisième produit, que comme un mélange d'eau et d'alcool, dans les proportions indiquées par la pesanteur spécifique ;

« 4° Le gaz hydrogène oxycarburé, résultant de la décomposition de l'alcool,

(1) L'alcool de Richter contient, sur 100 parties, 86,2 d'alcool et 13,8 d'eau.

occupait à 11,25 degrés du thermomètre centigrade, à 0 m. 7207 du baromètre et à l'humidité extrême, 87,07 litres qui pesaient 60 gr.,25, en prenant un terme moyen entre cinq produits. Il ne contenait pas une quantité notable d'acide carbonique, ou du moins la proportion de ce gaz n'excédait pas $^1/_{200}$, et je l'ai négligée.

« Le volume de gaz hydrogène oxicarburé réduit à la sécheresse extrême à 0 degré du thermomètre et à 0 m., 76 du baromètre, occupait 77,924 litres, et ne pesait plus que 59 gr.,069 par la soustraction de 1 gr.,181 d'eau hygrométrique, qui doit être ajoutée aux 16 gr., 59 d'eau obtenue dans le troisième produit. »

De Saussure analysa le gaz oxycarburé qu'il avait recueilli et trouva, qu'en moyenne, 100 parties en volume de ce gaz décomposé par sa détonation avec 300 parties d'oxygène consumèrent 121,95 parties d'oxygène en formant 81,15 parties d'acide carbonique. 100 parties en poids de ce gaz étaient donc formées de :

Carbone	57,574
Oxygène	28,466
Hydrogène	13,960
	100,000

« Ces produits contiennent 10,189 parties d'hydrogène en excès sur 33,237 parties d'eau réduite à ses éléments.

« Le gaz que je viens d'analyser a cette propriété remarquable, c'est que le volume du gaz oxygène qu'il consume pour sa combustion, est au volume du gaz acide carbonique qu'il produit en même temps, comme trois est à deux.

« Le poids de l'hydrogène en excès sur les éléments de l'eau, est au poids du carbone comme 1 : 5,65.

« Le gaz oléfiant (appelé aujourd'hui hydrogène percarboné ou percarburé), ne contient point d'oxygène ; mais il suit, relativement à l'hydrogène et au carbone, la même loi que le gaz hydrogène oxycarburé, lorsqu'on ne considère, dans ce dernier, que l'hydrogène en excès sur les éléments de l'eau. »

En résumé, les 81 gr., 37 d'alcool analysé par de Saussure fournissent :

Gaz oxycarburé sec	59 gr., 069
Eau	17,771
Huile	0,041
Charbon	0,005
Alcool de Richter	0,065
Perte	3,42

De Saussure conclut, de l'analyse du gaz oxycarburé, que l'alcool est représenté par la combinaison de l'eau et du gaz oléfiant réduits à leurs éléments.

Ces résultats furent ensuite confirmés par les travaux de Gay-Lussac, de Dumas et Boullay, etc.

La synthèse de l'alcool a été effectuée, en 1854, par M. Berthelot.

ÉTHERS DE L'ALCOOL ORDINAIRE

Éther sulfurique. — On attribue généralement, mais à tort, la découverte de l'éther à un allemand, Valérius Cordus, qui décrivit en 1537, dans sa *Pharmacopée chymique*, sous le nom d'*Oleum vitrioli dulce*, une liqueur qu'il préparait en distillant un mélange à poids égaux d'acide sulfurique et d'esprit de vin, après l'avoir fait digérer au feu de cendres pendant deux mois. Mais il est probable que le produit qu'il obtenait ainsi était plutôt ce qu'on appela depuis *huile douce de vin*, que le véritable éther sulfurique. En outre, Basile Valentin au XVe siècle, parle, dans différents passages de ses ouvrages, d'une essence « agréable et d'une bonne odeur » qu'il préparait en distillant de l'huile de vitriol avec de l'alcool. En admettant que le liquide obtenu par Valérius Cordus fut bien de l'éther, on ne peut lui attribuer l'honneur de cette découverte, puisque Basile Valentin, près d'un siècle auparavant, l'avait déjà préparé de la même manière.

Pendant près de deux siècles, la réaction de l'acide sulfurique sur l'alcool fut l'objet des recherches de bien des savants, parmi lesquels on peut citer Boyle, Thomas Weillis, Newton, Frédéric Hofmann, Stahl, Henckel, Pott, etc.

En 1730, un chimiste allemand, nommé Frobenius, publia, dans les *Transactions philosophiques* (1), un mémoire dans lequel se trouvent exposées les propriétés les plus remarquables du liquide provenant de l'action de l'acide sulfurique sur l'alcool. C'est lui qui lui donna le nom d'*éther*, à cause de son extrême fluidité. On attribua alors à Frobenius la découverte de ce composé, qui prit le nom de *liqueur de Frobenius*. Mais Newton avait déjà préparé l'éther, Boyle avait décrit sa préparation et quelques-unes de ses principales propriétés, bien d'autres chimistes encore connaissaient ce liquide avant Frobenius, et en faisaient moins de mystère. La description trompeuse de l'éther donnée par Frobenius était faite plutôt pour déguiser que pour dévoiler la connaissance de ce composé « *Paratur ex sale volatili urinoso plantarum phlogisto, aceto valde subtili per summam fermentationem cunctis subtilissime resolutis et mixtis.* »

Frobenius envoya une certaine quantité de son liquide à Geoffroy aîné; presqu'en même temps, Grosse en reçut d'un chimiste anglais, Godfrey Hanckvitz, qui était le préparateur de Boyle ; ce qui prouve bien que l'éther était connu à cette époque en Angleterre.

L'attention des chimistes français se porta sur ce liquide ; Geoffroy, Duhamel, un duc d'Orléans retiré à l'abbaye Ste-Geneviève, les deux Rouelle, Bayen, Hellot, Grosse s'en occupèrent plus particulièrement. A l'étranger, des recherches furent entreprises par Schéele, Gœttling, Klaproth, etc. Ce fut Grosse qui approfondit le sujet avec le plus de sagacité. Sachant que, pendant la distillation du mélange d'acide sulfurique et d'alcool, il se dégageait des substances différentes, il voulut s'assurer d'abord de la nature de ces substances.

(1) « Ce mémoire, dit Thomson, n'est guère autre chose qu'une rapsodie dans le style des alchimistes. Il se termine par une note de M. Godfroy, préparateur de Boyle, faisant mention d'expériences faites autrefois sur ce liquide par Boyle et par Newton. »

« Pour cela, dit-il, je m'avisais de piquer avec une épingle la vessie qui joint le récipient au bec de la cornue, afin de discerner par l'odorat les différentes liqueurs à mesure qu'elles se succéderaient. La première ne sentait presque que l'esprit de vin, approchant cependant un peu de l'eau de Rabel (mélange d'alcool et d'acide sulfurique) ; la deuxième passe en vapeurs blanches, et sent beaucoup l'éther, ce qui me fit juger que c'était la seule qui le contint, et que les autres ne servaient qu'à l'absorber ; la troisième avait une odeur de soufre des plus pénétrantes. » Ces faits, qui dénotent pour l'époque un observateur habile, le conduisirent à préparer l'éther de la manière suivante : « Je distillai trois parties d'huile de vitriol sur une partie d'esprit de vin très rectifié, jusqu'à ce que j'aperçus à la voûte de la cornue les vapeurs blanches dont j'ai parlé ; alors je cessai le feu. On a par ce moyen la liqueur qui contient l'éther, seulement un peu mêlé d'esprit de vin qui passe d'abord, et puis d'un peu d'esprit sulfureux qui vient ensuite, malgré la cessation du feu. Lorsqu'on veut avoir l'éther seul, il faut employer l'eau commune pour le séparer ; et si on ne trouve pas cet éther assez sec (assez privé d'eau), on peut le rectifier par une lente distillation, et alors l'éther monte avant l'esprit de vin, qui cependant passait toujours le premier dans la première opération. »

Le duc d'Orléans, cité plus haut, mais dont le nom n'est point parvenu jusqu'à nous, aidé de Bayen et de Roucle, semble avoir fabriqué le premier une quantité d'éther un peu considérable (une pinte à la fois).

Lorsqu'on eut retrouvé le mode de préparation de l'éther, les chimistes s'appliquèrent à le perfectionner et à purifier le produit obtenu.

Cadet et surtout Baumé rendirent la marche plus méthodique ; Hellot et Pott, puis Grosse, conseillèrent de rectifier sur du carbonate de potasse, Dizé sur du bioxyde de manganèse, Fourcroy sur de la magnésie, Tickmeyer sur de la chaux ; Juncker, Henry et Vallée, avant la rectification et pour détruire l'huile douce du vin, agitaient le produit avec une solution de potasse, Proust et Woulf faisaient usage d'un lait de chaux. Mais l'éther obtenu par tous ces procédés renfermait encore de l'eau et de l'alcool ; Lowitz conseilla de le mettre en digestion avec du chlorure de calcium fondu.

Cadet avait déjà remarqué, qu'après avoir distillé, on pouvait verser dans la cornue sur le résidu une nouvelle dose d'alcool et obtenir une nouvelle dose d'éther. Boullay imagina ensuite d'ajouter continuellement au mélange, une fois la réaction établie, de nouvelles quantités d'alcool à mesure que l'éther prend naissance. Ce dernier procédé, à part quelques modifications dans les proportions de l'alcool et de l'acide employés, est encore celui qui est en usage aujourd'hui.

Théorie de la formation de l'éther. — Macquer considérait l'éther comme de l'alcool privé de son *eau principe*. « L'acide vitriolique concentré, dit-il, qu'on mêle et qu'on distille avec de l'esprit de vin, a comme on le sait la plus grande activité pour se saisir de l'eau partout où il la trouve ; il commence par s'emparer de toute l'eau que l'esprit de vin peut contenir par surabondance. Son action néanmoins se bornerait là, et il ne toucherait pas à l'eau principe de l'esprit de vin, si on ne soumettait le mélange à la distillation ; car il paraît cons-

taté qu'on ne peut point retirer d'éther de ce mélange, sans le secours de la distillation. Mais lorsqu'on vient à le distiller, l'acide vitriolique acquiert un degré de chaleur et de concentration qui ne font qu'augmenter la tendance qu'il a à se combiner avec l'eau : il devient donc capable de s'emparer même de l'eau principe de l'esprit de vin ; mais comme cela se fait par degrés, à mesure que la distillation avance, ce qui monte de l'esprit de vin pendant toute cette distillation, doit porter une empreinte graduée des altérations successives, et de plus en plus fortes, que l'esprit de vin éprouve par l'action de l'acide vitriolique.

« C'est aussi ce qui arrive très exactement, et d'une manière marquée ; la première liqueur qui monte dans cette distillation, est une portion d'esprit de vin, à la vérité très pénétrant, très volatil et très déflegmé, mais qui cependant n'a rien perdu de son eau principe, et qui a toutes les propriétés essentielles de l'esprit de vin.

« La liqueur qui monte ensuite est de l'esprit de vin auquel l'acide vitriolique a déjà enlevé une partie de son eau principe : c'est par conséquent un esprit de vin altéré dans son essence, et qui se rapproche de la nature huileuse, à proportion de la quantité du principe aqueux qu'il a perdu. C'est l'éther qui diffère de l'esprit de vin, en ce qu'il n'est plus miscible avec l'eau en toutes proportions, et que sa flamme, plus blanche et plus brillante, est accompagnée de fumée fuligineuse. »

Schéele regardait l'éther comme de l'alcool *déplogistiqué* ; Pelletier, comme de l'alcool oxygéné aux dépens de l'acide sulfurique ; aussi ce dernier chimiste conseillait-il d'ajouter une petite quantité de bioxyde de manganèse afin de faciliter l'opération : l'oxygène ainsi formé se combinait à l'hydrogène de l'alcool, ce qui expliquait la formation de l'eau.

Fourcroy et Vauquelin, en 1797, attribuèrent la formation de l'éther à une déshydratation partielle de l'alcool. L'expérience prouve, disent ces deux chimistes dans leur *mémoire sur la formation de l'éther*, que :

« 1° Il se forme spontanément et sans le secours de la chaleur, par la combinaison de deux parties d'acide sulfurique concentré et de une partie d'alcool, une petite quantité d'éther ;

2° Dès qu'il se forme de l'éther, il se produit en même temps de l'eau, et tant que la première de ces compositions a lieu, l'acide sulfurique ne subit aucune altération dans sa nature intime ;

3° Aussitôt que l'acide sulfureux paraît, il ne se forme plus d'éther, ou au moins très peu ; mais alors il passe de l'huile douce de vin, de l'eau et de l'acide acéteux ;

4° L'huile douce de vin ayant cessé de passer, on obtient plus que de l'acide sulfureux et de l'acide carbonique, enfin du soufre, si l'on distille jusqu'à siccité.

« L'opération de l'éther est donc naturellement divisée en trois époques ; la première dans laquelle une petite quantité d'éther et d'eau sont formées sans le secours de la chaleur ; la seconde, par laquelle toute la somme d'éther, qui peut être obtenue, se dégage sans être accompagnée d'acide sulfureux ; enfin la troisième, où l'huile douce de vin, l'acide acéteux, l'acide sulfureux et l'acide car-

bonique prennent naissance. Ces trois époques n'ont de commun entre elles qu'une formation continuelle d'eau qui a lieu sans interruption dans toute la continuité de l'opération....

« L'éther qui se forme sans le concours du calorique, et le carbone qui se sépare sans que l'acide sulfurique soit décomposé, prouvent que cet acide agit sur l'alcool d'une toute autre manière que celle qu'on a supposée jusqu'ici. On ne peut pas dire en effet qu'il soit altéré par le carbone, puisque l'expérience journalière prouve qu'il n'y a pas d'attraction sensible à froid entre ces deux corps; ce ne peut être non plus par l'hydrogène, car alors il se formerait de l'acide sulfureux, et l'on sait qu'il ne s'en manifeste aucune trace à cette première époque. Il faut donc avoir recours à une action d'un autre ordre, cette action est dans l'affinité puissante que l'acide sulfurique exerce sur l'eau; c'est elle qui détermine l'union des principes qui existent dans l'alcool, et avec lesquels l'acide concentré est en contact; mais cette action est très bornée si l'acide est en petite quantité, car il s'établit bientôt une équation d'affinité dont l'effet est de maintenir le mélange dans le repos.

« Dès qu'il est prouvé qu'il se forme de l'éther à froid dans le mélange de quantités quelconques d'alcool et d'acide sulfurique, il est évident que l'on changerait complètement une masse d'alcool en éther et en acide végétal, en rendant la quantité d'acide sulfurique assez abondante. Il est également évident que l'acide sulfurique n'éprouverait par là d'autre changement que celui d'être étendu d'une certaine quantité d'eau.

« Il ne faut cependant pas croire, d'après ces données, que l'éther soit de l'alcool, moins de l'oxygène et de l'hydrogène ; ses propriétés seules le démentiraient, car il se sépare en même temps une quantité de carbone proportionnellement plus grande que celle de l'hydrogène ; on conçoit en effet que l'oxygène qui se combine ici à l'hydrogène pour former l'eau ne saturait pas seulement cet hydrogène dans l'alcool, mais qu'il y saturait en même temps le carbone. Ainsi, au lieu de regarder l'éther comme de l'alcool moins de l'hydrogène et de l'oxygène, on doit, en tenant compte du carbone précipité et de la petite quantité d'hydrogène contenu dans l'eau formée, le regarder comme de l'alcool, plus de l'hydrogène et de l'oxygène....

« Voilà ce qui arrive à une combinaison d'alcool et d'acide sulfurique, faite spontanément sans chaleur étrangère : Voyons maintenant comment cette combinaison se comporte lorsqu'on y ajoute du calorique. Les phénomènes sont alors très différents, quoique quelques-uns des résultats soient les mêmes.

« Observons d'abord qu'une combinaison d'acide sulfurique et d'alcool à parties égales ne bout qu'à 78° de température, tandis que l'alcool seul bout à 64° ; or, si l'ébullition n'a lieu qu'à ce terme, il est clair que l'alcool est retenu par l'affinité de l'acide sulfurique qui l'arrête et le fixe. Rappelons aussi que les corps organiques ou leurs produits immédiats, exposés à une chaleur vive et brusque, sans qu'ils puissent échapper assez promptement à son action, éprouvent une décomposition partielle ou totale, suivant le degré de température. C'est cette dernière opération qu'éprouve l'alcool, lorsqu'on le fait passer à travers un tuyau de porcelaine rougi au feu. Il se convertit par cette subite décomposi-

tion en eau, en acide carbonique et en carbone ; ainsi donc si l'alcool n'est pas décomposé lorsqu'on l'expose seul à la chaleur dans un appareil distillatoire ordinaire, c'est que la température à laquelle il s'élève en vapeur n'est pas capable d'opérer la séparation de ses principes ; mais lorsqu'il est fixé par l'acide sulfurique, ou tout autre corps, la haute température qu'il éprouve sans pouvoir se dégager de sa combinaison, est suffisante pour opérer en lui un commencement de décomposition, dans laquelle il se forme de l'éther et de l'eau, et il se dépose du carbone. Il n'arrive donc autre chose à l'alcool, dans cette circonstance, que ce qui a lieu dans la distillation de toute autre matière végétale, dans laquelle il se forme de l'eau, de l'huile, de l'acide et du charbon.

« On conçoit, d'après ce qui vient d'être dit, que la nature des produits de la décomposition de l'alcool doit varier suivant les différents degrés de chaleur; et cela explique pourquoi à une certaine époque il ne se forme plus d'éther, mais de l'huile douce de vin et de l'acide acéteux. En effet, lorsque la plus grande quantité de l'alcool a été changée en éther, le mélange devient plus dense, la chaleur qu'il acquiert avant de bouillir est plus considérable ; l'affinité de l'acide pour l'alcool étant augmentée, les principes de cet acide se séparent, en sorte que d'une part son oxygène se porte sur l'hydrogène, et forme beaucoup d'eau qui se volatilise peu à peu, tandis que de l'autre l'éther retenant une plus grande quantité de carbone, avec lequel il peut se volatiliser à cette température, donne naissance à l'huile douce de vin. Cette dernière doit donc être considérée comme un éther plus chargé de carbone.... »

Cette théorie, bien des fois combattue, a régné pour ainsi dire jusqu'aux travaux de Williamson.

Dabit (an VIII et an IX) reconnut que la précipitation du carbone, loin d'être une condition nécessaire de la formation de l'éther, comme le croyaient Fourcroy et Vauquelin, n'est qu'une réaction secondaire ; et, en outre, qu'une quantité donnée d'acide sulfurique peut éthériser un poids d'alcool plus considérable qu'on ne l'avait cru jusqu'alors. Il découvrit de plus l'acide sulfovinique, qu'il considérait comme un composé intermédiaire entre l'acide sulfureux et l'acide sulfurique, combiné à une huile qu'il laissait dégager par la chaleur.

Boullay, en 1815, confirma cette observation de Dabit, qu'une quantité donnée d'acide sulfurique pouvait éthérifier une quantité considérable d'alcool. Il considère la formation de l'huile douce du vin, celle de l'acide carbonique, de l'acide sulfureux, du gaz oléfiant, du carbone précipité comme des réactions secondaires étrangères à l'éthérification proprement dite. Suivant lui, la formation de l'éther s'opère sans que l'alcool subisse d'autre changement que la perte d'une partie de son oxygène et de son hydrogène, lesquels servent à former de l'eau sous l'influence déshydratantes de l'acide sulfurique. En effet, disait-il, cette théorie doit être la vraie, puisque l'acide phosphorique et l'acide arsénique, substances également très avides d'eau, donnent par leur action sur l'alcool un éther identique à celui qu'on obtient par l'action de l'acide sulfurique. Pour lui, l'éther n'était que de l'alcool moins de l'eau.

La théorie de Vauquelin et Fourcroy fut encore confirmée par les expériences de de Saussure (1814) et de Gay-Lussac (1815).

De Saussure, d'après ses analyses, considérait l'alcool comme formé par du gaz oléfiant uni avec une quantité d'eau égale environ à la moitié du poids de ce gaz, et l'éther comme constitué par du gaz oléfiant uni seulement avec le quart de son poids d'eau. « Puisque le gaz oléfiant ne contient pas d'eau, disait de Saussure, on voit quelle est l'action de l'acide sulfurique sur l'alcool pour former, soit l'éther, soit le gaz oléfiant : elle se borne dans l'un et l'autre cas, à soustraire de l'eau essentielle à l'alcool. Lorsqu'on mêle cette dernière liqueur avec environ son poids d'acide sulfurique, on emploie la quantité d'acide suffisante pour soustraire seulement une partie de l'eau essentielle à l'alcool, et on obtient l'éther. Lorsqu'on mêle à l'alcool quatre fois son poids d'acide sulfurique, l'on ajoute la dose d'acide requise pour enlever toute l'eau essentielle à l'alcool, et au lieu d'éther, on obtient le gaz oléfiant ».

L'année suivante, Gay-Lussac confirma les idées de de Saussure, en y apportant toutefois une légère modification qui consistait à doubler la formule de l'éther. Dans une lettre adressée à Clément, il s'exprime ainsi : « La composition de l'éther sulfurique peut, d'après de Saussure, être représentée par le gaz oléfiant et l'eau, dans les proportions en poids suivantes :

Gaz oléfiant	100,0
Eau	25,0

En réduisant ces deux poids en volume, l'éther sulfurique serait composé de :

Gaz oléfiant	102,49
Vapeur d'eau	40,00

« La densité de la vapeur de l'éther étant, d'après mes expériences, de 2,586, il s'agit de voir si les résultats de M. de Saussure sont d'accord avec cette densité. En les combinant de diverses manières, on n'obtient pas la densité de la vapeur éthérée, et de plus, ils ne sont pas dans des rapports simples ; mais si on suppose que l'éther sulfurique est composé de :

2 volumes de gaz oléfiant ;
1 volume de vapeur d'eau,

et que la condensation soit des deux tiers, on trouvera 2,5810 pour la densité de la vapeur de l'éther, au lieu de 2,586 que donne l'expérience. L'accord de ces deux nombres prouve la supposition que je viens de faire, et au lieu du résultat de M. de Saussure, j'admettrai que la vapeur de l'éther sulfurique est composée de deux volumes de gaz oléfiant et de un volume de vapeur d'eau condensés en un seul, ou en poids de :

Gaz oléfiant	100,00
Eau	31,95

« En comparant cette analyse à celle de l'alcool :

1 volume de gaz oléfiant ;
1 volume de vapeur d'eau,

ou en doublant :

2 volumes de gaz oléfiant :
2 volumes de vapeur d'eau.

on voit que pour convertir l'alcool en éther, il faut seulement lui enlever la moitié de l'eau qu'il renferme ».

Dabit, en l'an VIII, comme nous l'avons dit précédemment, avança que l'action de l'acide sulfurique sur l'alcool ne se bornait pas, comme le croyaient Fourcroy et Vauquelin, à déterminer la formation de l'eau, en raison de sa grande affinité pour ce liquide, mais que l'acide sulfurique était réellement décomposé, qu'il cédait une portion d'oxygène à l'alcool, sans cependant passer à l'état d'acide sulfureux, et qu'il formait un nouvel acide intermédiaire entre l'acide sulfurique et l'acide sulfureux.

Fourcroy et Vauquelin cherchèrent alors à refuter la théorie de Dabit sur la formation de l'éther, et remarquèrent avec raison que cette théorie, fût-elle la véritable, était incomplètement démontrée. Dabit n'avait, en effet, donné aucune preuve de l'existence de cet acide. Deux années plus tard, dans une suite à son premier mémoire, dans laquelle il convient que l'objection que lui avaient faite Fourcroy et Vauquelin était fondée, il y répond par une serie d'expériences pour prouver la formation d'un acide particulier pendant la conversion de l'alcool en éther au moyen de l'acide sulfurique. « Ayant saturé, dit-il, avec du carbonate de chaux le résidu d'éther étendu d'eau, j'ai filtré et mis à évaporer ; j'ai obtenu un sel jaunâtre non cristallisé. Ayant dissous ce sel dans une quantité suffisante d'eau pour le purifier et en séparer le sulfate de chaux qui pouvait s'y trouver, j'ai filtré et mis de nouveau à évaporer ; j'ai obtenu un sel cristallisé *en partie* en parallélippèdes, ayant un peu de saveur, se dissolvant dans environ 100 parties d'eau froide : l'eau chaude en dissout un peu plus ; exposé à l'air, il n'a éprouvé aucune altération.

« ..... Le sel qui se déposait sur les parois de la capsule pendant le cours de l'évaporation, dès qu'il était sec et qu'il avait acquis un certain degré de chaleur, se charbonnait et devenait acide. Quand on rapproche trop la dissolution elle-même, elle présente des phénomènes semblables. D'où pouvaient provenir et le carbone qui se déposait et cet acide, que j'ai reconnu pour de l'acide sulfurique ? L'huile douce du vin qui se trouve dans la dissolution me paraissait seule devoir en être la cause, et l'expérience suivante m'a prouvé que j'avais rencontré juste. Quelques grains de ce sel cristallisé, triturés avec quelques gouttes d'huile douce du vin, délayés dans un peu d'eau et mis à évaporer, m'ont donné les mêmes résultats.

« Je conçois que le nouvel acide qui constitue le sel dont je viens de parler décompose, à ce degré de chaleur, l'huile douce du vin, en lui enlevant l'oxygène pour passer à l'état d'acide sulfurique, et le carbone de la portion d'huile douce du vin décomposée se dépose. Comme alors il n'y a plus assez de chaux pour saturer complètement tout l'acide, une partie reste à nu.

« De l'acide sulfurique versé dans une dissolution du nouveau sel y a occasionné un précipité. L'acide qui se forme pendant le cours de son évaporation

produit le même effet. Voilà qu'il est bien prouvé que l'acide de ce sel n'est point de l'acide sulfurique, puisqu'il est dégagé de sa base par ce dernier acide ; mais est-ce un autre acide, ou n'est-ce qu'une modification, comme je l'ai avancée ? C'est ce qu'il s'agissait de vérifier. Pour y parvenir j'ai mêlé ce sel réduit en poudre avec la moitié de son poids de charbon pulvérisé ; et l'ayant calciné, j'ai obtenu du sulfate de chaux.

« Si la première expérience a démontré que cet acide n'est pas de l'acide sulfurique, celle-ci prouve au moins que c'en est une modification. Il ne reste plus maintenant qu'à prouver que la différence de cet acide avec l'acide sulfurique vient de ce qu'il contient moins d'oxygène.

« Or ayant fait passer un courant de gaz oxygène dans une dissolution du nouveau sel, et ayant laissé ces deux corps en contact pendant quelque temps, il s'est formé un précipité que j'ai reconnu pour du sulfate de chaux. Dans une autre expérience, ayant fait bouillir une dissolution du sel avec de l'acide nitrique, il s'est dégagé du gaz nitreux, et il s'est déposé un sel en cristaux parallélipipèdes que j'ai reconnu pour du sulfate de chaux. Ainsi, il me paraît bien prouvé par ces deux expériences que le nouvel acide ne diffère de l'acide sulfurique que parce qu'il contient moins d'oxygène que ce dernier.

« Du résidu d'éther traité avec du carbonate de baryte, de la même manière qu'il l'avait été avec le carbonate de chaux, m'a présenté les mêmes phénomènes : seulement le sel qui se dépose lorsqu'on chauffe une dissolution dans laquelle on a ajouté de l'acide nitrique, ne s'est point cristallisé, et le dépôt a eu lieu dès que la liqueur a commencé à bouillir.

« Le sel que j'ai obtenu avec la baryte était cristallisé irrégulièrement ; il avait un goût âcre et un peu styptique, se dissolvant dans à peu près 15 fois son poids d'eau froide ; l'eau chaude en dissout environ un huitième.

« En faisant bouillir le sel de chaux avec du carbonate de potasse, j'ai obtenu un sel amer d'une cristallisation micacée, qui demande six parties d'eau froide pour être tenu en dissolution.

« Le sel à base de soude, préparé de la même manière que le précédent, cristallise en parallélipipèdes dont deux côtés sont plus étroits ; il se dissout dans le double de son poids d'eau froide.

« Avec le carbonate d'ammoniaque on obtient un sel très soluble qui cristallise partie en cubes et partie en octaèdres.

« De cette suite d'expériences, il résulte bien clairement : 1° que l'acide sulfurique peut perdre une portion de son oxygène sans pour cela passer à l'état d'acide sulfureux ; 2° qu'une portion de l'acide sulfurique qui est employé à la préparation de l'éther est réduite en cet état ».

Ces expériences de Dabit, quoique laissant à désirer, sont pourtant fort remarquables, et cependant elles restèrent fort longtemps ignorées.

Sertuerner, en 1818, Vogel, en 1819, Gay-Lussac, en 1820, répétèrent et complétèrent les expériences de Dabit. Les travaux de ces trois chimistes mirent hors de doute l'existence d'un acide nouveau précédant la formation de l'éther et ressemblant à de l'acide hyposulfurique combiné à une huile essentielle. « La théorie de l'éthérification, telle qu'elle a été donnée par MM. Fourcroy et Vauque-

lin, conclut Gay-Lussac, ne peut plus être admise aujourd'hui. L'acide sulfurique cède réellement de l'oxygène à l'alcool, et le résultat de l'éthérification paraît être de l'éther, de l'acide hyposulfurique, et une matière végétale d'une nature huileuse qui a la plus grande analogie avec l'huile douce du vin. Il se forme en effet une quantité considérable d'acide hyposulfurique relativement à l'éther produit, et l'huile douce du vin ne se manifeste qu'en même temps que l'acide sulfureux, c'est-à-dire qu'il est très probable que ces deux corps sont le résultat de la décomposition de l'acide sulfovineux. L'alcool, pour se changer en éther, a seulement besoin d'abandonner de l'hydrogène et de l'oxygène dans les proportions où ces deux corps entrent dans l'eau ; mais puisque l'acide sulfurique lui cède réellement de l'oxygène, il devrait se déposer du carbone, et c'est dans l'huile douce du vin qu'on le retrouve ».

En 1837, Dumas et Boullay reprirent cette étude. « Les transformations si variées, disent-ils dans leur *Mémoire sur la formation de l'éther sulfurique*, que l'alcool éprouve par l'action de l'acide sulfurique concentré à diverses doses, offrent un des sujets les plus curieux de la chimie organique. Quatre composés particuliers, l'éther sulfurique, l'hydrogène bicarboné, l'huile douce du vin, l'acide sulfo-vinique, résultent de la réaction de ces deux corps suivant les circonstances, et chacun d'eux présente des propriétés si remarquables, que nous avons cru nécessaire de soumettre à une analyse attentive les phénomènes qui accompagnent leur production.

« Il y a peu d'années encore, que la théorie si simple et si satisfaisante de MM. Fourcroy et Vauquelin sur la formation de l'éther sulfurique semblait établie sur les bases les plus solides. D'après ces célèbres chimistes, l'acide sulfurique mis en contact avec de l'alcool lui enlèverait une portion d'eau pour le transformer en éther. Vers la fin de l'opération l'alcool étant devenu moins abondant et la température plus élevée, il s'établissait une nouvelle réaction qui donnait naissance à l'acide sulfureux et à l'huile douce de vin.

« Cette théorie à la fois simple et complète, fut bientôt généralement admise.

« Elle reçut une confirmation précieuse des expériences si remarquables de M. Théodore de Saussure. Cet habile observateur ayant démontré que l'alcool ainsi que l'éther sulfurique étaient formés de carbone, d'hydrogène et d'oxygène, dans les proportions nécessaires pour constituer de l'eau et de l'hydrogène bicarboné ; ayant prouvé, en outre, que l'éther sulfurique contient moins d'eau que l'alcool, il ne pouvait rester aucun doute sur la certitude de la théorie proposée par MM. Fourcroy et Vauquelin.

« Plus tard, M. Gay-Lussac, ayant pris la densité de la vapeur d'alcool et d'éther, en tira des conséquences semblables, quoique ses propres résultats introduisissent une correction importante dans l'analyse de l'éther. Ramenant la composition de ces deux corps à des volumes d'eau et d'hydrogène bicarboné en rapport simple entre eux, il fit voir que l'alcool devait être formé de volumes égaux de vapeur d'eau et d'hydrogène bicarboné, tandis que l'éther sulfurique devait renfermer deux volumes d'hydrogène bicarboné pour un volume de vapeur d'eau.

« Jusque-là tout semblait se réunir pour mettre la théorie de MM. Fourcroy et Vauquelin à l'abri de toute atteinte. Cependant M. Dabit avait fait des remarques singulières relativement à la formation d'un acide particulier pendant l'éthérification. Ces remarques, confirmées par des recherches postérieures de M. Sertuerner, de M. Vogel, et de M. Gay-Lussac, ont fait connaître l'existence d'un acide nouveau semblable à l'acide hypo-sulfurique, dont il diffère néanmoins par son état permanent de combinaison avec une huile éthérée. Ainsi donc plus de doute que l'acide sulfurique et l'alcool produisent, en réagissant l'un sur l'autre dans la formation de l'éther, 1° de l'éther sulfurique, c'est-à-dire de l'alcool privé de la moitié de son eau ; 2° de l'huile douce de vin, dont la composition n'est pas connue ; 3° de l'acide hypo-sulfurique ; 4° une matière huileuse éthérée qui accompagne ce dernier, et dont la composition n'est pas connue non plus.

« Dès que ces faits ont été constatés d'une manière authentique, beaucoup de chimistes ont cru pouvoir en conclure que la théorie de MM. Fourcroy et Vauquelin était renversée. D'autres, plus sages, ont pensé qu'elle recevrait quelques modifications sans doute ; mais que du moins elle restait bonne et non attaquée. De là une foule d'expériences qu'il serait inutile de mentionner ou de combattre. En effet, la théorie ancienne est devenue l'expression d'un fait depuis que l'analyse de l'alcool et de l'éther, confirmée par la densité de vapeur de ces corps, a été publiée. Pour détruire cette théorie, il faut montrer que l'alcool et l'éther n'ont pas la composition qu'on leur assigne : c'est l'opinion de quelques chimistes ; mais nous espérons démontrer qu'ils sont dans l'erreur.

« Si la composition de l'alcool et de l'éther est bien connue, il devient évident que MM. Fourcroy et Vauquelin ont pu ignorer l'existence de l'acide hypo-sulfurique, qu'ils ont pu se tromper sur la production de l'huile douce de vin, sans que pour cela la cause à laquelle ils attribuent la formation de l'éther cesse d'être véritable. »

Dumas et Boullay analysèrent l'alcool, l'éther, l'huile douce de vin et l'acide sulfovinique ; ils trouvèrent pour résultats les nombre suivants :

Alcool		Éther	
Carbone	52,37	Carbone	65,10.
Hydrogène	13,31	Hydrogène	13,52.
Oxygène	34,61	Oxygène	21,05.
	100,29		99,67.

Huile douce de vin		Acide sulfovinique	
Carbone	88,36	Acide hyposulfurique	72,70.
Hydrogène	11,64	Carbone	24,28.
	100,00	Hydrogène	3,02.
			100.00.

Comme conclusion, ils adoptèrent l'ancienne théorie de l'éthérification en ce qu'elle a d'essentiel, et, pour expliquer la formation de l'acide sulfovinique, ils

supposèrent que l'acide et l'alcool se partageaient en deux parties : l'une qui donne naissance à l'huile douce de vin et à l'acide hyposulfurique, dont la combinaison constitue l'acide sulfovinique ; l'autre qui produit de l'éther et de l'acide affaibli.

L'année suivante, interprétant la relation découverte par Gay-Lussac entre le gaz oléfiant, l'éther et l'alcool, ils furent amenés à considérer l'hydrogène bicarboné comme un alcali analogue à l'ammoniaque, qui, par sa combinaison avec les hydracides, sans fixer d'eau, donnerait naissance à des éthers comparables au chlorhydrate d'ammoniaque, et avec les oxacides, en fixant de l'eau, formerait des éthers comparables à l'acétate d'ammoniaque. L'éther serait donc à l'hydrogène bicarboné ce que l'oxyde d'ammonium est à l'ammoniaque.

Dumas, ensuite, se basant sur la théorie des substitutions chlorées, démontra que la vraie formule de constitution de l'alcool devait s'écrire $2(C^4H^4\ H^2O^2)$. En effet, lorsqu'un corps renferme de l'eau, celle-ci perd de l'hydrogène sans que rien la remplace ; c'est ce qui y a lieu dans l'action du chlore sur l'alcool ; il se forme d'abord de l'éther acétique :

$$C^8H^6.\ H^4O^4 - H^4 = C^8H^8O^4$$

Mais ensuite l'hydrogène est remplacé, équivalent par équivalent, par du chlore, comme dans le cas général. En effet, si l'on prolonge l'action du chlore, il se produit du chloral et tous les composés intermédiaires :

$$C^8H^8O^4 + 12\,Cl - 6H = 6HCl + C^8H^2Cl^6O^4 = 6HCl + 2(C^4HCl^3\,O^2)$$

Ce fut Liebig qui, en 1833, dans son Mémoire *sur la constitution de l'éther et de ses combinaisons* reconnut, le premier, l'importance de la formation de l'acide sulfovinique dans l'éthérification, et établit, en se basant sur ce fait, une nouvelle théorie. Suivant lui, l'acide sulfurique enlève à l'alcool, non de l'eau, mais bien de l'éther. Il considère l'alcool comme un hydrate d'éther (C^4H^4O,HO), dans dans lequel l'eau joue le rôle d'acide comme dans hydrates des bases alcalines ; elle est déplacée par un acide doué d'affinité plus énergique, de même que l'eau de l'hydrate de potasse est chassée lorsque ce corps se combine à l'acide sulfurique pour former du sulfate de potasse :

$$\underset{\text{Hydrate d'éther}}{C^4H^4O,HO} + SO^3.HO = \underset{\text{sulfate d'éther}}{C^4H^5O.SO^3} + 2HO$$

$$KO.HO + SO^3.HO = KO.SO^3 + 2HO$$

« L'éther, dit Liebig, est formé lorsqu'une puissante affinité chimique enlève de l'eau à l'alcool ; sur ce point on n'a jamais eu de doute.

« Le chlorure d'étain, le chlorure de phosphore, l'acide phosphorique, etc., peuvent se remplacer mutuellement pour produire cet effet ; mais la question de coopération énigmatique de l'acide sulfovinique non plus que celle de l'explication de la propriété toujours continuelle que possède une même quantité d'acide sulfurique de produire de l'éther, n'a pas été jusqu'à présent résolue. Quelques

expériences que j'ai faites sur l'action réciproque de l'alcool et de l'acide sulfurique étendu, sur la température à laquelle l'éther se forme et le point d'ébullition de quelques mélanges d'acide sulfurique et d'eau, me paraissent donner sur ces questions une solution entièrement satisfaisante.

« Voici le résultat auquel je suis arrivé: quoique l'éther puisse se former sans la coopération de l'acide sulfovinique, cependant ce dernier joue dans la préparation ordinaire de l'éther un rôle fort important, puisque sur sa formation et sa manière d'agir repose uniquement le pouvoir possédé par l'acide sulfurique de changer l'alcool en éther jusqu'à l'infini ; car l'alcool combiné à l'acide sulfurique comme acide sulfovinique perd sa volatilité.

« Soumet-on à la distillation un mélange à parties égales d'alcool à 85 et d'acide sulfurique, l'ébullition commence vers 120°, de l'alcool passe, le point d'ébullition monte rapidement à 127, et il distille alors de l'éther et de l'esprit de vin ; de 127 à 140 degrés il passe de l'éther et de l'eau, et on continue à obtenir ces produits jusqu'à ce que la température du mélange bouillant s'élève à 160° ; vers ce point la liqueur se noircit, et à 167° on remarque le dégagement d'acide sulfureux ; de 170 à 180° il se dégage, à côté de l'éther et de l'acide sulfureux, une quantité de gaz oléfiant.

« On peut donc admettre que la température à laquelle a lieu la formation de l'éther est comprise entre 124 et 127°.

« L'acide sulfovinique est composé d'acide sulfurique et d'alcool ; l'alcool est une combinaison d'éther et d'eau. L'affinité de l'acide sulfurique pour ces deux oxydes change entre 124 et 127° de telle façon que sa force pour retenir l'eau est plus grande à cette température que son affinité pour l'esprit de vin ; ou bien, ce qui est la même chose, le point d'ébullition de l'acide sulfurique étendu d'eau qui se forme, est plus élevé que la température à laquelle l'alcool et l'acide sulfurique restent combinés comme acide sulfovinique.

« Pour obtenir une certitude complète sur cette question, j'ai cherché le point d'ébullition de différents mélanges d'acide sulfurique et d'eau.

« Ces points d'ébullition que je vais tout de suite donner ne sont pas tout à fait exacts, car lorsque les mélanges commencent à bouillir, une certaine quantité d'eau passe, la proportion de l'acide à l'eau augmente et le point d'ébullition s'élève.

« Un mélange d'un atome d'hydrate d'acide sulfurique avec deux atomes d'eau, ou bien

1 at. d'acide sulfurique anhydre 3 at. d'eau	Commencent à bouillir à 163° et sont en pleine ébullition à 170°.
1 at. d'acide sulfurique anhydre 4 at. d'eau.	de 136 à 140°.
1 at. d'acide sulfurique anhydre 5 at. d'eau	de 118 à 122°.

« Suivons-nous la marche de formation de l'éther et prenons-nous un mélange de 3 atomes d'acide sulfurique hydraté et de 2 atomes à 85°, la propor-

tion exprimée en poids est de 147 parties d'acide sulfurique à 110 parties d'alcool. Dans l'alcool à 85, nous avons exactement un mélange d'un atome d'alcool ($C^4H^{10}O + H^2O$) avec un atome d'eau ; nous avons donc en tout 3 atomes d'acide sulfurique, 2 atomes d'alcool et 5 atomes d'eau, dont 3 proviennent de l'acide sulfurique et 2 de l'eau mêlée à l'alcool.

« L'acide sulfurique et l'alcool se décomposent de la manière suivante :

Acide sulfovinique		
2 at. d'acide sulfurique avec	1 at. d'alcool.	
1 at. acide sulfurique	1 at. d'eau.	alcool libre
4 at d'eau	1 at. d'alcool	à 85 °/₀.

« Nous avons ici admis d'avance que deux tiers de l'acide sulfurique forment de l'acide sulfovinique, l'autre tiers s'empare de l'eau, supposition que l'expérience confirme. Nous admettons encore qu'un atome d'alcool reste libre dans le mélange, mais que l'atome d'eau qu'il contient comme eau mélangée, est enlevé par l'acide sulfovinique. En effet, aucune raison ne nous justifie à croire que cet acide existe dans le mélange à l'état anhydre. On verra d'ailleurs que, quelque opinion que l'on adopte relativement à cet atome d'eau, la théorie de la formation de l'éther n'en est pas changée.

« A 130° le mélange donné bout, il se dégage de l'éther pur et très peu d'alcool. A cette température, l'acide sulfurique étendu qui se trouve dans le mélange *ne bout pas encore* ; il ne peut donc pas passer d'eau, ou bien il n'en peut distiller qu'une très petite quantité, correspondante à la tension, à cette température, de l'acide sulfurique étendu de quatre parties d'eau. Dans la même proportion que l'éther distille, la température s'élève, et au bout d'un certain temps cette température arrive au point d'ébullition de l'acide sulfurique étendu, et il passe alors de l'éther et de l'eau.

« Mais si l'eau et l'éther à l'état naissant se trouvent en présence, ils se combinent pour former de l'alcool ; dans cette distillation simultanée de l'eau et de l'éther, il se présente ici une contradiction. Il est évident que, dans le moment où l'éther s'est formé dans le mélange, il n'a pu en même temps se former de la vapeur d'eau ; la raison en est tout près. Représentons-nous dans le liquide une place quelconque où l'éther devient libre ; nous avons dans les parties environnantes le premier hydrate de l'acide sulfurique qui n'a aucune influence sur l'éther. Dans l'endroit de la liqueur où l'acide sulfovinique se décompose, il se forme juste en même temps de l'éther et le premier hydrate de l'acide sulfurique ; ce dernier ne bout qu'à 316° et à la température où se trouve le mélange, loin de perdre de l'eau, il cherche avec une grande avidité à s'emparer de l'eau libre autour de lui ; il ne peut donc se former à ce point de la vapeur d'eau ; cette vapeur d'eau ne se forme que lorsque la vapeur d'éther, qui possède la température à laquelle bout l'acide sulfurique étendu de 4 atomes d'eau, traverse le mélange.

« Pour cette raison, le mélange, dans la préparation de l'éther, doit bouillir continuellement et aussi fort que possible ; car, dans le cas contraire, il ne se forme pas d'éther.

« La température du mélange monte continuellement jusqu'à 167°, et à ce point seulement commence la décomposition.

« L'élévation de température peut facilement s'expliquer si l'on considère que, dans la même proportion que l'éther se forme d'un côté, il se forme le premier hydrate de l'acide sulfurique de l'autre, lequel se mêle à toute la masse d'acide sulfurique ; il se forme toujours de l'acide sulfurique plus concentré dont le point d'ébullition monte continuellement.

« Représentons-nous la moitié de l'acide sulfovinique décomposé et établissons d'avance qu'il n'a point passé d'eau, nous avons à changer notre premier mode d'explication de la manière suivante :

Acide sulfovinique

1 at. d'acide sulfurique + $^1/_2$ at. d'alcool

2 at. d'acide sulfurique + $^1/_2$ at. d'eau
5 at. d'eau + 1 at. d'alcool. } alcool libre.

« Nous aurions donc dans le mélange 5 atomes d'eau, plus $^1/_2$ atome provenant de la décomposition de l'alcool en éther et en eau.

« Mais les premières expériences nous indiquent que l'acide sulfurique étendu de 3 parties d'eau ne bout qu'à 163° ; peut-on, sans tomber dans une grave erreur, en conclure que, par un commencement de décomposition dans le mélange entre 167 et 180, l'acide sulfovinique d'un côté et l'acide sulfurique à 2 atomes d'eau bouillant, de l'autre côté, agissent mutuellement l'un sur l'autre ?

« En examinant la formation de l'éther dans l'exemple donné, j'ai pris la moitié de l'alcool employé comme restant sans action, je l'ai fait afin de ne pas compliquer l'explication, car cet alcool agit continuellement avec l'acide sulfurique, et donne pour sa part une quantité égale d'éther.

« J'ai trouvé surprenant qu'un mélange de parties égales en poids d'alcool à 85° et d'acide sulfurique, dans lequel se trouve par conséquent 2 atomes d'eau de plus qu'il ne faut pour former avec tout l'acide sulfurique de l'acide sulfovinique, n'entrât pourtant en ébullition qu'entre 112 et 124°, tandis que si l'alcool fût resté libre dans le mélange, l'ébullition eût dû avoir lieu à une température plus basse que 100°. J'en conclus que non seulement l'acide sulfurique concentré, mais encore celui qui contient une forte proportion d'eau, jouissent de la propriété de former, à quelque température que ce soit, de l'acide sulfovinique. L'expérience justifia pleinement cette conclusion. A deux mélanges, l'un de 49 gr. d'acide sulfurique et 18 gr. d'eau (1 at. d'acide anhydre et 3 at. d'eau), et l'autre de 49 gr. d'acide et 27 gr. d'eau (1 at. d'acide anhydre et 4 at. d'eau), j'ajoutai une quantité indéterminée d'alcool. A la température ordinaire, il ne se forma pas d'acide sulfovinique, mais en échauffant le mélange jusqu'à l'ébullition, et neutralisant ensuite avec du carbonate de baryte, je me suis convaincu que le liquide contenait une grande quantité de sulfovinate de baryte, dont la quantité dans les deux mélanges était à peine différente de celle qu'on eût obtenue par l'acide sulfurique concentré et de l'alcool.

« Mais si, comme dans cette expérience, de l'acide sulfurique à 4 atomes d'eau

échauffé avec de l'alcool peut donner de l'acide sulfovinique, il est évident qu'il devra se former d'un autre côté une certaine portion d'acide sulfurique étendu qui contient plus de 4 atomes d'eau. Admettons que 5 atomes d'eau soient combinés à l'acide sulfurique, un pareil mélange entrera en ébullition entre 118 et 120°, à une température qui ne décompose pas encore l'acide sulfovinique.

« Par une ébullition continue, il ne distillera que de l'eau et de l'alcool en excès, jusqu'à ce que l'acide sulfurique ait perdu un atome d'eau, et ne contienne plus par conséquent que 4 atomes, auquel point il ne bout qu'entre 136 et 141°. Dès le moment où le mélange prendra une température entre 124 et 127, il ne passera plus d'eau, mais de l'éther. A une plus haute température, il distillera de l'eau et de l'éther jusqu'à ce qu'il y ait enfin décomposition.

« La manière dont l'alcool agit sur l'acide sulfurique à trois et quatre atomes d'eau nous explique pourquoi dans un mélange d'esprit de vin et d'acide sulfurique concentré la quantité d'acide sulfovinique augmente, si l'on échauffe jusqu'à l'ébullition ou seulement jusqu'à un certain degré.

« Dans le mélange d'acide sulfurique concentré et d'alcool à 85° en excès, il se forme d'un côté de l'acide sulfovinique, et de l'autre de l'acide sulfurique à trois ou quatre atomes d'eau ; échauffe-t-on jusqu'à l'ébullition, l'action de l'alcool en excès sur l'acide sulfurique étendu donne une nouvelle quantité d'acide sulfovinique, et l'eau séparée se joint à l'acide sulfurique ou bien est absorbée par l'acide sulfovinique comme eau d'hydrate.

« Le mélange est-il entretenu continuellement en ébullition, il est clair que, pour chaque portion d'éther qui devient libre, il se forme une quantité correspondante du premier hydrate de l'acide sulfurique ; celui-ci se mélange à l'acide qui contenait plus de quatre atomes d'eau et le change en acide sulfurique à trois ou quatre atomes. Mais l'alcool libre vient toujours en contact avec ce dernier acide, il se forme aux dépens de celui-ci une quantité correspondante d'acide sulfovinique, et peu à peu tout l'alcool est changé ainsi en éther.

« On comprend aisément que par un excès d'alcool le point d'ébullition du mélange descend, l'excès d'alcool distille d'abord, et ensuite vient l'éther ; tant qu'il ne passe que de l'alcool et de l'eau, le point d'ébullition du mélange n'excède pas 100 à 118°, température à laquelle il ne se forme pas d'éther.

« Je ne crois pas qu'une explication particulière soit nécessaire pour le procédé où l'on obtient l'éther en faisant couler continuellement de l'alcool sur le mélange à éther bouillant ; car cette explication retombe dans la précédente où l'on avait admis la présence de l'alcool libre, la proportion primitive ne change pas.

« Ajoute-t-on à l'alcool assez d'acide sulfurique pour que dans le mélange cet acide soit étendu de moins que trois atomes d'eau ; prend-on, par exemple, cinq atomes d'acide sulfurique et un atome d'alcool, en poids quatre parties d'acide et une d'alcool, la température du mélange montera de suite dans l'ébullition jusqu'à 170 et 180°, et par l'action réciproque de l'alcool contenu dans l'acide sulfovinique et de l'acide sulfurique, il se formera du gaz oléfiant, et de l'acide sulfureux.

« Dans le fond, il est indifférent quelle proportion d'acide sulfurique et d'al-

cool on prend ; un excès d'acide sulfurique peut seul nuire. Le mélange est-il depuis quelque temps en ébullition, l'excès d'eau et d'alcool passe d'abord, et dès que l'alcool paraît, le mélange contient à côté de l'acide sulfovinique de l'acide sulfurique à quatre atomes d'eau. »

Le mémoire de Liebig appela l'attention des chimistes sur le rôle que joue l'acide sulfovinique dans la formation de l'éther.

Mitscherlich remarqua que le sulfovinate de potasse chauffé avec de la chaux vive regénère l'alcool. En repétant ces expériences, Liebig trouva qu'en distillant ce sel avec de l'acide acétique on obtient de l'éther acétique.

En 1850, Graham observa que les proportions d'acide et d'alcool qui correspondent au maximum de production de l'acide sulfovinique, correspondent au minimum de formation de l'éther. Il remarqua, en outre, que le sulfovinate de potasse chauffé soit seul soit avec de l'eau, à la température où son mélange avec l'alcool fournir de l'éther, n'est pas capable d'en donner ; mais que si, au contraire, on le chauffe avec de l'alcool, il en fournit des quantités considérables. Graham en conclut que l'acide sulfovinique n'est pas susceptible de fournir par lui-même de l'éther, mais qu'il peut éthérifier l'alcool qu'on lui ajoute, exactement comme le ferait l'acide sulfurique ou un sulfate acide, sans que pour cela sa présence soit une condition nécessaire de l'éthérification.

En 1852, M. Williamson donna une nouvelle théorie de l'éthérification, que nous allons faire connaître en extrayant de son mémoire les parties les plus importantes. « La relation qui existe entre les poids atomiques de l'alcool et de l'éther est évidemment le point de départ de toutes les explications que l'on peut donner du procédé de l'éthérification. Je chercherai d'abord à établir cette relation. On sait que différentes opinions ont été émises à cet égard. Berzélius attribue à l'alcool la formule C^2H^6O, tandis que M. Liebig et d'autres chimistes expriment sa composition par la formule double $C^4H^{12}O^2$. Les uns et les autres ont adopté, pour la formule de l'éther, l'expression $C^4H^{10}O$. Si l'on adopte pour l'alcool la formule C^2H^6O, il faut nécessairement admettre que une molécule d'éther exige, pour sa formation, deux molécules d'alcool. D'un autre côté, si la molécule d'alcool est représentée par la formule $C^4H^{12}O^2$, l'éthérification n'est autre chose qu'une simple séparation de l'alcool en éther et en eau.

« La question étant ainsi posée, j'ai cherché à la résoudre par l'expérience de la manière suivante : De l'alcool potassé $\frac{C^2H^5}{K}O$, ou bien $\frac{C^4H^{10}}{K^2}O^2$, a été dissous dans l'alcool absolu et traité par l'éther iodhydrique C^2H^5I ou $C^4H^{10}I^2$. Une réaction très vive s'est opérée aussitôt ; de l'iodure de potassium s'est déposé, et on a perçu immédiatement l'odeur de l'éther sulfurique $C^4H^{10}O$. Ce dernier corps ayant été isolé, on a reconnu son identité avec celui qui se forme par l'action de l'acide sulfurique sur l'alcool.

« Ce résultat est évidemment défavorable à la formule $C^4H^{12}O^2$. En effet, la réaction que l'on vient d'indiquer n'est autre chose qu'une double décomposition, dans laquelle le potassium de l'alcool potassé se trouve remplacé par le groupe hydrocarboné de l'éther iodhydrique. L'équation suivante représente cette réaction :

$$C^2 \begin{matrix} H^6 \\ K \end{matrix} O + C^2H^5I = \begin{matrix} C^2H^5 \\ C^2H^5 \end{matrix} + KI.$$

« On comprend que, si la molécule d'alcool était représentée par la formule $C^4H^{12}O^2$, il aurait dû se former dans cette réaction le corps $C^8H^{20}O^2$, ayant un poids atomiques double de celui de l'éther. A la vérité on pourrait admettre qu'à la place de ce corps $C^8H^{20}O^2$, il se forme deux molécules d'éther, c'est-à-dire $2C^4H^{10}O$; mais cette interprétation de la réaction dont il s'agit serait erronée, comme le prouvent les expériences suivantes :

« Une solution d'alcool potassé dans l'alcool absolu a été mélangée peu à peu avec une solution d'iodure de méthyle en quantité exactement équivalente au potassium. Il se déposa de l'iodure de potassium, et la liqueur se mit immédiatement à bouillir en répandant une odeur particulière. Ces vapeurs éthérées ayant été dirigées dans un récipient entouré d'un mélange réfrigérant, on recueillit un éther nouveau dont la composition est exprimée par la formule C^3H^8O.

« L'existence de ce composé prouve évidemment que, dans la réaction de l'iodure d'éthyle sur l'alcool potassé, ce ne sont pas deux molécules d'éther qui prennent naissance, mais bien une seule molécule, et que le poids atomique de l'éther ordinaire est exprimé par la formule $C^4H^{10}O$. S'il en était autrement, il est évident que la réaction de l'iodure de méthyle sur l'alcool potassé, au lieu de donner naissance à un seul et même corps $C^3H^8O^2$, aurait donné lieu à la formation d'un mélange d'éther méthylique CH^4O et d'éther vinique C^2H^6O. L'éther méthylvinique C^3H^8O prend naissance en vertu de la réaction suivante :

$$C^2 \begin{matrix} H^5 \\ K \end{matrix} O + CH^3I = \begin{matrix} C^2H^5 \\ C^1H^3 \end{matrix} O + KI$$

et se forme, par conséquent, par la substitution du groupe CH^3 au potassium de l'alcool potassé.

« On a obtenu, par des réactions tout à fait pareilles, l'éther amylvinique $\begin{matrix} C^2H^5 \\ C^5H^{11} \end{matrix} O$ et l'éther amylméthylique $\begin{matrix} C^2H^3 \\ C^5H^{11} \end{matrix} O$.

« Les faits précédemment exposés forment la base d'une nouvelle théorie de l'éthérification. Ils permettent, en effet, d'expliquer d'une manière très simple l'action de l'acide sulfovinique $\begin{matrix} C^2H^5 \\ H \end{matrix} SO^4$ sur l'alcool $\begin{matrix} C^2H^5 \\ H \end{matrix} O$: par suite d'un simple échange entre l'éthyle de l'alcool et l'hydrogène de l'acide sulfurique, il se forme de l'acide sulfurique $\begin{matrix} H \\ H \end{matrix} SO^4$ et de l'éther $\begin{matrix} C^2H^5 \\ C^2H^5 \end{matrix} O$.

« Tout le monde sait que l'acide sulfurique en contact avec l'alcool forme de l'acide sulfovinique et de l'eau; or, l'acide sulfovinique n'est autre chose que l'acide sulfurique $\begin{matrix} H \\ H \end{matrix} O.SO^3$, dans lequel un atome d'hydrogène est remplacé par de l'éthyle. Cet acide est donc contenu dans le mélange éthérifiant chaud, dans lequel on fait arriver de l'alcool. Dès lors, n'est-il pas naturel d'admettre que cet alcool, qui échange volontiers son hydrogène basique contre de l'éthyle, réagit

sur le sulfate éthylique acide, de manière à lui enlever son éthyle pour y substituer de l'hydrogène, et qu'en définitive il se forme ainsi de l'éther $\frac{C^2H^5}{C^2H^5}$ O et de l'acide sulfurique $\frac{H}{H}$ O SO^3. Cet acide sulfurique régénéré agit de nouveau sur l'alcool, de manière à former de l'acide sulfovinique et de l'eau, et complète ainsi le cercle des réactions qui donnent lieu à un dégagement simultané de vapeurs d'éther et d'eau. Dans cette théorie de l'éthérification, on admet, par conséquent, qu'il se fait successivement deux échanges d'éthyle contre de l'hydrogène; c'est d'abord l'éthyle de l'alcool qui s'échange contre l'hydrogène de l'acide sulfurique ; à son tour, l'éthyle de l'acide sulfurique s'échange contre l'hydrogène de l'alcool. Ce dernier échange n'est pas aussi évident que le premier, mais les faits connus autorisent cependant à l'admettre. Ne voyons-nous pas, en effet, l'acide sulfovinique en contact avec l'eau, reproduire de l'acide sulfurique et former de l'alcool ; et, dès lors, n'est-il pas naturel de supposer que l'alcool lui-même, renfermant encore un atome d'hydrogène du type eau, doit pouvoir échanger cet hydrogène contre l'éthyle de l'acide sulfovinique?

« Le fait fondamental sur lequel repose la théorie qui vient d'être énoncée, c'est le renouvellement constant de l'acide sulfovinique, qui se reproduit à chaque instant par l'action de l'alcool sur l'acide sulfurique. Voici une expérience qui semble mettre ce renouvellement hors de doute ;

« On a préparé de l'acide sulfamylique en mêlant de l'acide sulfurique avec de l'alcool amylique, et on a fait réagir de l'alcool vinique sur ce mélange, en se plaçant dans les conditions ordinaires de l'éthérification continue. L'opération a été interrompue au moment où le produit distillé ne contenait plus que de l'éther vinique ordinaire. On examina alors le résidu acide contenu dans la cornue, dans lequel on ne put trouver aucune trace d'acide sulfamylique ; il ne renfermait que de l'acide sulfovinique, comme si la distillation eût été commencée avec de l'alcool vinique.

« Le premier produit, recueilli à part, a été agité avec de l'eau et distillé ensuite sur de la potasse fondue. Une portion considérable du produit a passé à 112°, et a montré une identité complète avec l'éther amylvinique...

« En opérant de la même manière avec un mélange d'alcool méthylique et d'alcool amylique, on a obtenu un résultat analogue, avec cette différence que les produits de la distillation se sont séparés plus facilement l'un de l'autre. Dix-sept onces d'alcool méthylique contenant de l'eau ont été mélangés avec 38 onces d'alcool amylique. Sept onces du mélange des alcools furent ajoutés à 5 onces d'acide sulfurique, et le tout chauffé à 120°, température à laquelle la production de l'éther commença à s'échauffer. On laissa couler les alcools dans la cornue, assez rapidement pour y maintenir le niveau un peu plus haut qu'il n'avait été d'abord. En opérant ainsi, on a transformé tout le liquide en un produit incolore, composé d'environ 1 volume d'eau et 3 volumes des éthers mélangés. Il a été facile d'en retirer par la distillation fractionnée, une grande quantité d'éther amylméthylique. »

M. Berthelot est venu confirmer ces expériences; en effet, en chauffant un équi-

valent d'éther bromhydrique avec de la potasse dissoute dans un équivalent d'alcool, il obtint non pas les produits de saponification ordinaire de cet éther, mais de l'éther éthylique; ce qui prouve que l'alcool employé entre en réaction, et que la molécule d'éther est formée aux dépens de deux molécules d'alcool :

$$C^4H^5(HBr) + C^4H^6O^2 + KHO^2 = C^4H^5(C^4H^6O^2) + KBr + H^2O^2$$

Enfin en chauffant le même éther bromhydrique avec de la potasse dissoute dans l'esprit de bois, il obtint l'éther méthyléthylique, en vertu de la même réaction :

$$C^4H^5(HBr) + C^2H^4O^2 + KHO^2 = C^4H^5(C^2H^4O^2) + KBr + H^2O^2$$

En résumé, la formule de l'éther s'écrivait autrefois C^4H^5O; on voit qu'elle ne diffère de la formule de l'alcool $C^4H^6O^2$ que par les éléments de l'eau. Aussi a-t-on admis pendant longtemps que l'éther provenait de la déshydratation de l'alcool par l'acide sulfurique ; mais cette théorie n'est pas admissible parce que : 1° la préparation de l'éther peut se faire dans un appareil continu, où la même quantité d'acide sulfurique sert presque indéfiniment ; 2° l'éther passe à la distillation avec une quantité considérable d'eau, l'acide sulfurique ne retient donc pas l'eau de déshydratation de l'alcool ; 3° une petite quantité d'acide sulfurique peut éthérifier une quantité considérable d'alcool.

La théorie actuelle de l'éthérification est due à M. Williamson ; d'après ce savant, l'éthérification résulte de deux réactions successives : dans la première, l'acide, réagissant sur l'alcool, donne de l'acide éthylsulfurique et de l'eau ; dans la deuxième, l'alcool, réagissant sur l'acide éthylsulfurique, donne de l'éther et de l'acide sulfurique hydraté. Ces deux réactions sont exprimées par les formules suivantes :

$$C^4H^6(H^2O^2) + S^2O^6.2HO = H^2O^2 + C^4H^6(H^2O^2.S^2O^6)$$
$$C^4H^6O^2 + C^4H^6(H^2O^2.S^2O^6) = S^2O^6.2HO + C^4H^6(C^4H^6O^2)$$

M. Williamson a, en effet, constaté, en faisant réagir de l'alcool sur de l'acide sulfovinique, que ces deux liquides se décomposent mutuellement et qu'on obtient de l'acide sulfurique hydraté $2SO^3.HO$ et de l'éther $C^8H^{10}O^2$.

ÉTHERS COMPOSÉS

Les premières notions exactes sur ces éthers sont dues à Schéele ; il remarqua que l'acide qui a servi à les former entrait dans leur composition, et que les propriétés de cet acide, devenues latentes par le fait de sa combinaison avec l'alcool, reparaissaient dans certaines circonstances. « Pour vérifier, dit-il, si l'acide muriatique devait être regardé comme partie constituante de cet éther (éther chlorhydrique), il fallait d'abord le purifier de tout acide muriatique surabondant ; je procédai pour cela sur cet éther comme je l'avais fait pour l'éther vitriolique. Je mêlai cet éther ainsi purifié avec de la dissolution d'ar-

gent ; mais comme elle ne donna aucun précipité, je jetai le tout dans un verre et j'y mis le feu ; lorsque l'éther fut brûlé, je trouvai que la dissolution d'argent était devenu laiteuse, et ressemblait à un coagulé de muriate d'argent. Il est donc vraisemblable que l'acide muriatique est partie constituante de cet éther ». (*Mémoires de l'Académie de Stockholm*, 1782).

Tromsdorf, dans une lettre écrite à Van Mons et datée d'Erfurt le 16 juillet 1799, dit qu'il a décomposé l'éther chlorhydrique et qu'il l'a trouvé composé d'acide chlorhydrique, d'hydrogène et de carbone. « L'acide n'est pas seulement adhérent à ce liquide, mais engagé dans sa composition intime ».

En 1802, Basse de Hameln décrivit un nouveau procédé pour obtenir l'éther chlorhydrique : « On fait fondre du muriate de soude (chlorure de sodium) pendant une heure, on le pulvérise et on le met dans une cornue tubulée, à col très long ; on adapte à la cornue un récipient qu'on remplit d'alcool rectifié, jusqu'à l'extrémité du col de la retorte. Lorsque l'appareil est luté et les luts bien secs, on ajoute peu à peu par la tubulure de l'acide sulfurique très concentré, et l'on distille. On rectifie ensuite la liqueur obtenue en la distillant avec un peu de potasse caustique ». Il remarqua que, lorsqu'on brûle cet éther, apparaît l'odeur de l'acide chlorhydrique.

Gehlen, en 1804, prépara cet éther au moyen du chlorure d'étain fumant et de l'alcool. Il constata que l'éther chlorhydrique ne rougit point la teinture de tournesol, qu'il ne précipite pas le nitrate d'argent, mais que par sa combustion il développe une grande quantité d'acide chlorhydrique.

En 1807, Thénard lut à la Société d'Arcueil un mémoire sur les éthers muriatique, nitreux et acétique qui jetèrent les premières bases de la véritable théorie des éthers composés. Il démontra que ces éthers, lavés à l'eau avec soin, ne rougissent pas la teinture de tournesol et ne présentent plus les caractères de l'acide correspondant ; mais que, si on les fait bouillir avec de la potasse, ils régénèrent, d'une part, l'alcool, et, d'autre part, l'acide avec tous ses caractères primitifs. Thénard étudia plus particulièrement l'éther chlorhydrique et montra que les produits de sa décomposition par la chaleur rougissent le tournesol et précipitent les sels d'argent ». L'acide muriatique, dit Thénard, se forme-t-il dans cette inflammation, comme on est tenté de le croire ; ou n'est-il que mis en liberté, ce qui peut être ?

« Si l'acide muriatique se forme dans la combustion du gaz éthéré, le radical de cet acide doit exister dans ce gaz ; et ce radical provient nécessairement de l'alcool ou de l'acide muriatique décomposé par l'alcool, ou, ce qui n'est pas probable, mais ce qui n'est pas impossible, de l'un et de l'autre. Dans le premier cas, on doit, en distillant un mélange d'alcool et d'acide muriatique, retrouver après la distillation tout l'acide muriatique qu'on a employé, plus celui qui apparaît dans la combustion du gaz formé ; dans le second cas, une grande quantité d'acide doit au contraire disparaître dans cette distillation ; mais en tenant compte de celui qui se développe dans la combustion du gaz formé, cette quantité d'acide, et seulement cette quantité, doit reparaître toute entière. Dans le troisième cas, de cette distillation doit aussi résulter une perte d'acide, mais cette perte doit être plus que compensée par la quantité d'acide

que la combustion du gaz formé doit produire. Or, en exécutant cette distillation sur 450 gr., 937 d'acide muriatique d'une pesanteur spécifique de 1,1349 à 5° de température, et sur un volume d'alcool très rectifié, égal à celui de ces 450 gr., 937 d'acide, il se forme 23 litres de gaz éthéré à la température de 21°, et à la pression de 0,745, et il disparaît 122 gr., 288 d'acide.

« Par conséquent la première hypothèse est fausse, puisqu'il est démontré que, quand bien même le radical de l'acide muriatique existerait dans le gaz éthéré, le radical proviendrait, non point uniquement de l'alcool, mais bien ou de l'acide muriatique seul, ou de l'acide muriatique et de l'alcool.

« Voyons s'il provient de l'acide muriatique seul, ainsi qu'on l'a supposé dans la seconde hypothèse ; mais alors il y a deux manières de concevoir le phénomène : ou l'acide muriatique aura été décomposé par l'alcool, de manière que son radical, sans son autre principe, se trouve dans le gaz éthéré ; ou cette décomposition aura été telle que tous les principes de l'acide muriatique se trouveront dans le gaz éthéré, non point réunis, non point formant de l'acide muriatique, mais combinés avec les principes de l'alcool, mais dans le même état où se trouvent l'hydrogène, le carbone et l'azote dans les matières végétales et animales. Or, si le radical de l'acide muriatique existe seul dans l'autre principe, ou dans une portion de l'autre principe de l'acide muriatique dans le gaz éthéré, on doit, en décomposant ce gaz dans un tube rouge de feu et privé du contact de l'air, ne point obtenir d'acide, ou en obtenir moins qu'il n'en a disparu dans l'expérience qui l'a produit : et si ce gaz contient non seulement le radical de l'acide muriatique, mais encore tous les principes constituants de cet acide ; comme les principes de cet acide quels qu'ils soient ont une grande tendance à se combiner, on conçoit qu'en détruisant le gaz éthéré par le feu sans le contact de l'air, on obtiendra probablement toute la quantité d'acide muriatique qui aura disparu dans l'expérience d'où on l'aura retiré. Il était donc de la plus grande importance d'opérer cette décomposition en vaisseaux clos. On l'a faite sur 900 gr. d'acide muriatique concentré et sur un volume d'alcool bien rectifié, égal à ces 900 gr. d'acide. Entre le tube de verre rouge où s'opérait la décomposition du gaz, et la cornue où il se produisait, était un grand flacon tubulé contenant de l'eau à 15 à 16° pour arrêter l'acide, l'alcool et l'eau qui se volatiliseraient avec ce gaz ; le tube de verre communiquait d'ailleurs avec deux autres flacons, dont l'un contenait de l'eau, et l'autre de la potasse, pour absorber tout l'acide qui pourrait reparaître dans cette opération ; enfin par le moyen d'un autre tube, on recueillait les gaz. Pour que cette opération réussisse bien, il faut que le tube de verre soit bien luté, et encore bien ménager le feu pour l'empêcher de fondre. Quoique dans cette expérience il ait dû se produire près de cinquante litres de gaz éthéré, et disparaître d'abord près de 250 gr. d'acide, néanmoins tout l'acide, sauf 4 gr., a reparu dans le tube rouge, et est venu se dissoudre dans les deux derniers flacons de l'appareil. Ainsi, de toutes les suppositions faites jusqu'ici, et, qui sont les seules qu'on puisse raisonnablement faire en regardant l'acide muriatique comme un être composé, il n'en est qu'une admissible, c'est celle dans laquelle on conçoit que les éléments de l'acide muriatique existent dans le gaz éthéré combiné

avec ceux de l'alcool, de la même manière que les éléments de l'eau, de l'acide carbonique et de l'ammoniaque, etc., existent dans les matières végétales ou animales ».

Restait ensuite à déterminer la composition de l'éther chlorhydrique, c'est ce que fit Thénard en 1807, il trouva :

Acide chlorhydrique	29,44
Carbone	36,61
Oxygène	23,31
Hydrogène	10,64
	100,00

En 1815, Gay-Lussac reconnut, comme nous l'avons déjà dit, que l'alcool pouvait se représenter par 2 volumes de gaz oléfiant et 2 volumes de vapeur d'eau ; l'éther chlorhydrique put alors être considéré comme formé de 2 volumes de gaz oléfiant et 2 volumes de gaz acide chlorhydrique.

Ainsi que le remarque M. Leidié (1), c'est Chevreuil qui, le premier, en 1823, précisa le rôle que joue l'eau dans la décomposition des éthers par les alcalis. La saponification du blanc de baleine le conduisit à la découverte de l'éthal ; il assimila ce nouveau corps à un alcool, et ses combinaisons avec les acides gras aux éthers composés. La saponification des autres corps gras lui montra aussi qu'ils étaient résolubles en acides gras et en glycérine, « ce qui pourrait bien faire penser que ces principes naturels sont des éthers, et la glycérine un alcool ». Il fit la remarque que cette séparation des composants ne peut s'opérer sans la fixation des éléments de l'eau, et il la généralisa en représentant les éthers à oxacides par du gaz oléfiant uni à un acide et à de l'eau. « Les éthers chlorurique, hydrochlorique, iodurique, hydriodique contiennent tous du carbone et de l'hydrogène, et, en outre, les deux premiers du chlore, et les deux autres de l'iode ; l'éther nitrique contient de l'oxygène, de l'azote, du carbone et de l'hydrogène ; enfin les éthers végétaux sont formés d'oxygène, de carbone et d'hydrogène. Maintenant les compositions ne sont-elles pas plus faciles à retenir, ne sont-elles pas plus intéressantes, lorsqu'on considère que l'hydrogène percarburé uni avec du chlore, avec de l'acide hydrochlorique, avec de l'iode, avec de l'acide hydriodique, représente les éthers chlorurique, hydrochlorique, iodurique, hydriodique ; que l'alcool uni avec l'acide nitrique, avec les acides végétaux, représente l'éther nitrique et les éthers végétaux ? Est-il inutile de faire remarquer encore que ces derniers peuvent être représentés comme des composés d'hydrogène percarburé + de l'eau + des acides secs ? N'est-il pas important de faire remarquer que l'hydrogène percarburé peut être représenté, par rapport au chlore, à l'iode, comme jouant le rôle d'un combustible simple, d'un métal ? Qu'il peut être représenté, par rapport à l'eau (dans l'éthal, l'éther hydratique et l'alcool), par rapport aux acides hydrochlorique et hydriodique, comme faisant fonction de base salifiable ? N'est-il pas important de suivre tou-

1. *Encyclopédie chimique.* — Ethers.

jours cette même analogie, de considérer l'éther nitrique et les éthers végétaux comme des composés d'hydrogène percarburé et d'acides + de l'eau, ou, en d'autres termes, comme des sels hydratés, et de considérer les éthers hydrochlorique, hydriodique, comme des composés d'hydrogène percarburé et d'acides, ou, en d'autres termes, comme des sels anhydres? » (Chevreul, *Considérations générales sur l'analyse organique).*

En 1828, Dumas et Boullay, dans leur *Mémoire sur les éthers composés*, déterminèrent les relations pondérales qui existent dans les éthers à oxacides, entre l'acide, l'alcool et l'eau éliminée; ils fixèrent la constitution, la composition, l'équivalent et la densité de vapeur des éthers composé; ils établirent qu'un éther composé résulte de l'union de 1 équivalent d'alcool avec 1 équivalent d'acide, avec élimination de 2 équivalents d'eau, ou, ce qui revient au même, de la combinaison de 1 volume de vapeur d'alcool avec 1 volume de vapeur d'acide, avec séparation de 1 volume de vapeur d'eau, le volume de l'éther pris à l'état gazeux étant le même que celui de l'alcool qui a servi à le former. Ils donnèrent une nouvelle théorie des éthers : assimilant l'hydrogène bicarboné à l'ammoniaque, ils regardèrent les éthers comme assimilables aux sels ammoniacaux. « Le résultat le plus immédiat de nos recherches, disent ces deux savants chimistes, consiste à regarder l'éther sulfurique comme une base salifiable, et l'alcool comme un hydrate d'éther. On obtient ainsi pour la composition de ces deux corps :

1 volume vapeur d'éther	2 volumes hydrogène bicarboné ; 1 volume vapeur d'eau.
1 volume vapeur d'alcool	½ volume vapeur d'éther ; ½ volume vapeur d'eau.

Et pour les éthers hypo-nitreux, acétique et benzoïque que nous venons d'analyser, il est probable qu'ils sont formés de :

½ volume vapeur d'éther sulfurique ;
½ volume vapeur d'acide.

L'éther oxacide fait exception, et contient :

1 volume vapeur d'éther sulfurique ;
1 volume vapeur acide.

« Mais les uns et les autres, comparés à l'alcool, n'en diffèrent qu'en ce que le volume de vapeur acide remplace 1 volume pareil de vapeur aqueuse.

« Mais il est une autre manière plus générale d'envisager la composition de ces corps. Elle consiste à reporter sur le gaz hydrogène bicarboné lui-même le caractère alcalin, et l'on acquiert ainsi la faculté d'embrasser d'un seul coup d'œil les combinaisons les plus variées de cet ordre ; nous attachons quelque importance à ce point de vue, et sa simplicité nous engage à lui donner la préférence sur celui que nous venons d'indiquer.

« Il s'agit de savoir si le gaz hydrogène bicarboné possède véritablement le caractère alcalin que nous lui assignons. Or, les preuves suivantes nous semblent ne laisser aucun doute sur ce point.

« Le sel que nous avons obtenu en traitant l'éther oxalique par l'ammoniaque contient 2 volumes d'ammoniaque et 2 volumes de gaz hydrogène bicarboné, qui remplacent les 2 volumes de gaz ammoniac qu'il faudrait pour compléter l'oxalate neutre d'ammoniaque. L'hydrogène bicarboné a donc exactement la même capacité de saturation que l'ammoniaque.

« Dans l'éther hydrochlorique et hydriodique, 1 volume de gaz acide est saturé par 1 volume de gaz hydrogène bicarboné, de même que dans les hydrochlorates et hydriodates neutres d'ammoniaque, l'acide et la base se trouvent combinés volume à volume. La capacité de saturation est donc ici la même.

« Un atome des acides hypo-nitreux, acétique, benzoïque, oxalique sature quatre volumes d'ammoniaque ; or, dans les éthers formés par ces acides, un atome de chacun d'eux sature aussi exactement quatre volume d'hydrogène bicarboné. La capacité de saturation se retrouve encore dans cette circonstance.

« Enfin dans les sulfo-vinates que l'on peut considérer à volonté comme formés d'acide hypo-sulfurique, d'huile douce du vin et d'une base, ou bien d'acide sulfurique, d'hydrogène bicarboné et d'une base, on trouve dans cette dernière hypothèse, qu'un atome d'acide sulfurique est exactement saturé par quatre volumes d'hydrogène bicarboné, comme il le serait par quatre volumes d'ammoniaque. La capacité de saturation se reproduit encore ici d'une manière également précise.

« En continuant la comparaison du gaz hydrogène bicarboné avec l'ammoniaque, nous voyons que cette dernière base, en se combinant avec les hydracides, donne toujours des sels anhydres, tandis qu'avec les oxacides elle fournit des sels toujours pourvus d'eau de cristallisation, dont il est très difficile de les priver sans leur faire éprouver un commencement de décomposition.

« Nous retrouverons les mêmes caractères aux combinaisons de l'hydrogène bicarboné avec les acides. Les hydracides forment tous des éthers anhydres, c'est-à-dire des composés d'acide pur et d'hydrogène bicarboné. Tels sont jusqu'à présent les éthers hydrochlorique, hydriodique.

« Les acides oxygénés forment, au contraire, des éthers hydratés, c'est-à-dire des combinaisons d'hydrogène bicarboné, d'acide et d'eau.

« Ce dernier point de vue embrasse, comme on voit, des composés en apparence très dissemblables. Malheureusement, on n'a guère de moyens aujourd'hui d'en déterminer directement la valeur. Le gaz hydrogène bicarboné, n'étant pas soluble dans l'eau, ne peut affecter les couleurs du tournesol et de la violette, qui servent habituellement de réactifs pour les alcalis. On peut objecter encore que les éthers considérés comme des sels, devraient opérer avec les sels ordinaires des doubles décompositions qu'on n'observe pourtant pas ; mais ces phénomènes sont trop peu connus dans leurs détails, pour constituer une objection fondée, la nullité d'effet pouvant être due à la production de combinaisons solubles analogues aux sulfo-vinates.

« Mais nous osons nous flatter néanmoins que l'opinion que nous discutons ici sera admise ; car le meilleur de tous les caractères des bases n'est-il pas la propriété de détruire le caractère acide dans les corps qui en sont pourvus ? et pourrait-on citer beaucoup de sels plus évidemment neutres que les éthers ?

D'ailleurs leur état liquide ou gazeux ne fait rien à la question; car il existe des sels d'ammoniaque qui sont liquides, et l'hydrocyanate d'ammoniaque n'est pas éloigné de l'état gazeux.

« Les transformations singulières d'éther en alcool, d'alcool en éther que nous avons observées ne seraient probablement pas admises sans objection, si nous ne pouvions les appuyer d'un exemple frappant et incontestable. Nous le trouvons dans les recherches si remarquables de M. Chevreul sur les corps gras.

« Ces corps nous semblent avoir les plus grands rapports avec les éthers composés que nous venons d'étudier; comme eux, ils sont formés d'une base organique et d'un acide; comme eux, ils se décomposent par l'influence des alcalis; comme eux enfin, ils ont pour base une matière qui, en se séparant de l'acide, absorbe de l'eau qu'on ne peut plus lui enlever ensuite.

« Ce rapprochement n'avait pas échappé à la sagacité de M. Chevreul, mais il acquiert par nos expériences un plus haut degré d'évidence et d'intérêt en ce que la fixation de l'eau qui s'effectuait déjà dans la saponification se retrouve ici dans les même circonstances. S'il pouvait rester quelque doute sur la nature saline des huiles et des graisses, la comparaison que nous venons d'établir suffirait, ce nous semble, pour les détruire. A cela près que la synthèse ne peut, pour le moment, recomposer les huiles au moyen des acides et de la base qu'on en retire, tous leurs caractères chimiques correspondent avec ceux que nous avons reconnus à nos éthers. Il est curieux de comparer, sous ce rapport, la saponification de la cétine, par exemple, et le traitement de l'éther oxalique par la potasse. Les acides gras et l'acide oxalique absorbent, quand on les isole, de l'eau qu'on ne peut plus leur enlever qu'en les traitant par une base. La cétine contient de l'hydrogène bicarboné qui, pendant la saponification, s'unit à de l'eau pour former l'éthal; l'éther oxalique renferme de l'éther sulfurique qui, pendant la réaction de la potasse, s'unit à de l'eau pour former de l'alcool. La ressemblance ne laisse rien à désirer. »

Pour bien montrer la ressemblance entre l'ammoniaque et l'hydrogène bicarboné, Dumas et Boullay dressèrent un tableau de comparaison des combinaisons de l'hydrogène bicarboné avec celles de l'ammoniaque; en voici un extrait:

	Base	Acide	Eau.
Chlohydrate d'ammoniaque	AzH^3	HCl	—
Ether chlorhydrique	C^4H^4	HCl	—
Acétate d'ammoniaque	AzA^3	$C^4H^3O^3$	HO
Ether acétique	C^4H^4	$C^4H^3O^3$	HO
Oxalate d'ammoniaque	$2AzH^3$	C^4O^6	2HO
Ether oxalique	$2C^4H^4$	C^4O^6	2HO

En 1833, Liebig donna une nouvelle théorie des éthers. Suivant lui, l'éther (éthylique) est une base salifiable, et l'alcool un hydrate d'éther dans lequel l'eau joue le rôle d'acide. Un acide plus énergique déplace l'eau et se combine à l'éther pour former un sel anhydre, exactement de la même manière que l'acide sulfurique chasse l'eau de l'hydrate de potasse pour former le sulfate de potasse, qui est anhydre; ainsi, lorsqu'on fait agir l'acide sulfurique ou l'acide

acétique sur l'alcool, il se forme du sulfate ou de l'acétate d'éther; mais dans le premier cas, l'acide étant fixe, le sulfate d'éther se décompose, et il se dégage de l'éther; dans le second cas, il distille de l'acétate d'éther. Quant aux hydracides, ils agissent sur l'alcool comme sur les oxydes hydratés : ainsi l'acide chlorhydrique, par exemple, donne un chlorure anhydre et de l'eau. Voici quelques formules qui feront bien comprendre la théorie de Liebig :

Ether acétique ou acétate d'éther	$C^4H^5O, HO + C^4H^3O^3 = C^4H^5O.\ C^4H^3O^3 + HO$
Acétate de potasse	$KO.\ HO + C^4H^3O^3 = KO.\ C^4H^3O^3 + HO$
Acétate d'ammoniaque	$AzH^3 + C^4H^3O^3 + HO = AzH^4O.\ C^4H^3O^3$
Ether chlorhydrique	$C^4H^5O, HO + HCl = C^4H^5Cl + 2HO$
Chlorure de potassium	$KO.\ HO + HCl = KCl + 2HO.$

Jusqu'à cette époque, on ne connaissait d'une façon bien positive qu'un seul alcool, l'alcool éthylique; Chevreul cependant, dans ses recherches sur les corps gras, avait découvert l'éthal, dont la formule et le rôle qu'il joue vis-à-vis des acides gras l'avaient fait assimiler à un alcool. En 1836, Dumas et M. Péligot produisirent avec l'éthal des éthers semblables à ceux de l'alcool ordinaire; l'éthal est donc bien un alcool, comme l'avait dit Chevreul. Ces deux savants chimistes découvrirent aussi dans les produits de la distillation du bois un corps analogue à l'alcool, et formèrent avec lui des éthers correspondants à ceux de l'alcool ordinaire. M. Cahours trouva ensuite (1839) dans les produits de la fermentation vineuse, un nouvel alcool, l'alcool amylique, qui lui donna un éther simple et des éthers composés, correspondants également à ceux de l'alcool ordinaire.

M. Berthelot ensuite opéra la synthèse des corps gras naturels et démontra qu'ils sont les éthers de la glycérine, alcool triatomique, c'est-à-dire possédant trois fois l'atomicité de l'alcool ordinaire, qui peut former trois sortes d'éthers.

Peu de temps après, Wurtz découvrit les alcools diatomiques ou glycols, lesquels forment un trait d'union entre les alcools monoatomiques et les alcools polyatomiques.

Éther chlorhydrique. — Cet éther était déjà connu des alchimistes, qui, au XVIe siècle, l'obtenaient plus ou moins mélangé d'alcool ou de produits chlorés. Cependant vers la fin du XVIIIe siècle, on doutait encore de son existence, et les chimistes qui tentèrent de le préparer, à cette époque, n'obtinrent que des mélanges d'alcool, d'éther ordinaire et d'éther chlorhydrique.

Ce fut Gehlen qui le prépara, le premier, à l'état de pureté, en 1804, au moyen du chlorure d'étain fumant et de l'alcool.

En 1807, Thénard, sans connaître le travail de Gehlen, obtint cet éther dans un état de pureté parfaite, par l'action de l'acide chlorhydrique sur l'alcool; il étudia ses propriétés à l'état liquide et à l'état gazeux.

Éther bromhydrique. — Cet éther a été découvert, en 1827, par Sérullas.

« On introduit, dit-il, dans une petite cornue tubulée 40 parties d'alcool concentré à 38 degrés, une partie de phosphore (je n'ai pas remarqué que dans ce cas un excès de phosphore eût des inconvénients); puis, par la tubulure, on verse par petites portions, sept à huit parties de brome. Chaque fois que le

brome vient en contact du phosphore placé sous l'alcool, il se combine rapidement avec production de chaleur ; de là, de l'acide hydro-bromique et de l'acide phosphoreux. On distille à une douce chaleur, en recevant le produit dans un petit ballon bien refroidi. La liqueur distillée étant étendue d'eau, à l'instant l'éther hydro-bromique s'en sépare et va occuper le fond. Si un peu d'acide était passé, on ajouterait à l'eau de lavage une petite quantité de potasse. »

Ether iodhydrique. — Cet éther a été découvert, en 1814, par Gay-Lussac. « J'ai fait un mélange, dit Gay-Lussac dans son *Mémoire sur l'iode*, de deux parties en volume d'alcool absolu, et d'un d'acide hydriodique coloré ayant 1.700 de densité ; j'ai ensuite distillé le mélange au bain-marie, et j'ai obtenu un liquide alcoolique, parfaitement neutre, incolore et limpide, qui, mêlé avec l'eau, s'est troublé et a laissé précipiter sous la forme de petits globules un liquide d'abord un peu laiteux, mais qui est ensuite devenu transparent ; c'est l'éther hydriodique. Ce qui n'a point passé à la distillation était de l'acide hydriodique très coloré. Ainsi dans cette expérience une portion d'alcool s'est unie à l'acide hydriodique et a formé un éther qui a passé à la distillation avec l'autre portion d'alcool, et il est resté de l'acide hydriodique très coloré, parce qu'il tenait en dissolution toute la quantité d'iode qui le colorait primitivement. Il est probable que c'est l'action de l'iode et de l'eau qui a empêché l'acide de se combiner en totalité avec l'alcool. »

Ether nitrique. — L'éther nitrique a été obtenu pour la première fois par Millon, en 1843, « L'influence que l'acide nitreux mêlé à l'acide nitrique exerce sur le mode d'oxydation des métaux, dit-il, m'a fait soupçonner que la production de l'acide nitreux pouvait également modifier l'oxydation des substances organiques par l'acide nitrique. Je suis arrivé, en effet, à changer complètement l'action de l'acide nitrique sur l'alcool, en prévenant la production de l'acide nitreux. Il suffit pour cela d'ajouter un peu de nitrate d'urée au mélange d'acide et d'alcool ; alors on obtient, à feu nu, une distillation calme et régulière, au lieu du dégagement tumultueux qui avait caractérisé jusqu'ici l'action de l'acide nitrique sur l'alcool ; et les produits nombreux parmi lesquels dominait l'éther nitreux sont remplacés par un seul produit nouveau, l'éther nitrique, qui passe dans le récipient accompagné d'eau et d'alcool. »

Ether nitreux. — L'éther nitreux était peut-être déjà connu de Paracelse ; cependant on s'accorde à reconnaître que ce fut Kunckel qui fit, le premier, mention de cet éther, en 1681, dans une de ses lettres à Voight. Cette découverte était tombé dans l'oubli, lorsque Navier en 1742, la remit en lumière et publia avec Geoffroy un procédé de préparation, qui fut modifiée en 1746 par Sébastiani.

La méthode proposée par Navier est la suivante : On met dans une forte bouteille de verre, plongeant dans l'eau, ou mieux encore entourée de glace, 12 parties d'alcool ; on y ajoute 8 parties d'acide nitrique, qu'on verse par intervalles, et en agitant chaque fois le mélange. On ferme alors la bouteille avec un bouchon de liège, qu'on y assujettit de la manière la plus solide, au moyen d'une peau dont on le recouvre. L'éther se forme peu à peu à la surface du liquide. Au bout de 5 ou 6 jours, lorsqu'on suppose qu'il y a eu production de l'éther,

on perce avec une aiguille le bouchon de liège afin de donner une issue aux gaz. On débouche alors le flacon, et après avoir versé toute la liqueur dans un entonnoir, dont on tient l'extrémité fermée avec le doigt, on laisse écouler avec précaution le liquide de la partie inférieure, en retenant l'éther.

Thénard fit le premier une étude méthodique de cet éther ; Dumas et Boullay l'analysèrent et en fixèrent la formule.

Acide éthylsulfurique (*acide sulfovinique*). Ce fut Dabit qui découvrit, en 1800, l'acide sulfovinique et les sulfovinates (voir *Théorie de l'éthérification*). En traitant les résidus de la préparation de l'éther par le carbonate de chaux ou de baryte, il obtint des sulfates solubles et des sels insolubles dans l'eau et dans l'alcool, dont il isola l'acide.

Sertuerner, en 1818, reprit cette étude et décrivit trois variétés d'acide sulfovinique. L'année suivante, Vogel obtint directement l'acide sulfovinique par l'action de l'acide sulfurique sur l'alcool, sans passer par la préparation de l'éther ; il nia l'existence de plusieurs acides sulfoviniques.

Les sulfovinates de baryte ou de chaux contiennent de l'eau de cristallisation, dont on ne peut les priver sans les décomposer. Hennel, en opérant sur le sulfovinate de potasse, qui cristallise sans eau, détermina, le premier, la formule de l'acide sulfovinique. Sérullas, Liebig et Wöhler confirmèrent ensuite les résultats annoncés par Hennel.

Ether carbonique. — Cet éther a été découvert, en 1836, par Ettling.

Ether borique et éther silicique. — Ces éthers ont été découvert, en 1846, par Ebelmen.

Ether acétique. — Ce fut le comte de Lauraguais qui reconnut, en 1759, qu'on pouvait obtenir un éther par l'action de l'acide acétique sur l'alcool. Il le préparait en distillant et cohobant à plusieurs reprise parties égales d'esprit de vin rectifié et de vinaigre radical retiré par distillation des cristaux de Vénus (acétate de cuivre). En 1790, de la Planche l'obtint au moyen de l'acétate de plomb et d'un mélange d'acide sulfurique et d'alcool.

En 1782, Schéele ne put réussir à former l'éther acétique par le procédé de Lauraguais, très probablement parce qu'il négligea de remettre un nombre de fois suffisant l'alcool dans la cornue pour le distiller de nouveau ; il l'obtint au contraire facilement en ajoutant une petite quantité d'acide sulfurique au mélange. Il en conclut que la présence d'un acide minéral était nécessaire pour la production de l'éther acétique. « Pour me procurer une quantité suffisante d'acide acéteux concentré, dit-il, je le tirai de ce qu'on appelle cristaux de verdet, que je distillai une seconde fois pour le rectifier. Mon projet était de préparer et d'examiner l'éther acéteux découvert par M. le comte de Lauraguais : mais toutes mes tentatives furent inutiles ; il ne me fut pas possible d'en obtenir la moindre partie. Il en fut de même avec le vinaigre retiré de l'acétate de potasse. Il est assez singulier que la plupart des chimistes les plus modernes aient admis cette découverte comme réelle. Je fis part à M. le chevalier Bergman du peu de succès de mes expériences à ce sujet, et il me fit réponse « que M. Poerner était le seul qui ne crût pas à l'éther de M. le comte de Lauraguais, et qu'il assurait positivement qu'on n'en obtenait point par son procédé. » Quoique cela soit

très certain, j'ai néanmoins trouvé le moyen de composer un semblable éther; il ne faut qu'ajouter un peu de quelque acide minéral, et procéder ensuite à la distillation. »

Schultze, apothicaire à Kiel, répéta les expériences de Schéele, et les trouva exactes. Il en fut de même de Gehlen et de Lichtemberg qui obtinrent aussi des expériences de Schéele les résultats qu'il avait annoncés.

Ils assurèrent tous comme lui, qu'on ne pouvait pas faire directement un éther avec l'acide acétique et l'alcool, mais que par la présence de la plus petite quantité de tout autre acide quelconque, l'éther acétique se formait. Fourcroy reprit les expériences de Lauraguais relativement à l'éthérification directe de l'alcool par l'acide acétique, et vérifia leur exactitude « Schéele dit n'avoir pu réussir à préparer l'éther acétique par le vinaigre radical uni à l'alcool, et ne l'avoir obtenu qu'en ajoutant un acide minéral. M. Poerner avait déjà fait la même remarque sur la difficulté d'obtenir l'éther acétique par le procédé du citoyen Lauraguais. Cependant beaucoup de chimistes français ont exécuté ce procédé, et je puis assurer l'avoir répété moi-même avec succès, mais à la vérité je n'ai obtenu qu'une très petite quantité d'éther, en comparaison de celui que forment les acides puissants. » (Fourcroy).

En 1806, Thénard démontra que l'éther acétique peut se former directement par l'action de l'acide acétique sur l'alcool. Dumas et Boullay en établirent ensuite la constitution.

Ether formique. — Cet éther a été découvert, en 1777, par Arvidson d'Upsal; Gehlen et Buchloz étudièrent plus tard ses propriétés.

Dœbereiner le prépara, le premier, à l'état de pureté au moyen du formiate de soude, de l'alcool et de l'acide sulfurique.

Ether benzoïque. — L'éther benzoïque a été découvert, en 1782, par Schéele. « L'acide benzoïque ou sel de benjoin, dit-il, mêlé à l'esprit de vin ne donna point d'éther; mais ayant distillé une partie de cet acide concret avec trois parties d'esprit de vin et demi-partie d'acide muriatique ordinaire, il passa d'abord de l'esprit de vin pur. Ayant aperçu dans la cornue deux liqueurs différentes, je changeai le récipient et je continuai la distillation; après quoi j'obtins de l'éther dont une partie surnageait l'eau; mais la plus grande partie allait au fond. Cet éther avait l'odeur du sel de benjoin. »

Ether oxalique — Cet éther a été découvert par Bergman.

« Pour connaître si l'acide saccharin (acide oxalique) produirait un éther, dit Bergman, j'ai fait dissoudre 2 drachmes de cristaux dans une pareille quantité d'esprit de vin rectifié, dont la pesanteur spécifique était 0,8581, et on a exposé ce mélange à un feu doux dans une petite cornue; quand les stries huileuses ont commencé à paraître, on a changé de récipient, ce qui avait passé dans le premier n'était que de l'esprit de vin très déphlegmé du poids de $^1/_4$ drachme. La liqueur qui a passé avec les stries n'a excédé que de quelques grains le premier produit, elle était acide et a fourni des cristaux par l'évaporation; l'affusion de l'eau de chaux y a occasionné un précipité de chaux sucrée (oxalate de chaux), et il a surnagé une légère couche d'éther qui a pris une couleur bleue en dissolvant les chaux de cuivre et d'or (l'or étant encore allé probable-

ment d'un peu de cuivre). Si c'est un véritable éther, il diffère beaucoup de l'éther ordinaire.... »

L'éther oxalique a été étudié par Thénard. Dumas et Boullay ont fixé sa constitution.

PRODUITS D'OXYDATION DE L'ALCOOL

ACIDE ACÉTIQUE $C^4H^4O^4$

Le vin abandonné à l'air se transforme en vinaigre ; ce fait est connu de la plus haute antiquité. Moïse parle du vinaigre, et dès le temps d'Hippocrate ce liquide était déjà employé comme médicament. Pline le considère comme un excellent condiment, propre aux assaisonnements, à la conservation des fruits et des légumes. « L'altération même du vin, dit Pline, devient un remède : le vinaigre est un excellent réfrigérant, et un résolutif non moins puissant ; aussi versé à terre, il fait effervescence. » Le vinaigre était employé comme antidote de plusieurs poisons, et particulièrement contre la morsure des serpents venimeux.

Mêlé au miel, le vinaigre constituait la boisson ordinaire des soldats romains. Ses propriétés dissolvantes étaient également connues des anciens : Tite-Live rapporte qu'Annibal, lors de son passage à travers les Alpes, l'employa pour humecter certaines roches qu'il faisait briser ensuite avec des coins de fer, et Pline nous apprend que, dans l'exploitation des mines d'or, les Romains brisaient les barrières de silex qu'ils rencontraient en creusant les galeries, au moyen du feu et du vinaigre. Mais, bien que le vinaigre et certaines de ses propriétés fussent parfaitement connus dans l'antiquité, la composition de ce liquide ne fut découverte qu'au XVIIIe siècle.

Le vinaigre n'est que de l'acide acétique impur en dissolution dans l'eau. Les alchimistes le séparèrent des impuretés qui l'accompagnent ; Geber, en effet, dans son traité *De investigatione magisterii*, dit expressément qu'on le purifie et qu'on l'améliore par la distillation.

Basile Valentin, au XVe siècle, obtint de l'acide acétique plus concentré, ou vinaigre radical, par la distillation du verdet.

Stahl indique différents procédés pour préparer l'acide acétique concentré ; en 1697, il soumit l'acide faible à des congélations successives, puis, décantant la partie restée liquide, il la trouva beaucoup plus riche en acide. En 1702, dans son *Specimen Becherianum*, il décrivit un nouveau mode de concentration qui consistait à saturer l'acide par un alcali, à évaporer à sec et à distiller le résidu avec de l'acide sulfurique.

Il remarqua, en 1723, que l'acide sulfurique donne un produit semblable par sa réaction sur le sucre de plomb (acétate de plomb), et que l'acide acétique est inflammable.

En 1759, de Lauraguais trouva que l'acide concentré est susceptible de cristalliser ; à cet état, on lui donna le nom de *vinaigre glacial*.

De Courtenvaux, en 1762, fit des expériences sur la concentration, l'inflammabilité et la congélation de l'acide acétique. Il remarqua qu'en ménageant le feu, il était possible de séparer des produits dont les propriétés étaient très différentes ; de sept portions qu'il obtint ainsi successivement, les premières étaient incolores, il n'y avait entre elles qu'une gradation très sensible d'acidité, elles étaient proportionnellement plus pesantes et exigeaient d'autant plus d'alcali pour leur saturation ; mais la dernière liqueur se trouva colorée en beau vert, elle était moins pesante quoique plus acide ; elle était la seule inflammable. Cette dernière liqueur présenta le phénomène de la cristallisation, surtout après avoir été rectifiée sur un feu doux, rectification qui la débarrassa de sa coloration et augmenta sa concentration ; elle cristallisa dans le récipient sous forme de grandes lames et en aiguilles.

Westendorff, en 1772, substitua l'acétate de soude à l'acétate de potasse dans la préparation de l'acide acétique.

En 1789, Lowitz indiqua un procédé de concentration de l'acide acétique, qui consistait à humecter du charbon de bois en poudre avec l'acide faible, puis à chauffer à 100° ; l'eau passe d'abord, mais en élevant la température, il distille un acide concentré ; par des rectifications réitérées sur le charbon, on finit par obtenir un acide cristallisable par le refroidissement.

La production de l'acide acétique par la distillation du bois et d'autres fibres végétales est fort ancienne, car Glauber, dans son *Furni novi philosophici*, dit que le vinaigre du bois est une substance déjà bien connue de son temps, ne différant pas beaucoup du vinaigre ordinaire, et qu'on rend aussi bonne que lui par la distillation ; pour ces motifs, on la désignait sous le nom *acetum lignorum* (Riban).

Boyle identifia, d'une façon plus explicite, l'acide de bois avec celui du vinaigre. Ayant obtenu, par la distillation du bois, de l'alcool et du vinaigre mélangés ensemble dans le récipient, il les sépara par une nouvelle distillation, à une température ménagée, de façon à ne laisser passer que l'alcool. Mais comme par ce procédé, l'esprit de bois contenait toujours un peu de vinaigre, il traita le liquide par de la chaux : l'acide se combina à la chaux ; par une dernière distillation il obtint de l'esprit de bois seul. « En chauffant fortement, dit Boyle, cette chaux saturée par l'acide, on obtient (par la distillation) un esprit très rouge, d'une odeur très pénétrante, d'une saveur excessivement piquante, et qui diffère entièrement de celle des autres liquides acides. C'est ce que quelques chimistes ont appelé *teinture de corail*. En poussant la distillation du bois aussi loin que possible, on remarque que la liqueur qui passe dans le récipient n'est plus incolore, mais d'un beau jaune, d'une odeur très forte, d'une saveur plus acide que l'esprit de vinaigre, et qu'elle possède toutes les propriétés dissolvantes des acides. Ne sachant trop me rendre compte de son origine, je l'ai nommée *acetum radicatum*. »

Il montra que l'acide ainsi obtenu décomposait les carbonates alcalins avec effervescence, qu'il dissolvait le corail et qu'il se combinait avec le plomb calciné (oxyde) pour former le sucre de Saturne.

Enfin, vers 1800, Fourcroy et Vauquelin montrèrent que l'acide pyroligneux, obtenu par la distillation sèche du bois, du sucre, de la gomme, n'était que de l'acide acétique souillé de matières empyreumatiques.

Jusqu'en 1785, l'acide provenant soit de la distillation de l'acétate de cuivre, soit de la distillation du bois, était désigné sous le nom d'acide acéteux ; seulement celui qui provenait de l'acétate de cuivre était considéré comme plus concentré. Mais à cette époque, Berthollet publia ses expériences sur cet acide, et annonça que le vinaigre radical était plus oxygéné que l'acide acéteux ordinaire, qu'il en différait par sa saveur, son odeur, ses affinités pour d'autres corps, et les composés qu'il forme avec eux. Ayant observé que, dans la préparation de cet acide par la distillation de l'acétate de cuivre, la poudre qui reste dans la cornue consiste principalement en cuivre métallique, il supposa que l'acide acétique avait donné du phlogistique au cuivre, et en avait reçu de l'oxygène. Mais lorsque la théorie du phlogistique fut battue en brèches, l'explication de Berthollet reçut quelques modifications. On conclut alors que, pendant la distillation, l'acide enlevait à l'oxyde de cuivre son oxygène, qu'il s'y combinait, et que, par conséquent, le vinaigre radical était l'acide acéteux combiné avec une dose additionnelle d'oxygène. C'est pour cette raison qu'on lui donna le nom d'*acide acétique*.

L'opinion de Berthollet fut généralement adoptée par les chimistes. Cependant Adet, en rendant compte, en 1798, du travail qu'il avait entrepris sur l'acide acétique, observa que le produit de la distillation de l'acétate de cuivre n'est pas seulement de l'acide acétique et de l'eau, mais que cette opération fournit aussi de l'acide carbonique et de l'hydrogène carboné, et que le résidu qui reste dans la cornue consiste en cuivre et en charbon. Il trouva, en outre, que l'acide acéteux distillé avec un corps oxydant, comme le peroxyde de manganèse, ne lui prend pas d'oxygène, et que l'action des acides acéteux et acétique sur les métaux est exactement la même. Il conclut de ses expériences que l'acide acéteux et l'acide acétique ne diffèrent l'un de l'autre que par leur degré de concentration.

Les conclusions d'Adet parurent hasardées, et on regarda son opinion comme trop précipitamment émise, parce qu'il n'avait ni répété ni refuté les expériences de Berthollet, et qu'il ne rendait pas compte de la différence d'odeur et de saveur de ces deux acides. Chaptal combattit les conclusions d'Adet et essaya de démontrer que ces deux acides, même ramenés au même degré de concentration, possèdent des propriétés différentes. Il soumit l'un et l'autre de ces acides à la distillation en présence de l'acide sulfurique, et crut pouvoir en conclure, d'après la quantité de charbon qui resta dans la cornue après l'opération, que l'acide acéteux contenait moins de carbone que l'acide acétique.

En 1800, Dabit publia une nouvelle série d'expériences dont les résultats parurent lui prouver que l'acide acétique contenait plus d'oxygène que l'acide acéteux. Par la distillation d'un mélange d'acétate de potasse et d'acide sulfurique, il obtenait de l'acide acétique ; au contraire, en substituant à l'acide sulfurique de l'acide chlorhydrique, il avait comme produit de l'acide acéteux. Mais en ajoutant à ce dernier mélange une petite quantité de bioxyde de manganèse, il

recueillait de l'acide acétique. Dans aucun cas, il ne remarqua un dégagement d'acide carbonique.

Ce fut Darracq qui leva tous les doutes à ce sujet ; après avoir répété les expériences d'Adet, qu'il trouva parfaitement exactes, il en fit de nouvelles, imaginées par lui précisément pour mettre hors de doute le point en litige, et toutes lui prouvèrent que les acides acéteux et acétique renferment exactement la même proportion d'oxygène. Il essaya ensuite de vérifier l'opinion de Chaptal, relativement à la quantité de carbone contenue dans chacun de ces acides. Il constata, qu'après avoir combiné avec la potasse ou la soude, des quantités égales d'acide acéteux et d'acide acétique, si on distille après dessiccation les sels qui en résultent, on obtient exactement la même quantité de charbon et la même quantité d'autres produits. En outre, les deux acides, ramenés au même degré de concentration, donnent des sels identiques lorsqu'on les combine avec les bases alcalines et terreuses. Enfin, l'acide acéteux devient, par degrés, acide acétique lorsqu'on le distille, à plusieurs reprises, sur du chlorure de calcium ; et, dans ce cas, il ne se dégage aucun gaz. Par conséquent, il y a identité parfaite entre les deux acides ; les différences que l'on remarque dans leurs propriétés ne sont dues qu'à des degrés d'hydratation différents.

Proust, qui ne connaissait pas les mémoires de Darracq, obtint des résultats semblables dans ses expériences sur l'acide acétique.

L'acide acéteux et l'acide acétique sont donc identiques ; la dénomination d'acide acéteux disparut, par conséquent, de la nomenclature, conformément aux règles indiquées par celle-ci en présence d'un acide unique.

Lavoisier avait annoncé déjà depuis longtemps (vers 1784) que l'acide acétitique était formé de carbone, d'hydrogène et d'oxygène et qu'il résultait de l'oxydation de l'alcool contenu dans le vin. « La fermentation acéteuse, dit-il dans son *Traité élémentaire de chimie*, n'est autre chose que l'acidification du vin qui se fait à l'air libre par l'absorption de l'oxygène. L'acide qui en résulte est l'acide acéteux, vulgairement appelé vinaigre : il est composé d'une proportion qui n'a point encore été déterminée, d'hydrogène et de carbone combinés ensemble, et portés à l'état d'acide par l'oxygène. Le vinaigre étant un acide, l'analogie conduisait seule à conclure qu'il contenait de l'oxygène ; mais cette vérité est prouvée de plus par des expériences directes. Premièrement le vin ne peut se convertir en vinaigre qu'autant qu'il a le contact de l'air, et qu'autant que cet air contient du gaz oxygène. Secondement cette opération est accompagnée d'une diminution du volume de l'air dans lequel elle se fait, et cette diminution de volume est occasionnée par l'absorption du gaz oxygène. Troisièmement on peut transformer le vin en vinaigre en l'oxygénant par quelqu'autre moyen que ce soit. »

Huggins fit les premières tentatives pour déterminer la composition pondérale de l'acide acétique, sans arriver à un résultat satisfaisant. Gay-Lussac et Thénard, en brûlant l'acétate de baryte par le chlorate de potasse, convertirent ce sel en eau, acide carbonique et baryte, et donnèrent approximativement la composition de cet acide. Mais ce fut Berzélius qui, en 1814, établit d'une façon rigoureuse la composition centésimale et le poids moléculaire de l'acide acétique.

De Saussure, vers la même époque, ayant déterminé la composition de l'alcool, il fut possible d'expliquer la transformation de celui-ci en acide acétique. Döbereiner prouva ensuite que, dans l'acétification il ne se produit que de l'acide acétique et de l'eau, et détermina la quantité d'oxygène nécessaire à la réaction.

Fabrication du vinaigre. — Le vin, la bière, etc., s'aigrissant assez rapidement à l'air, il a suffit pendant longtemps, pour préparer le vinaigre, d'abandonner ces liquides dans un endroit quelconque. Jusqu'au moment où M. Pasteur fit connaître une méthode rationnelle de préparation, tous les perfectionnements apportés au procédé primitif avaient surtout pour but d'abréger l'opération. « Boerhaave décrit, dans ses *Eléments de chimie*, dit Macquer, un travail qui paraît très bien entendu pour faire le vinaigre. Cette méthode consiste à mettre le vin, à moitié gâté et tournant déjà, dans deux cuves placées verticalement sur un de leurs fonds, et ouvertes supérieurement. A un pied au-dessus du fond de ces cuves, est établie une espèce de claie sur laquelle on met un lit de branches de vignes vertes, et par dessus des rafles de raisin jusqu'au haut de la cuve ; on distribue le vin dans ces deux cuves, de manière que l'une en est totalement remplie, et que l'autre ne l'est qu'à moitié. Vers le second ou troisième jour, la fermentation commence dans la cuve demi-pleine : on la laisse aller pendant 24 heures, après quoi on remplit cette cuve avec de la liqueur de la cuve pleine ; et on répète ce changement toutes les 24 heures, jusqu'à ce que la fermentation soit achevée, ce que l'on reconnaît à la cessation du mouvement dans la cuve demi-pleine ; car c'est dans cette dernière que se fait principalement la fermentation. Comme le défaut d'air la fait cesser presque totalement dans la cuve pleine, on interrompt, par cette manœuvre, la fermentation qui ne se fait à proprement parler, que de deux jours l'un, et on l'empêche de s'emporter trop loin, quoiqu'on la mène d'ailleurs avec l'activité qui lui est favorable. La fermentation du vinaigre, conduite de cette manière, dure environ quinze jours en France, pendant l'été ; mais lorsque la chaleur est très grande, comme au 25° degré du thermomètre de M. de Réaumur, et au-delà, on fait de douze en douze heures, le changement d'une cuve à l'autre, dont nous avons parlé. On trouve dans le Dictionnaire portatif des arts et métiers, une autre méthode des vinaigriers de Paris, par laquelle ils font un assez bon vinaigre tiré de la lie des vins. Cette méthode consiste à exprimer d'abord, par le moyen de la presse, tout le vin qui peut être contenu dans les lies ; ils mettent ensuite ce vin dans de grands tonneaux d'environ un muid et demi, dont ils laissent le bondon ouvert ; ils placent ces tonneaux dans un endroit chaud et laissent faire la fermentation, en ayant attention de la ralentir de temps en temps par une nouvelle addition de vin quand elle va trop vite. Ce procédé se rapporte assez, comme on le voit, au précédent.

« Les phénomènes qui accompagnent la fermentation acéteuse sont assez semblables à ceux de la fermentation spiritueuse ; il y a dans l'une et dans l'autre un mouvement intestin, un gonflement, un frémissement et bouillonnement. On remarque cependant des différences essentielles entre ces deux fermentations ; car, sans compter le produit qui est totalement différent, on a observé que la chaleur de la fermentation acide est beaucoup plus forte que celle de la spiritueuse, cette dernière étant à peine sensible : en second lieu, il est à croire que

la vapeur qui s'exhale du vinaigre en fermentation n'est pas meurtrière comme celle du vin, du moins aucune observation n'atteste qu'elle ait eu d'aussi mauvais effets; au contraire, il paraît constant que la fermentation acéteuse absorbe plutôt de l'air, que de laisser échapper quelque gaz dangereux.... »

Nous avons vu précédemment que Lavoisier expliqua la transformation de l'alcool en vinaigre par une oxygénation. Döbereiner démontra plus tard que la vapeur d'alcool mélangé à l'oxygène de l'air s'acidifie en se transformant en acide acétique, surtout en présence d'un corps poreux (noir de platine, charbon, copeaux de bois, etc.). C'est sur cette idée qu'est fondé le procédé d'acétification rapide proposé, en 1823, par Schülzenbach et encore suivi en Allemagne. Döbereiner croyait avoir établi ainsi la véritable théorie du phénomène.

La formation du vinaigre, comme l'a démontré M. Pasteur, est toujours précédée, sans aucune exception, du développement à la surface du vin, d'une petite plante, le *mycoderma aceti*, connue vulgairement sous le nom de *fleur* ou *mère* du vinaigre. « Toutes les fois, dit cet éminent chimiste, que du vin se transforme en vinaigre, c'est par l'action d'un voile de *mycoderma aceti* développé à sa surface. Il n'existe pas, selon moi, dans un pays quelconque, une goutte de vin aigri spontanément, au contact de l'air, sans que le *mycoderma aceti* n'ait été présent, au préalable. Ce petit végétal microscopique a la faculté de condenser l'oxygène de l'air à la manière du noir de platine ou des globules du sang, et de porter cet oxygène sur les matières sous-jacentes ». C'est donc ce petit champignon, d'un millième de millimètre environ, qui forme une pellicule mince dans les vases où prend naissance le vinaigre ; il jouit de la singulière propriété d'absorber et de condenser des quantités considérables d'oxygène et de fixer ensuite ce gaz sur l'alcool, ce qui transforme cette substance en acide acétique.

Dans le midi de la France, en Espagne et en Italie, on prépare le vinaigre au moyen de la couche superficielle du marc de raisin, qu'on recueille dans les cuves de fermentation. Il suffit de presser le marc pour en obtenir le vinaigre, qui s'est formé par l'oxydation de l'alcool fourni par le vin, sous l'influence d'une chaleur modérée et d'une surface très étendue offerte à l'action de l'air.

A Orléans, pour préparer le vinaigre, on place dans un cellier, dont la température peut être maintenue entre 25 et 30° au moyen de poêles, des futailles ordinaires à vin, contenant 230 litres environ, disposées horizontalement sur trois étages de manière à économiser la place. Leur fond supérieur est percé de deux ouvertures : l'une destinée à l'introduction du liquide, et l'autre au dégagement de l'air. On remplit ces tonneaux jusqu'au tiers de leur capacité de vinaigre bouillant, auquel on ajoute 10 litres de vin parfaitement clair, et que l'on a filtré au préalable, si on a jugé cette opération nécessaire, sur des copeaux de hêtre bien tassés. On laisse reposer pendant huit jours, puis on ajoute 10 autres litres de vin, on laisse reposer de nouveau et on fait deux nouvelles additions de 10 litres chacune, au bout du même laps de temps. Huit jours après la dernière addition, tout le vin est transformé en vinaigre ; on soutire alors 40 litres, et on recommence les additions de vin aux mêmes intervalles de temps. Les vins trop jeunes, ceux qui ont moins d'un an, s'acidifient lentement; les vins trop riches en alcool sont d'un travail difficile, aussi a-t-on soin de les étendre de façon à ce qu'il ne ren-

ferment pas plus de 10 p. 100 d'alcool en volume ; le vin blanc s'acidifie plus facilement que le vin rouge.

Cette fabrication, qui a l'inconvénient d'être continue, quel que soit le prix ou la qualité du vin, donne cependant le meilleur vinaigre, parce que, suivant M. Pasteur, n'étant pas exposé à une évaporation incessante, il peut conserver les principes volatils du vin, tandis que ceux-ci se dissipent dans les autres procédés de fabrication.

Cette méthode est fort longue, mais M. Pasteur l'a rendue plus rapide en opérant ainsi qu'il suit :

On prend des cuves en bois peu profondes, munies d'un couvercle et percées à leur extrémités de petites ouvertures permettant la circulation de l'air, c'est-à-dire de l'oxygène nécessaire à l'acétification. Dans chacune de ces cuves, on met une certaine quantité de vinaigre, puis le vin à acétifier ; on sème alors à la surface du liquide, à l'aide d'une baguette verre, le *mycoderma*, qu'on prend dans une cuve en cours d'acétification. Celui-ci s'étend bientôt et forme un voile qui recouvre le liquide entièrement, et, au bout de quelques jours, tout l'alcool du vin est changé en acide acétique.

Après chaque opération, on nettoie la cuve et on verse de nouveau liquide à l'aide de tubes en gutta-percha fixés sur le fond de la cuve et percés latéralement de petits trous, de façon à éviter la rupture du voile mycodermique. Ce procédé est trois ou quatre fois plus rapide que la méthode ordinaire ; en outre, il évite la production des *anguillules* du vinaigre, qui a souvent lieu dans cette méthode et qui est cause quelquefois de l'arrêt de l'acétification, parce qu'il permet, étant intermittent, de laver les cuves après chaque opération. M. Pasteur a observé que, lorsque ces anguillules se produisent, elles envahissent toutes les couches supérieures du liquide, absorbent l'oxygène et n'en laissent pas au mycoderme, dont les germes éprouvent, par conséquent, les plus grandes difficultés à se développer.

CHLORURE D'ACÉTYLE $C^4H^3ClO^2$

Le chlorure d'acétyle a été découvert par Gerhardt, en 1852.

« On doit à M. Cahours, dit Gerhardt dans ses *Recherches sur les acides organiques anhydres*, un excellent procédé pour préparer les chlorures de plusieurs acides organiques : il consiste à traiter ceux-ci par le perchlorure de phosphore, et à séparer par la distillation les chlorures en question de l'oxychlorure de phosphore produit en même temps. Cette méthode, toutefois, n'est applicable que dans le cas où le chlorure cherché présente un point d'ébullition de beaucoup supérieur au point d'ébullition de l'oxychlorure de phosphore : elle est fort avantageuse pour les acides benzoïque, cuminique, cinnamique, etc., dont les chlorures n'entrent en ébullition que vers 200° et même au-dessus, température assez élevée pour qu'on puisse toujours purifier le produit de l'oxychlorure

de phosphore, qui bout à 110°. Mais lorsqu'il s'agit de chlorures plus volatils, il est presque impossible de les avoir, par ce procédé, exempts d'oxychlorure de phosphore.

« D'ailleurs, l'action que le perchlorure de phosphore exerce sur les acides organiques, n'est pas simplement une double décomposition : elle se compose à la vérité de deux actions successives, ainsi que l'atteste le dégagement simultané du gaz chlorhydrique.

« Voici, en effet, comment on peut formuler la décomposition de l'acide benzoïque :

$$C^7H^6O^2 + PCl^5 = C^7H^6OCl^2 + POCl^3$$

$$C^7H^6OCl^2 = HCl + C^7H^5OCl$$

chlorure de benzoïle.

« Il semble d'abord se former un chlorhydrate de chlorure, lequel se dédouble presque aussitôt en acide chlorhydrique et en chlorure.

« Par une série de considérations que j'exposerai ailleurs, j'ai été conduit à penser que l'oxychlorure de phosphore, et non le perchlorure, est à l'acide phosphorique ce que le chlorure de benzoïle est à l'acide benzoïque ; que, par conséquent, l'oxychlorure de phosphore est le véritable *chlorure de phosphoryle*, et qu'il doit faire la double décomposition avec les sels des acides organiques, de manière à donner les chlorures correspondants. C'est, en effet, ce qui a lieu, ainsi que le démontre l'expérience.....

« On prépare aisément le chlorure acétique, en introduisant dans une cornue tubulée de l'acétate de potasse fondu, et en y faisant arriver de l'oxychlorure de phosphore ; la réaction est très vive, et le mélange s'échauffe assez pour qu'on n'ait pas besoin de chaleur extérieure. On fait bien de refroidir le récipient où l'on recueille le produit de la distillation ; il convient aussi de ne faire arriver l'oxychlorure que goutte à goutte, à l'aide d'un tube effilé fixé dans le bouchon que porte la tubulure de la cornue. Une ou deux rectifications sur de l'acétate de potasse légèrement chauffé à l'aide d'un ou deux petits charbons, suffisent pour débarrasser le produit de l'oxychlorure de phosphore qu'il aurait entraîner ; finalement on rectifie le produit en y maintenant un thermomètre, et l'on recueille le liquide qui passe à 55°. »

ACÉTAMIDE $C^4H^3O^2.AzH^2$

L'acétamide a été découverte, en 1847, par Dumas, Leblanc et Malaguti, en chauffant en vase clos à 130° de l'ammoniaque aqueuse avec de l'éther acétique. Après avoir chassé par la distillation l'excès d'ammoniaque, l'eau et l'alcool, ils recueillirent l'acétamide, qui passa au-dessus de 200° sous forme d'une huile incolore et qui se concréta par le refroidissement.

ALDÉHYDE $C^4H^4O^2$

L'aldéhyde a été obtenu à l'état impur par Döbereiner, en 1821.

Liebig, en 1835, étudia et analysa ce composé qui dérive de l'alcool par soustraction d'hydrogène. « Il résultait, dit Liebig, de mes recherches sur l'éther oxygéné de Döbereiner, que le liquide obtenu par la distillation de l'alcool avec du manganèse et de l'acide sulfurique, renferme un corps volatil, remarquable par son odeur suffocante et par un produit brun résineux qu'il fournit lorsqu'on le traite par la potasse. J'avais tout lieu de croire que la même substance serait produite par l'action de l'acide nitrique et du chlore sur l'alcool ; mais ce n'est que depuis peu, qu'éclairé par une observation de Döbereiner, que je suis parvenu à l'isoler. » Liebig donna à ce nouveau corps le nom d'aldéhyde, mot provenant de *alcool dehydrogenatus*.

ACÉTONE $C^6H^6O^2$

L'acétone a été remarqué, en 1754, par Courtenvaux. Derosne le considéra comme un éther, et lui donna le nom d'éther pyro-acétique. Il fut distingué de ce groupe de corps par Chenevix, en 1809. « Dans un travail de M. le marquis de Courtenvaux, dit ce dernier, fait dans l'année 1754, il est dit que la première portion qui passe dans la distillation de l'acétate de cuivre, n'est point inflammable ; et que malgré qu'elle soit plus pesante que les dernières, elle est réellement moins acide. Ceci est parfaitement d'accord avec mes résultats. Il est dit, en outre, dans le même ouvrage, et d'autres chimistes l'ont remarqué, que la dernière partie s'enflamme facilement. L'odeur des dernières portions est plus piquante que celle des premières. Toutes ces apparences dépendent d'une liqueur spiritueuse, très légère, très inflammable et très piquante qui se forme à la fin de la distillation de l'acétate de cuivre. MM. Derosne lui ont donné le nom d'éther pyro-acétique. Il me semble que c'est trop le définir que de le nommer éther, et je l'ai appelé plus généralement esprit pyro-acétique. »

Dumas a fixé la composition de l'acétone ; mais sa fonction aldéhydique n'est bien connue que depuis les travaux de M. Chancel et ceux de M. Friedel.

ALDOL. $C^8H^8O^4$

Ce corps a été découvert par Wurtz ; il lui donna ce nom, parce qu'il présente à la fois les propriétés d'un aldéhyde et d'un alcool.

RADICAUX MÉTALLIQUES COMPOSÉS

Il existe un grand nombre de composés artificiels renfermant des métaux associés au carbone et à l'hydrogène ; on leur a donné le nom de *radicaux métalliques composés* ou de *radicaux organo-métalliques*. On les a désigné ainsi parce que beaucoup d'entre eux jouent dans leurs réactions un rôle analogue à celui des métaux simples qui entrent dans leur constitution. Tel est par exemple, le stannéthyle C^4H^5Sn, corps comparable à l'étain. Il forme, en effet, un oxyde salifiable, un sulfure, un chlorure, etc. tous dérivés assimilables aux composés formés par l'étain, aussi bien par leurs formules que par leurs propriétés (Berthelot).

Sn^2 $(C^4H^5Sn)^2$
Sn^2O^2 $(C^4H^5Sn)^2O^2$ $(C^4H^5Sn)^4O^3$, S^2O^6
Sn^2S^2 $(C^4H^5Sn)^2S^2$
Sn^2Cl^2 $(C^4H^5Sn)^2Cl^2$

Mais les métaux ne sont pas seuls susceptibles de donner des composés complexes jouant le rôle de corps simple : l'arsenic, le phosphore, le silicium fournissent des composés analogues.

« Ce n'est pas sans difficulté, dit M. Chastaing, qu'on est arrivé à se faire une idée exacte de ce que sont ces radicaux : leur instabilité, la variété des combinaisons étaient autant d'obstacles qui déroutaient ceux qui les premiers étudièrent cette délicate et intéressante question.

« Cependant, on possédait déjà un fait important : Gay-Lussac avait découvert le cyanogène. Cette découverte, qui à elle seule suffirait à immortaliser Gay-Lussac, et qui permet de dire qu'il fut à la chimie organique ce que Lavoisier fut à la chimie minérale ; cette découverte qui permet d'affirmer que la chimie, considérée dans ses origines, est en entier une science française, avait préparé les esprits : on pouvait s'attendre à retrouver des corps complexes qui, comme le cyanogène, joueraient le rôle de corps simples.

« Cette découverte du cyanogène conduisit donc à supposer dans les différents composés organiques l'existence du méthyle, de l'éthyle, du benzoyle, etc. Mais de tels corps n'ont point d'existence réelle : il est commode d'employer ces expressions tout en n'oubliant point que les composés qu'elles représentent n'existent pas ».

Le premier radical métallique composé fut obtenu, en 1760, par Cadet en distillant un mélange d'acide arsénieux et d'acétate de potasse ; mais le liquide ainsi obtenu n'était qu'un mélange. « Cadet, dit Thénard, trouva cette liqueur, il y a près d'un demi-siècle, en s'occupant de recherches sur l'arsenic. Il la désigna d'abord par sa propriété de fumer ; mais bientôt à cette découverte on attacha le nom de son auteur, comme à toutes celles qui se faisaient à cette époque. Toute vicieuse que soit cette dénomination, qui ne donne qu'une idée fort inexacte du composé qu'elle représente, elle fut néanmoins admise par les créateurs de la

nomenclature méthodique. Ils ne purent la rectifier, puisqu'alors on ne connaissait point la nature intime de cette substance ; et aujourd'hui même encore nous sommes si peu avancés à cet égard, qu'on ne saurait véritablement lui assigner de nom fondé sur ses principes constituants. »

En 1842, Bunsen montra que ce liquide est un mélange de cadodyle et d'oxyde de cadodyle ; il isola, à la même époque, le cadodyle ; c'est donc ce chimiste qui obtint véritablement le premier radical métallique composé. Il montra que ce composé était capable de s'unir directement au chlore, au brome, à l'oxygène, etc.

« Ce travail, dit Bunsen dans ses *Recherches sur la série du cadodyle*, a pour objet de tracer l'histoire des nombreux composés qui dérivent de la composition de l'alcarsine (oxyde de cadodyle) ; ces produits, remarquables par la singularité de leur constitution, nous offrent les termes d'une série aussi nouvelle qu'étendue et qui paraîtra peut-être digne d'intérêt pour la connaissance de lois qui régissent les combinaisons dans la chimie organique.

« Les rapports simples qui existent entre ces différents termes apparaissent comme l'expression pure et simple des faits d'observation ; ces résultats nous conduisent à établir entre ces composés et les éléments inorganiques une analogie tellement frappante, que tout point de vue étranger à cette assimilation semblera devoir être exclu. Un coup d'œil d'œil jeté sur cette classe de matières nous fait reconnaître dans tous les produits, comme partie intégrante, un terme invariable dont la composition est représentée par la formule :

$$C^4H^{12}As^2 = Kd.$$

« Les éléments qui constituent ce terme, unis par une affinité spéciale, refusent de se dissocier dans la plupart des réactions qui caractérisent la nouvelle série de composés ; ils forment par leur union l'une de ces unités d'ordre supérieur que nous nommons radicaux organiques : semblables aux chiffres de notre système de numération, ils occupent leur rang dans les combinaisons des éléments chimiques sans cesser d'obéir à la loi d'unité qui a précédé à leur agrégation. Les affinités puissantes dont ce radical se montre doué, la facilité avec laquelle il se transporte de toutes pièces dans les combinaisons, les rapports multiples qui président à son union avec les métalloïdes, le rôle électro-chimique de ses composés ; tout nous offre ici, entre les lois de la chimie organique et celle de la chimie minérale, un accord qui ne saurait être sans influence sur les vues générales d'une science qui ne soutient ses arguments que par les armes de l'analogie ».

Bunsen considéra les différents composés cadodyliques comme le résultat de la combinaison du corps Kd fonctionnant comme corps simple. On avait ainsi :

Cadodyle libre	Kd
Oxyde de cadodyle	KdO
Bioxyde —	KdO^2
Chlorure —	$KdCl$
Acide cadodylique	$KdHO^4$
Cadodylates	$KdMO^4$
etc.	

Frankland, en 1849, indiqua une méthode générale pour produire les composés organo-métalliques ; ce procédé consiste à faire réagir certains métaux sur les éthers iodhydriques, sous l'influence de la chaleur et de la lumière solaire. Il obtint le stannéthyle et ses composés, le zincométhyle, le zinkéthyle, le zincamyle, le mercurométhyle et l'iodure de mercurométhyle, le stibéthine. Il écarta l'hypothèse que Kolbe avait énoncée relativement à la constitution du cadodyle, et que l'on pourrait évidemment appliquer à tous les radicaux renfermant des métaux.

Cette hypothèse consistait à envisager ces radicaux comme des combinaisons conjuguées de radicaux alcooliques avec des métaux.

Elle serait représentée par les formules suivantes :

Cadodyle	$(C^2H^3)^2\ As$
Oxyde de cadodyle	$(C^2H^3)^2\ AsO$
Acide cadodylique	$(C^2H^3)^2\ AsO^3$
Stannméthyle	$(C^2H^3)\ Sn$
Stannéthyle	$(C^4H^5)\ Sn$
Zincométhyle	$(C^2H^3)\ Zn$
Stibéthine (stybéthyle)	$(C^4H^5)^3\ Sb$
etc.	

Frankland préféra rattacher les combinaisons dont il s'agit à certains types inorganiques, dont ils dériveraient par substitution. Il nous suffira, pour faire comprendre sa pensée, de transcrire le tableau qu'il donne dans son Mémoire :

Types inorganiques.	Dérivés organiques renfermant des métaux	
$As \mid S\ S$	$As \mid C^2H^3\ C^2H^3$	Cadodyle.
$As \{ O\ O\ O$	$As \{ C^2H^3\ C^2H^3\ O$	Oxyde de cadodyle.
$As \{ O\ O\ O\ O\ O$	$As \{ C^2H^3\ C^2H^3\ O\ O\ O$	Acide cadodylique.
$Zn\ O$	$Zn\ (C^2H^3)$	Zincométhyle.
$Zx \{ O\ O^x$	$Zn \mid C^2H^3\ O^x$	Oxyde de zincométhyle.
$Sb \{ O\ O\ O$	$Sb \{ C^4H^5\ C^4H^5\ C^4H^5$	Stibéthine.
$Sb \{ O\ O\ O\ O\ O$	$Sb \{ C^4H^5\ C^4H^5\ C^4H^5\ O\ O$	Oxyde de stibéthine.

$Sb\begin{cases}O\\O\\O\\O\\O\end{cases}$		$Sb\begin{cases}C^4H^5\\C^4H^5\\C^4H^5\\C^4H^5\\O\end{cases}$	Oxyde de stibéthylium.
Sn	O	Sn	(C^4H^5) stannéthyle.
$Sn\begin{cases}O\\O\end{cases}$		$Sn\begin{cases}C^4H^5\\O\end{cases}$	Oxyde de stannéthyle.
$Hg\begin{cases}I\\I\end{cases}$		$Hg\begin{cases}C^2H^3\\I\end{cases}$	iodure de mercurométhyle

En 1858, M. Baeyer, par ses recherches sur les dérivés du cadodyle, donna un caractère plus précis à la théorie des radicaux. Il réussit, en effet, à transformer le cadodyle en éther méthylchlorhydrique et à séparer en même temps l'arsenic à l'état de chlorure. Pour arriver à ce résultat, il faut d'abord préparer du chlorure de cadodyle, puis transformer celui-ci en éther méthylchlorhydrique et chlorure d'arsenmonométhyle, susceptible de fixer du chlore pour donner du tétrachlorure d'arsenmonométhyle, ce dernier corps étant lui-même transformé finalement en chlolure d'arsenic et éther méthylchlorhydrique, on a :

$$(C^2H^3)^2AsCl^3 = C^2H^3Cl + (C^2H^3)AsCl^2$$
$$(C^2H^3)\,AsCl^2 + Cl^2 = (C^2H^3)AsCl^4$$
$$(C^2H^3)\,AsCl^4 = C^2H^3Cl + AsCl^5.$$

« La cadodyle, dit M. Chastaing, peut donc absorber des quantités croissantes de chlore, jusqu'à ce qu'on soit parvenu finalement au terme $As\,(C^2H^3)^2Cl^3$.

« Le brome et l'iode, d'après les expériences de M. Cahours, donnent les mêmes résultats. Mais le groupement saturé, groupement limite, présente une grande instabilité et tend à se scinder sous l'influence de la chaleur pour revenir au groupement plus fixe AsX^3.

« Ainsi $As(C^2H^3)^2Cl^3$ devient, sous l'influence de la chaleur :

$$C^2H^3Cl + As(C^2H^3)Cl^2.$$

Cette tendance vers le terme stable AsX^3 est révélé encore par l'action de l'iode sur le cadodyle : cinq équivalents d'iode agissant sur le cadodyle, avec l'aide de la chaleur, en éliminent tout le méthyle à l'état d'éther méthyliodhydrique, en même temps que se forme de l'iodure d'arsenic, composé de la forme AsX^3 ;

$$As(C^2H^3)^2 + 5I = 2(C^2H^3I) + AsI^3$$
$$\text{ou plutôt } [As(C^2H^3)^2]^2 + 5I^2 = 4(C^2H^3I) + 2AsI^3.$$

« Quant à la fixation de différents radicaux alcooliques sur un même équivalent d'arsenic, ce que l'on sait aujourd'hui des bases ammoniacales ou amines permet d'en prévoir la possibilité.

« Les premiers travaux entrepris sur les phosphines datent de 1846 ; ils ont été faits par le baron Paul Thénard. C'est en traitant le phosphure de calcium, chauffé entre 180 et 300°, par un grand excès de chlorure de méthylène, qu'il obtint divers composés phosphorés de la série méthylique. Il considéra les produits obtenus comme des combinaisons de méthylène avec les divers phos-

phures d'hydrogène, solide, liquide ou gazeux, et rapprocha ces composés de ceux déjà connus de l'arsenic; en outre, il invoqua la possibilité de combinaisons azotées semblables.

« Ces études, pendant près de dix ans, restèrent sans écho en France, ce qui s'explique, car les travaux de M. Wurtz sur les ammoniaques composées n'avaient pas encore paru.

« Ce furent MM. Cahours et Hofmann qui, dans un mémorable rapport présenté à l'Académie des sciences en 1857, enrichirent l'étude des phosphines de faits très importants. Ils utilisèrent pour leur préparation non plus les phosphures alcalins, mais un radical organo-métallique, par exemple le zinc-méthyle, qui, traité par le trichlorure de phosphore, donne une phosphine méthylique tertiaire $(C^2H^3)^3P$ et un phosphonium quaternaire.

« C'est en 1871 seulement que Hofmann donna le mode de préparation des phosphines primaires et secondaires. Il fit réagir un éther iodhydrique sur l'iodure de phosphonium en présence d'oxyde de zinc. Il se forme une phosphine primaire et une phosphine secondaire :

$$2(PH^3,HI) + 2RI + Zn^2O^2 = 2[RH^2P,HI] + Zn^2I^2 + H^2O^2$$
$$PH^3,HI + 2RI + Zn^2O^2 = R^2HP,HI + Zn^2I^2 + H^2O^2.$$

On dédouble ces sels par l'eau :

$$RH^2P,HI + Aq = RH^2P + HI,Aq$$
$$R^2HP,HI + Aq = R^2HP + HI,Aq.$$

« Ce procédé général dans la série grasse a donné, dans la série aromatique, de la mono et de la dibenzylphosphine en traitant le toluène chloré par l'iodure de phosphonium et l'oxyde de zinc.

« M. Michaëlis obtint les phosphines correspondant aux phénols, phosphines dont l'étude n'est pas encore complète. Le corps qui sert à préparer la monophénylphosphine est le chlorure de phosphényle.

« Mais c'est principalement M. Cahours qui, en 1860, dans une étude d'ensemble des dérivés organo-métalliques de l'étain, généralisa les faits observés précédemment et montra que les propriétés des radicaux métalliques composés résultent de la saturation successive du métal par des radicaux alcooliques ou autres.

« Nous avons plus haut déjà présenté un certain nombre de considérations sur ce sujet. Elles demandent un complément.

« Il a été dit que l'arsenic donne des composés organo-métalliques qui, saturés, répondent à la formule générale AsX^5.

« De l'arsenic nous devons rapprocher l'azote, qui donne avec l'oxygène une série de composés, et avec l'hydrogène forme l'ammoniaque. Mais par combinaison de l'ammoniaque avec C^4H^4, C^6H^6, etc..., ou si l'on veut par la substitution du méthyle, de l'éthyle, de l'amyle, du phényle, etc., à l'hydrogène du gaz ammoniac, on obtient des produits qui présentent avec lui le parallélisme le plus complet, et dont les caractères chimiques se confondent avec ceux de l'ammoniaque.

« L'existence de l'acide azotique indique que le terme AzH^3 ne doit pas être un produit répondant au maximum de combinaisons possibles. En effet, l'existence de composés en AzX^5 formés par l'union de l'azote avec les carbures et un autre élément nous conduit à ce terme qui représente le produit saturé, l'hydrogène d'un sel de la formule AzH^4Cl, AzH^4Br, AzH^4I, étant remplacé par 4 radicaux méthyle, éthyle, etc.

« Les composés en AsX^3 fonctionnent donc comme radicaux, parce qu'ils sont des composés incomplets.

« De même, si l'on considère les dérivés de l'antimoine, on constate que la substitution d'un radical alcoolique à l'hydrogène de l'hydrure d'antimoine donne non seulement un terme de formule M^3Sb, analogue à SbH^3, mais que la limite de saturation n'étant point atteinte, on obtient aussi M^5Sb. On aura donc des sels de tétréthylstibonium répondant à la formule M^4SbX, soit $(C^4H^5)^4SbI$, iodure de tétréthylstibonium ou de stibéthylium.

« M. Friedel a développé les mêmes idées depuis 1869 par l'étude des dérivés organiques du silicium.

« Les composés organiques du silicium sont de différentes natures : les uns dérivent de la silice ou, pour être plus exact, de la silice hydratée, c'est-à-dire de ses différents hydrates et des hydrates polysiliciques : ces corps sont des éthers. Il n'y a pas lieu de s'y arrêter ici.

« D'autres sont des combinaisons de silicium avec le carbone et l'hydrogène, ou, si l'on veut, des combinaisons du silicium avec des radicaux alcooliques. Ces corps sont de véritables radicaux. Enfin il existe un troisième groupe dans lequel le silicium est uni à la fois au carbone et à l'hydrogène, et uni en même temps à d'autres corps simples tels que le chlore, l'oxygène, etc., ou d'autres molécules organiques incomplètes.

« Les combinaisons du silicium avec les radicaux alcooliques sont nombreuses. Les principales sont le silicium méthyle, le silicium éthyle, et quelques dérivés mixtes.

« Dans ces composés le silicium joue évidemment le même rôle que le carbone des carbures forméniques : soit le silicium méthyle $Si^2(C^2H^3)^4$, qui est tout-à-fait comparable à l'hydrure de pentyle $C^{10}H^{12}$, qui serait écrit $C^2(C^2H^3)^4$.

« De même que ces carbures saturés donnent un chlorure, un hydrate, un acétate, de même le silicium éthyle donnera un chlorure, un hydrate et un acétate.

« Le troisième groupe de composés siliciés est formé par des composés que nous pouvons considérer comme constitués d'abord par un radical dans lequel les affinités du silicium n'étant point satisfaites entièrement, par le fait de sa combinaison avec les radicaux alcooliques, la saturation est complétée soit par des corps simples, soit par des groupes moléculaires quelconques.

« M. Berthelot a découvert, en 1866, un groupe spécial de radicaux qui résultent de la substitution directe des métaux dans l'acétylène et dans les carbures incomplets du même ordre : radicaux également susceptibles de former des oxydes, des chlorures, des iodures, etc.

« Les composés étudiés par M. Berthelot sont : le cuprosacétyle, l'argentacétyle, l'argentallyle, le mercureacétyle, le chromacétyle, l'aurosacétyle, les acétylures de sodium, de potassium, de magnésium, etc. Ce qui constitue le caractère fondamental des radicaux de ce groupe spécial, c'est que la substitution se fait directement entre le métal et un ou deux équivalents d'hydrogène du carbure acétylénique. » (Chastaing : *Encyclopédie chimique* : Radicaux organométalliques).

CHAPITRE IV

ALCOOLS MONOATOMIQUES HOMOLOGUES DE L'ALCOOL ÉTHYLIQUE. — ALCOOLS NON SATURÉS.

ALCOOLS MONOATOMIQUES HOMOLOGUES DE L'ALCOOL ÉTHYLIQUE.

ALCOOL MÉTHYLIQUE OU ESPRIT DE BOIS. $C^2H^4O^2$

L'esprit de bois fut obtenu, pour la première fois, par Boyle, qui lui donna le nom d'*esprit anonyme*, *esprit de bois inflammable* ou *esprit adiaphorétique*. Afin de séparer cet alcool de l'acide pyroligneux, il soumettait le liquide provenant de la distillation du bois à une nouvelle distillation, mais à une chaleur modérée afin de ne laisser passer que l'esprit inflammable. Comme l'esprit de bois qui passait dans cette opération était encore souillé par une petite quantité d'acide pyroligneux, il ajoutait de la chaux au liquide ; il en résultait du pyrolignite de chaux qui se dissolvait ; par une dernière distillation, Boyle recueillait de l'esprit de bois pur. Cette découverte de Boyle tomba dans l'oubli.

L'esprit de bois fut de nouveau découvert, en 1812, par Philips Taylor.

« La découverte de l'esprit de bois, disent Dumas et Péligot, est due à M. Philips Taylor, dont le séjour prolongé en France nous a permis d'apprécier les rares talents. Il trouva l'esprit de bois en 1812, mais il ne publia ses observations à ce sujet qu'en 1822, et encore d'une manière occasionnelle, dans une lettre adressée aux rédacteurs du *Philosophical journal*.

« M. Döbereiner venait d'annoncer qu'il avait trouvé de véritable alcool dans les produits de la distillation du bois ; M. Taylor observe que le fluide particulier désigné comme alcool lui ressemble en effet sous beaucoup de rapports, mais qu'il en diffère par des qualités essentielles : comme lui il est volatil, inflammable et miscible à l'eau ; comme lui il dissout le camphre et les gommes résines ; il peut le remplacer dans quelques applications industrielles, mais soumis à l'action de l'acide sulfurique concentré, il ne fournit pas d'éther sulfu-

rique. M. Taylor le regarde donc comme un produit particulier qu'il désigne sous le nom d'éther pyroligneux.

« Les observations de M. Philips Taylor sont de la plus parfaite exactitude, et nous avons reproduit sans peine l'esprit de bois avec toutes les qualités qu'il lui assigne.

« Divers auteurs se sont occupés ensuite du même sujet. M. Colin crut trouver quelque analogie entre ce corps et l'esprit pyroacétique. MM. Macaire et Marcel lui assignèrent des propriétés qui semblaient le rapprocher des huiles essentielles. M. Gmelin, dans son *Traité de chimie*, et M. Berzélius dans le sien, ont l'un et l'autre rapporté quelques observations qui leur sont personnelles au sujet de ce corps. »

La question en était là, lorsque Dumas et Péligot publièrent, en 1835, leur *Mémoire sur l'esprit de bois et sur les divers composés éthérés qui en proviennent*, dans lequel se trouve une étude complète de ce corps. Ce n'est qu'après la publication de ce travail que l'esprit de bois fut définitivement rangé parmi les alcools.

« Les produits nombreux et remarquables qui se forment par la distillation du bois, ont été soumis à un examen attentif dans ces derniers temps par divers chimistes. Nous venons appeler à notre tour l'attention sur une matière qui se forme dans cette opération, et que l'on a successivement désignée sous les noms d'*éther pyroligneux*, d'*esprit de bois* et d'*esprit pyroxilique*. C'est à ce corps que nous avons reconnu tous les caractères d'un véritable alcool, isomorphe avec l'alcool ordinaire.

« L'esprit de bois se trouve en dissolution dans la partie aqueuse des produits de la distillation du bois. Celle-ci étant décantée pour la séparer du goudron non dissous, on la soumet à la distillation dans les fabriques afin d'en extraire, au moins en partie, le goudron qu'elle tient en dissolution. C'est dans les premiers produits que donne cette distillation qu'il faut chercher l'esprit de bois.

« On recueille donc les dix premiers litres provenant de chaque hectolitre de liqueur mise en distillation, et on soumet ce produit brut à des rectifications répétées, comme s'il s'agissait de concentrer de l'eau-de-vie. Pour abréger, on peut, dès la première de ces rectifications, mettre dans l'alambic de la chaux vive, qui retient l'eau sans altérer l'esprit de bois. Dans tous les cas, on ne parvient à une purification absolue de l'esprit de bois qu'en faisant usage de ce réactif.

« Le produit brut tel qu'on peut se le procurer dans les fabriques de vinaigre de bois, sans déranger en rien la marche du travail, renferme de l'huile volatile, de l'acétate d'ammoniaque et une matière qui se colore en brun à l'air avec une grande facilité. Toutes ces matières disparaissent par des rectifications convenables sur la chaux vive. On est surpris, quand on fait la première, de la grande quantité d'ammoniaque qui se dégage au moment de l'addition de la chaux.

« L'esprit de bois est pur quand il ne se colore point à l'air, qu'il se mêle à l'eau en toutes proportions sans la troubler, qu'il ne forme pas dans le protonitrate de mercure un précipité noir, et quand il est d'ailleurs sans action sur les

papiers réactifs. Lorsqu'il offre ces caractères, il ne peut renfermer que de l'eau, dont la chaux le débarrasse.

« Comme le point d'ébullition de l'esprit de bois est très bas, toutes les rectifications se font aisément au bain-marie ; et par cette raison même il est facile de concevoir que par de simples distillations on puisse arriver à le débarrasser de la presque totalité des substances qui l'accompagnent. Il conserve seulement un peu d'eau que l'on ne sépare entièrement qu'au moyen de la chaux vive.

« Pour compléter ces renseignements généraux, nous donnerons ici les détails d'un traitement que la complaisance de M. Lemire nous a permis d'exécuter dans son usine de Choisy-le-Roi.

« On a distillé à feu nu quatre hectolitres d'acide brut bien décanté. On a recueilli environ 30 litres des premiers produits condensés. Cette liqueur était très acide et marquait 0° à l'aréomètre ; elle était jaunâtre, un peu trouble et ne présentait pas d'huile libre.

« Mêlée de chaux éteinte, elle a donné un grand dégagement d'ammoniaque : on l'a distillée au bain-marie. La liqueur obtenue a été immédiatement redistillée sur de nouvelle chaux au bain-marie. Le produit de cette seconde rectification bouillait à 90° et brûlait comme de l'alcool faible. Au bout de quelques jours, cette liqueur avait laissé déposer une poussière d'un rouge-brun, qu'on a séparée.

« Comme le liquide renfermait beaucoup d'ammoniaque libre, on l'a saturé par l'acide sulfurique ; à l'instant il s'est déposé du goudron qui l'a troublée. On a soumis le tout à une nouvelle distillation au bain-marie, en divisant le produit définitif en deux parties d'un litre chacune à peu près. La première bouillait à 70°, et la seconde à 80°. L'une et l'autre étaient troublées par l'eau.

« Deux rectifications, avec un poids de chaux vive en poudre égal à celui de la matière, fournissent alors l'esprit de bois.

« Nous pensons, d'après cette expérience, que les produits aqueux de la distillation du bois contiennent bien près d'un centième d'esprit, car dans une expérience où se présentaient tant de causes de perte, nous en avons retiré environ $\frac{1}{200}$. »

Dans leur Mémoire, Dumas et Péligot firent ressortir toutes les analogies que présente l'esprit de bois avec l'alcool vinique. Leur travail doit être considéré comme l'un des plus importants que l'on ait publié en chimie organique : c'était, en effet, un fait fort remarquable que de démontrer que l'alcool vinique n'était pas un corps unique, mais qu'il devait probablement devenir le type d'une classe nombreuse de substances organiques, qu'on désignerait sous le nom d'*alcools*.

« Nous donnerons, disent Dumas et Péligot, le nom de *méthylène* (de μεθυ, vin, et υλη, bois) à un radical dont il est impossible d'éviter la supposition si l'on veut ramener toutes les combinaisons que nous avons à décrire à une théorie commune. Ce radical est un hydrogène carboné, le plus simple de tous ; car, pour

chaque volume, il renfermerait un volume de chacun de ses éléments, ce qui lui assignerait la composition suivante :

4 at. carbone	85.95
4 at. hydrogène	14.05
	100.00

« Le méthylène, l'hydrogène bicarboné et le carbure d'hydrogène de M. Faraday seraient donc trois corps isomériques dans lesquels le nombre des atomes élémentaires irait toujours en doublant, le premier renfermant CH, le second C^2H^2, le troisième C^4H^4.

« Nous n'avons pas pu dégager bien exactement le méthylène des matières qui vont nous occuper, quoique nous ayons fait à ce sujet quelques expériences... »

L'esprit de bois (bihydrate de méthylène), analysé par ces deux chimistes, donna :

Carbone	37.7	37.7
Hydrogène	12.5	12.3
Oxygène	49.8	50.0
	100.0	100.0

« L'esprit de bois se conserve sans altération au contact de l'air, dans un flacon mal bouché, par exemple ; mais quand on met en présence l'esprit de bois en vapeur, l'air et le platine très divisé qu'on appelle *noir de platine*, il se développe beaucoup de chaleur, et il se produit de l'acide formique. On sait que l'alcool soumis à la même action produirait de l'acide acétique.

« Pour faire cette expérience avec facilité, il faut placer une cloche ouverte par le haut sur une large assiette contenant de l'eau distillée. On distribue dans quelques capsules 15 ou 20 gr. de noir de platine, on met de l'esprit de bois dans un verre à pied, et on place le tout sous la cloche. Bientôt la vapeur d'esprit de bois se répand dans la cloche, et la réaction s'opère à mesure que le mélange de vapeur et d'air arrive au contact du noir de platine ; des vapeurs abondantes viennent se condenser sur les parois de la cloche et ruissèlent dans l'assiette dont l'eau acquiert la réaction acide. Mais il est facile de se convaincre que l'esprit de bois résiste mieux que l'alcool à cette oxydation.

« En ayant soin de renouveler l'esprit de bois à mesure du besoin, on parvient au bout de quelques jours à se procurer une liqueur acide assez riche pour qu'il soit facile d'y reconnaître la présence de l'acide formique.

« Il est bien établi maintenant que l'alcool se convertit en acide acétique dans cette circonstance, en vertu d'une formation d'eau aux dépens de son hydrogène et d'une fixation d'une quantité d'oxygène équivalente à celle de l'hydrogène qu'il a perdu. La même théorie rend compte de la conversion de l'esprit de bois en acide formique.

« En effet, si l'esprit de bois perd tout son hydrogène dans cette réaction, l'oxygène qui doit le remplacer se trouve précisément en tel rapport que le bihydrate de méthylène est converti en acide formique hydraté, comme l'exprime la formule suivante :

$$C^2H^4,H^4O^2 + O^4 = C^2H^2O^3,H^2O + H^4O^4.$$

« Ainsi, l'esprit de bois perd quatre volume d'hydrogène et gagne deux volumes d'oxygène...

« Le chlore agit moins vivement sur l'esprit de bois que sur l'alcool. Ainsi, quand on verse de l'esprit de bois dans un flacon de chlore sec, il ne se dégage pas de chaleur ou à peine, et l'action ne s'opère qu'avec lenteur, même sous l'influence solaire.

« Si l'on fait agir le chlore sur l'esprit de bois à l'ombre, mais en chauffant légèrement le liquide, l'action est encore difficile et lente. Il faut distiller nombre de fois la matière dans le courant de chlore pour que la production d'acide hydrochlorique cesse d'avoir lieu.

« L'analogie qui existe entre l'esprit de bois et l'alcool nous a conduits à étudier l'action du chlorure de chaux sur le premier de ces corps ; elle est très nette et donne naissance à un produit que l'un de nous a étudié récemment.

« Quand on distille une dissolution de chlorure de chaux avec de l'esprit de bois, on obtient, en effet, du chloroforme ordinaire. L'expérience est aussi facile qu'avec l'alcool ou l'acétone. On dissout une livre de chlorure de chaux de bonne qualité dans l'eau, on décante la liqueur avec soin et on l'introduit dans une cornue avec une once d'esprit de bois. On chauffe ; bientôt la réaction s'opère et l'on obtient dans le récipient une liqueur oléagineuse qui est le chloroforme impur. On le sépare par décantation de l'eau qui le surnage, et après l'avoir agité quelque temps avec de l'acide sulfurique concentré, on le rectifie sur de la baryte caustique en poudre fine.

« Ainsi préparé, le chloroforme d'esprit de bois a donné à l'analyse les mêmes résultats que le chloroforme de l'alcool ou de l'acétone. 0,531 de matières produisent 0,046 d'eau et 0,194 d'acide carbonique, c'est-à-dire en centièmes :

Carbone	10.1
Hydrogène	0.9
Chlore	89.0
	100.0

« Ce qui s'accorde avec l'analyse du chloroforme publiée récemment par l'un de nous.

« Quand on fait réagir le bihydrate de méthylène (esprit de bois) sur les hydracides, il se produit des composés nouveaux parfaitement analogues aux éthers hydrochlorique, hydriodique, etc. Dans ces composés, selon la manière de voir que nous avons adoptée, il entre toujours un volume d'acide pour un volume de méthylène ; de telle sorte que l'eau qui constitue le bihydrate de méthylène se sépare et devient libre pendant la réaction.....

« Quand on fait agir les oxacides sur l'esprit de bois, on donne naissance à deux sortes de produits : les uns, véritables sels neutres, correspondent aux éthers composés formés par l'alcool ; les autres, véritables sels acides, correspondent à l'acide sulfovinique et à l'acide phosphovinique.

« Les premiers sont parfaitement neutres, s'obtiennent plus aisément que les corps correspondants produits par l'alcool et renferment tous un atome de méthylène, un atome d'acide et un atome d'eau. Ils sont plus volatils et plus stables que les composés alcooliques correspondants.....

« Il est bien clair, disent Dumas et Péligot en terminant leur Mémoire, par ce qui précède, que M. Taylor a parfaitement connu l'esprit de bois, et que les chimistes qui sont venus après lui n'ont rien ajouté à son histoire. Les uns l'ont rapproché de l'alcool, les autres des éthers ou des huiles volatiles; personne n'y a vu un nouvel alcool formé à la manière de l'alcool commun, mais par un nouveau radical. Personne n'a établi qu'entre ce corps et l'alcool il existe des relations comme celles que l'on observe entre la soude et la potasse, par exemple dans la chimie minérale, et cette base de notre travail nous paraît véritablement nouvelle. »

La synthèse de l'alcool méthylique a été faite, en 1857, par M. Berthelot. Tous les éthers de l'alcool méthylique ont été découverts par Dumas et Péligot.

ALCOOL AMYLIQUE $C^{10}H^{10}(H^2O^2)$.

L'alcool amylique accompagne l'alcool ordinaire dans la plupart des fermentations où celui-ci prend naissance. On le trouve dans les eaux-de-vie de pommes de terre, de marc, d'orge, de seigle, de betteraves, etc.

Il a d'abord été signalé par Schéele dans les esprits de grains; il a vu qu'une huile particulière s'en séparait par le froid, et qu'elle pouvait, une fois isolée, infecter des esprits purs en s'y dissolvant.

Dumas, en 1834, fit paraître une note, dans les *Annales de Chimie, sur la composition de l'huile extraite de l'eau-de-vie de pommes de terre*. « Tout le monde sait, dit-il, que les eaux-de-vie de grains ou de pommes de terre possèdent une odeur et une saveur qu'on désigne sous le nom de *Fousel*, et qu'on a cherché à faire disparaître par une infinité de moyens. Le seul qui réussisse, à ma connaissance, consiste à rectifier l'eau-de-vie. »

Après avoir signalé que Schéele fut le premier qui constata l'existence de cette huile dans les esprits de grains, il ajoute : « Fourcroy et Vauquelin ont prouvé que cette huile, loin d'être un produit de la fermentation, comme quelques-uns l'avaient admis, était, au contraire, toute formée dans le grain d'orge, par exemple, qui, épuisé par des lavages à l'alcool, cède ensuite son huile à l'alcool pur.

« Dans ces derniers temps, M. Payen a été plus loin, et a précisé l'organe qui sert de siège à cette huile, au moins dans la pomme de terre. C'est la fécule, et la partie tégumentaire de la fécule seule, qui renferme cette substance huileuse. »

Dumas ayant reçu un échantillon de cette huile en fit l'analyse, et trouva pour sa composition :

Carbone	68,6
Hydrogène	13,4
Oxygène	18,0
	100.00

Ce qui le conduisit à adopter la formule $C^{10}H^{12}O$. Il rangea cette huile dans la famille des camphres.

Ce fut Cahours qui, en 1837 et en 1839, classa définitivement ce corps parmi les alcools.

« M. Dumas, dit-il, a fait connaître, il y a quelques années, à l'occasion d'un beau travail sur les huiles volatiles, la composition de l'huile essentielle de pommes de terre. Cette matière, remarquable tant par la simplicité de sa composition et l'ensemble de ses propriétés que par la constance de son point d'ébullition, se range dans la classe des principes immédiats les mieux définis. Ayant eu à ma disposition une certaine quantité de cette huile, j'entrepris de la soumettre à un examen approfondi, et je publiai sur ce sujet une première note insérée dans le Compte-rendu des séances de l'Académie des Sciences, en mars 1837. Je fis connaître dans cette note plusieurs expériences qui me permettaient de regarder cette substance comme un analogue de l'alcool ; mais je ne possédais vraiment alors que trop peu de données pour lui assigner un rang fixe et précis ; j'ai depuis obtenu des résultats qui ont réalisé mes prévisions et me déterminent aujourd'hui à la considérer comme un alcool particulier isomorphe avec l'alcool ordinaire et appartenant à la série intéressante qui comprend ce dernier corps, l'esprit de bois et l'éthal. Le poids atomique assez élevé de cette substance, et quelques particularités relatives au carbure d'hydrogène qui en constitue le radical, ne m'ont pas permis d'obtenir les nombreuses combinaisons correspondantes aux éthers à base de méthylène et d'hydrogène bicarboné. Néanmoins il me semble résulter des faits que j'ai observés, qu'on sera obligé d'admettre dans l'huile de pommes de terre et les combinaisons qui en dérivent, l'existence d'un radical particulier $C^{10}H^{10}$, qu'on peut facilement obtenir à l'état isolé. »

Cahours analysa l'huile de pommes de terre, et trouva les résultats suivants :

Carbone . . .	68,90	68,12
Hydrogène . .	13,58	13,46
Oxygène . . .	17,52	17,42
	100,00	100,00

Les analyses de ce chimiste confirment donc celle de Dumas.

« Afin de vérifier, ajoute Cahours, l'hypothèse que j'avais admise à l'égard de l'huile de pommes de terre, et prouver par l'expérience que cette substance appartient au groupe des alcools, il fallait évidemment en isoler le carbure d'hydrogène, que j'en avais considéré comme le radical. En employant le procédé décrit par M. Dumas, qui consiste à distiller la matière sur de l'acide phosphorique anhydre, on réussit complètement. En redistillant à plusieurs reprises le produit de la réaction sur cet acide, puis le distillant enfin sans addition, on obtient un produit parfaitement pur.

« Ainsi obtenu, l'amylène se présente sous la forme d'un liquide incolore, limpide, doué d'une odeur particulière et aromatique, huileux, plus léger que l'eau, bouillant vers 160°, et possédant des propriétés toutes différentes de celles de l'huile qui lui donne naissance.

« L'analyse de ce produit l'a fait reconnaître pour un véritable carbure d'hydrogène ayant même composition que le méthylène et le gaz oléfiant, et ne différant de ces derniers que par l'état de condensation de ses éléments. »

C'est donc à Cahours que l'on doit la découverte du troisième alcool ; jusqu'à cette époque, on ne connaissait, en effet, que l'alcool vinique et l'alcool méthylique. Depuis, les chimistes ont découvert un grand nombre d'alcools, et on en compte aujourd'hui plus de cinquante.

« Un alcool, disaient Dumas et Stas en 1840, est le chef d'une famille nombreuse, et il occupe d'un avis unanime aujourd'hui la place qui appartient dans la chimie minérale à un oxyde métallique hydraté. Découvrir ou caractériser un corps comme alcool, c'est donc enrichir la chimie organique d'une série de produits analogues à ceux que représente en chimie minérale la découverte d'un métal nouveau. »

ALCOOLS PROPYLIQUES (C^6H^8) (H^2O^2).

L'alcool propylique a été découvert, en 1853, par M. Chancel dans les résidus de la rectification des esprits de marc. Son étude a surtout été développée par MM. I. Pierre et Puchot.

L'alcool propylique secondaire a été découvert, en 1855, par M. Berthelot, puis reproduit au moyen de l'acétone, en 1862, par M. Friedel.

ALCOOLS BUTYLIQUES (C^8H^8) (H^2O^2).

L'alcool butylique normal a été découvert par MM. Lieben et Rossi, qui l'ont obtenu en fixant l'hydrogène sur l'aldéhyde butylique, dérivé lui-même de l'acide butylique normal.

L'alcool isobutylique a été découvert, en 1854, par Wurtz, dans l'alcool amylique brut du commerce.

L'hydrate de butylène a été obtenu par M. de Luynes, en fixant les éléments de l'eau sur le butylène.

L'alcool butylique tertiaire a été découveat, en 1863, par M. Boutlerow, par l'action du zinc-méthyle sur les aldéhydes butyliques chlorés :

$$C^4H^3ClO^2 + 2C^2H^3Zn = C^4H^2\,(C^2H^4)\,(C^2H^3ZnO^2),\ ZnCl$$

$$C^4H^2\,(C^2H^4)\,(C^2H^3ZnO^2)\ ZnCl + H^2O^2 = C^4H^2\,(C^2H^4)\,(C^4H^4O^2) + ZnO.HO + ZnCl.$$

Il se forme d'abord une combinaison d'alcool butylique tertiaire zincé et de chlorure de zinc, combinaison que l'eau décompose en produisant l'alcool butylique tertiaire.

Cet alcool a été le premier alcool tertiaire connu.

ALCOOL CAPRYLIQUE $C^{16}H^{16}(H^2O^2)$

Cet alcool a été découvert, en 1851, par Bouis, en distillant deux parties d'huile de ricin avec une partie de potasse solide. Le produit obtenu fut rectifié à deux ou trois reprises sur de la potasse, puis soumis de nouveau à la distillation. En recueillant les produits qui passaient entre 178 et 180°, Bouis obtint l'alcool caprylique. Cet alcool provient de la décomposition de l'acide ricinolique $C^{36}H^{34}O^6$ en acide sébacique $C^{20}H^{18}O^8$ et en alcool caprylique :

$$C^{36}H^{34}O^6 + 2KHO^2 = C^{20}H^{16}K^2O^8 + C^{16}H^{18}O^2 + H^2.$$

ALCOOL ÉTHALIQUE $C^{32}H^{34}O^2$.

L'alcool éthalique, éthal ou alcool cétylique, a été découvert, en 1823, par Chevreul, et caractérisé comme alcool par Dumas et Péligot, en 1836.

« Les expériences bien connues de M. Chevreul sur le blanc de baleine, disent ces deux derniers chimistes, et sur les produits de sa saponification, ont fait voir qu'il se sépare pendant que celle-ci s'effectue un corps de nature neutre, qu'il a désigné sous le nom d'*éthal*. La composition de ce corps est telle qu'on peut la représenter par de l'hydrogène bicarboné et de l'eau, comme l'éther et l'alcool, ce que M. Chevreul a voulu rappeler en lui imposant le nom d'éthal, qui est formé des premières syllabes réunies des noms de ces deux derniers corps.

« En examinant les circonstances de la production de l'éthal, et en admettant qu'elle ait lieu comme celle de l'alcool qui se régénère, quand on décompose un éther par les alcalis, on est conduit à soupçonner l'existence d'un carbure d'hydrogène isomérique avec l'hydrogène bicarboné et le méthylène, mais tout différent de ces deux corps par le mode de condensation de ses éléments.... .

« En distillant à plusieurs reprises l'éthal avec de l'acide phosphorique pur et réduit en poudre, nous avons obtenu un composé huileux, bien plus volatil que l'éthal. Son analyse nous a donné les résultats suivants :

0,403 de matières fournissent 1,413 d'acide carbonique et 0,514 d'eau, c'est-à-dire :

Carbone	85,3
Hydrogène	14,1
	99,4

Ce qui indique suffisamment que nous avions affaire à un carbure d'hydrogène ».

Dumas et Péligot donnèrent à ce carbure d'hydrogène le nom de cétène, emprunté aux noms bien connus de *sperma-ceti* et de cétine.

La cétène ayant pour formule $C^{64}H^{64}$, la composition de l'éthal est représentée par $C^{64}H^{64}H^4O^2$ ou $C^{64}H^{68}O^2$.

ALCOOL MYRICIQUE OU MÉLISSIQUE $C^{60}H^{60}(H^2O^2)$.

Cet alcool a été découvert par M. Brodie. On le prépare en traitant la cire d'abeilles par de l'alcool bouillant qui dissout l'acide cérotique, puis en saponifiant par la potasse l'éther myricylpalmitique obtenu; il se forme du palmitate de potasse et de l'alcool myricique. Il est blanc, solide et nacré.

Acides de la série grasse

Chaque alcool précédemment décrit donne un acide particulier différant de l'alcool correspondant par 2 équivalents d'hydrogène en moins et par 2 équivalents d'oxygène en plus. Ces acides forment la série des *acides gras*, ainsi nommée parce qu'elle comprend un grand nombre de composés retirés d'abord des corps gras naturels.

ACIDE FORMIQUE $C^2H^2O^4$.

Vers la fin du XVe siècle, quelques botanistes observèrent avec surprise que la fleur de chicorée jetée dans un tas de fourmis devenait aussi rouge que du sang. Langham, Hiéronimus Tragus, Othon Brunsfeld, Jean Bauhin font mention de ce fait dans leurs ouvrages.

Hunerwolf publia, en 1688, qu'un foulonnier, après avoir ramassé un grand nombre de fourmis, avait eu les mains excoriées par une liqueur que laissaient échapper ces insectes.

Samuel Fisher isola, le premier, l'acide des fourmis par distillation; il le compara à l'esprit du vinaigre, montra qu'il rougit comme lui les couleurs végétales et qu'il donne avec le plomb une espèce de sucre de Saturne, et avec le fer une liqueur astringente. Il communiqua ses observations à J. Vray, qui les fit insérer dans les *Transactions philosophiques* de 1670.

En 1749, Margraff obtint également l'acide formique par le même procédé; il le combina avec les terres, les alcalis et les métaux, et conclut de ses expériences que cet acide avait beaucoup de rapport avec l'acide acéteux (acide acétique).

Ardvisson et Oehrn complétèrent ces expériences dans un mémoire publié en 1782.

Hermbstadt, deux ans plus tard, s'occupa spécialement de la purification de l'acide formique; il le trouva souillé par de l'acide malique.

Richter, en 1793, indiqua le moyen de l'obtenir dans un grand état de concentration.

Deyeux, qui examina cet acide peu de temps après lui, lui trouva de l'analo-

gie avec l'acide acétique. Cette dernière opinion fut confirmée par Fourcroy et Vauquelin, qui conclurent de leurs expériences, dont ils rendirent compte en 1802, que l'acide formique n'était autre chose qu'un mélange d'acide acétique et d'acide malique.

Les assertions de ces deux derniers chimistes déterminèrent Suersen à entreprendre une série d'expériences sur l'acide formique. Dans une dissertation publiée en 1805, il montra que l'acide formique convenablement purifié ne contenait pas d'acide malique, et qu'il avait des propriétés différentes de l'acide acétique. Il prouva, en effet, que des poids égaux d'acide formique et d'acide acétique d'une même pesanteur spécifique, ne saturent pas les mêmes quantités de bases.

En 1812, Gehlen résuma les travaux de ses devanciers, en y ajoutant une étude comparative des formiates et des acétates de soude; il spécifia ainsi les caractères particuliers de l'acide formique.

La composition centésimale et le poids moléculaire de cet acide furent déterminés, pour la première fois, en 1817, par Berzélius.

Pour se procurer l'acide formique, on suivait le procédé de Margraff, perfectionné par Richter; il consistait à distiller, dans un alambic d'argent ou de cuivre étamé, une infusion de fourmis dans trois fois leur poids d'eau. On continuait la distillation tant que l'eau qui passait n'avait pas l'odeur de brûlé; dès que cette odeur apparaissait, on arrêtait l'opération. On saturait alors par le carbonate de potasse la liqueur passée dans le récipient, et on évaporait ensuite à siccité. On mêlait la masse blanche ainsi obtenue avec autant d'acide sulfurique, étendu de son poids d'eau, qu'il en fallait pour saturer la potasse, et on distillait à siccité ce mélange dans une cornue. On rectifiait de nouveau, à une très douce chaleur, le liquide passé dans le récipient pour en chasser la petite quantité d'acide sulfurique qu'il aurait pu retenir.

Gehlen, pour être encore plus certain de la pureté de l'acide formique, saturait l'acide, obtenu par le procédé précédent, avec du carbonate de cuivre ; puis, par une évaporation convenable, il séparait le formiate de cuivre en cristaux. Il distillait ensuite dans une cornue un mélange d'environ 400 gr. de ces cristaux avec environ 260 gr. d'acide sulfurique de 1,864 de densité. Il avait ainsi pour produit 212 gr. d'acide formique pur.

Vers 1822, Döbereiner indiqua le moyen de préparer artificiellement l'acide formique et en grande quantité par l'oxydation de diverses matières organiques, telles que acide tartrique, sucre, amidon, etc. Il montra que cet acide a la propriété de réduire les sels des métaux nobles, et qu'il se dédouble, sous l'influence de l'acide sulfurique, en eau et oxyde de carbone.

En 1831, Pelouze indiqua comment il peut être dérivé de l'acide cyanhydrique et des cyanures.

Liebig, en 1834, fixa définitivement la composition centésimale de cet acide, en employant sa nouvelle méthode d'analyse élémentaire.

Dumas et Péligot, en 1835, établirent les relations de l'acide formique et de l'alcool méthylique.

Enfin, en 1856, M. Berthelot effectua la synthèse de l'acide formique, en partant de l'oxyde de carbone et de l'eau.

ACIDE PROPIONIQUE $C^6H^6O^4$.

L'acide propionique a été découvert par Gottlieb dans les produits de l'action de la potasse caustique sur le sucre, l'amidon, la gomme, la mannite. Lorsqu'on chauffe ces substances avec trois fois leur poids de potasse caustique, et qu'on distille ensuite avec de l'acide sulfurique étendu, après que le dégagement de l'hydrogène a cessé, on recueille un liquide contenant de l'acide formique, de l'acide acétique et de l'acide propionique. On opère la séparation de ces trois acides par distillation, par saturation fractionnée ou par cristallisation des sels.

ACIDE VALÉRIQUE $C^{10}H^{10}O^4$.

En 1817, Chevreul, en saponifiant par la potasse l'huile de dauphin et décomposant ce savon alcalin par l'acide tartrique, mettait en liberté un acide nouveau auquel il donna le nom d'acide *delphinique* ou d'*acide phocénique*. « Je découvris l'acide phocénique dans l'huile des dauphins et des marsouins, en 1817, dit-il. Je le décrivis dans un mémoire lu à l'Institut le 26 février 1818, sous le nom d'acide delphinique. A la fin de la même année, je le trouvai dans les baies du *viburnum opulus*, où j'avais été conduit à le rechercher d'après l'odeur que ces fruits exhalent lorsqu'on les écrase entre les doigts. »

Quelques années plus tard Pentz découvrit, par hasard, dans l'eau de valériane, un acide qu'il confondit avec l'acide acétique, et dont Grote prépara les sels. Trommodorff le considéra d'abord comme un acide nouveau, dont il fit faire par Ettling les premières analyses exactes, et qu'il identifia ensuite avec l'acide phocénique. On lui donna le nom d'acide valérianique qui a prévalu depuis.

En 1840, Dumas et Stas (*Second mémoire sur les types chimiques*), obtinrent l'acide valérianique en oxydant l'huile de pommes de terre (alcool amylique) au moyen de la potasse. L'alcool méthylique traité de la même manière leur avait donné l'acide formique, et l'alcool avait été transformé par le même procédé en acide acétique.

La même année, Cahours montra que l'acide valérianique prend naissance par l'action de l'air sur l'alcool amylique, en présence de la mousse de platine. « MM. Dumas et Stas, dit-il, dans leur travail si remarquable sur l'action réciproque des alcalis et des alcools, ont démontré que l'huile de pommes de terre se convertit tout entière en valérate de potasse sous l'influence de cette base et d'une température de 200° environ ; il restait à faire voir que l'huile de pommes de terre était susceptible de se transformer pareillement en acide valérique sous l'influence oxydante de l'air. Or, on sait que l'alcool et l'esprit de bois se transforment facilement et d'une manière assez prompte, le premier en acide acétique, le second en acide formique, sous l'influence simultanée du noir de platine et de l'oxygène atmosphérique ; eh bien! je me suis assuré qu'il en est de même

de l'huile de pommes de terre ; seulement ici, afin que l'action s'accomplisse, il est nécessaire d'échauffer préalablement le noir de platine et d'y verser goutte à goutte de l'huile en quantité suffisante pour l'imbiber. » Cahours confirma donc les relations de l'acide valérique avec l'alcool amylique, déjà signalées par Dumas et Stas.

Balard, en 1844, indiqua un procédé de préparation de l'acide valérique artificiel, qui consiste à oxyder l'alcool amylique par le bichromate de potasse et l'acide sulfurique. Après avoir rectifié l'huile de pommes de terre, pour en séparer les alcools propylique et butylique, on la dissout dans l'acide sulfurique concentré et on fait tomber dans le mélange une solution concentrée de bichromate de potasse ; on distille après que la réaction est calmée ; il passe une solution aqueuse d'acide valérique recouverte d'une couche huileuse de valéral. Celle-ci ayant été décantée, on sature la liqueur par le carbonate de soude, et on distille avec l'acide sulfurique étendu le valérate ainsi obtenu, puis on rectifie l'acide. Le procédé de Balard fut bientôt préféré à l'extraction de l'acide naturel de la valériane.

Mais l'acide valérique artificiel, c'est-à-dire dérivant par oxydation de l'alcool amylique, présentait des variations dans ses propriétés, surtout dans son pouvoir rotatoire, dont la cause n'était pas connue.

En 1855, Pasteur montra que les alcools amyliques de fermentation n'étaient que des mélanges, à proportions variables, d'alcool actif et d'alcool inactif, que l'on peut séparer en les transformant en sulfamylates de baryte, séparables grâce à leur différence de solubilité ; le sulfamylate de baryte actif est plus soluble, en effet, que le sulfamylate inactif. Chacun de ces alcools donne par l'oxydation un acide valérique particulier.

Frankland et Duppa, en 1868, obtinrent, en faisant réagir l'éther acétique sur l'iodure d'isopropyle, l'acide isopropylacétique correspondant à l'acide de l'alcool inactif.

Lieben et Rossi, en 1870, préparèrent l'acide valérique normal en traitant le cyanure de butyle normal par la potasse alcoolique.

MM. Friedel et Silva ont obtenu par l'oxydation de la pinacoline au moyen d'un mélange de bichromate de potasse et d'acide sulfurique, un acide qu'ils ont appelé pivalique, et qui est identique avec l'acide triméthylacétique, ainsi que le démontra Boutlerow.

Acide margarique. — Acide stéarique. — Acide oléique.

(Voir l'*Histoire des corps gras*).

AMIDES.

Les amides sont formées par l'union de l'ammoniaque et des acides organiques, avec séparation des éléments de l'eau ; elles diffèrent des sels ammoniacaux par la perte de cette eau.

Ce sont des corps neutres comme les éthers ; elles peuvent, en reprenant les éléments de l'eau, reproduire leurs générateurs.

Vers la fin du siècle dernier, on avait observé déjà que certains principes naturels azotés, soumis à l'influence des alcalis, perdent leur azote à l'état d'ammoniaque beaucoup plus difficilement que les sels ammoniacaux, et on en avait conclu que ces principes contiennent leur azote à un autre état ; tels étaient, par exemple, l'urée, les composés du cyanogène, l'albumine, etc. Mais ce n'est qu'en 1830 que Dumas, dans son *Mémoire sur l'oxamide*, apporta une lumière nouvelle sur la nature des composés de ce genre, et montra par des expériences directes les relations qui existent entre les amides et les sels ammoniacaux.

L'oxamide avait déjà été obtenue, en 1817, par Bauhof au moyen de la réaction de l'éther oxalique sur l'ammoniaque. Mais ce procédé, quoique parfaitement régulier, ne montrait pas les relations à établir entre les amides et les sels ammoniacaux. Dumas prépara l'oxamide par l'action de la chaleur sur l'oxalate neutre d'ammoniaque ; il fut ainsi conduit à conclure que ce corps est le résultat de la déshydratation de l'oxalate neutre d'ammoniaque. Il constata que lorsqu'on distille ce sel, il devient opaque, qu'il laisse d'abord dégager de l'eau et de l'ammoniaque, puis que les parties qui avoisinent les parois de la cornue fondent, se tuméfient et finissent par disparaître en laissant un résidu charbonneux. Pendant la distillation, il se dégage de l'oxyde de carbone, de l'acide carbonique et du cyanogène ; après l'opération, on trouve dans la cornue de l'eau contenant en dissolution du carbonate d'ammoniaque, et tenant en suspension une matière blanche, insoluble, qui est l'oxamide. Il suffit ensuite de laver cette matière à l'eau froide pour avoir l'oxamide pur.

L'oxamide mise en contact à chaud avec les acides ou les alcalis hydratés se convertit en acide oxalique et en ammoniaque. L'acide sulfurique bouillant produit du sulfate d'ammoniaque et un mélange, à volumes égaux, d'acide carbonique et d'oxyde de carbone ; ces deux gaz proviennent de la décomposition de l'acide oxalique par l'acide sulfurique. L'eau seule à 224° régénère l'oxalate d'ammoniaque. Ces expériences mettent en évidence les rapports qui existent entre l'oxamide et l'oxalate d'ammoniaque.

« De tels résultats, dit Dumas, m'ont paru, je l'avoue, de nature à établir que le produit sur lequel j'opérais n'était autre chose que de l'oxalate d'ammoniaque dans un état particulier analogue aux pyrophosphates. Comme, dans tous les cas, le produit eût mérité l'attention, j'ai cherché, par tous les moyens possibles, à trancher la question.

« L'oxalate d'ammoniaque est soluble à froid ; l'oxamide ne l'est pas sensiblement. L'oxalate se décompose au feu ; l'oxamide est volatile. L'oxalate décompose les sels de chaux ; une dissolution bouillante d'oxamide est sans action sur eux. Voilà des différences sans doute, mais ces propriétés pourraient se rencontrer dans le pyroxalate.

« D'un autre côté, la potasse transforme l'oxamide en oxalate de potasse et ammoniaque ; telle serait sans aucun doute son action sur l'oxalate d'ammoniaque. L'acide sulfurique transforme l'oxamide en sulfate d'ammoniaque, acide carbonique et oxyde de carbone ; telle pourrait être aussi son action sur l'oxalate d'ammoniaque. Voilà, il faut l'avouer, des ressemblances capables en apparence de décider la question.

« Pour lever toutes ces incertitudes, j'ai comparé la composition de l'oxalate d'ammoniaque supposé sec à celle de l'oxamide.

« Dans l'oxamide, on trouve que le carbone est à l'azote dans le rapport de 2 : 1. Il en est de même de l'oxalate d'ammoniaque : 100 parties d'oxamide contiennent 26,95 de carbone. 100 parties d'oxalate d'ammoniaque sec n'en contiennent que 22,6.

« 100 parties d'oxamide contiennent 31,67 d'azote, 100 parties d'oxalate d'ammoniaque sec n'en contiennent que 26,6. 100 parties d'oxalate d'ammoniaque sec donnent 32 d'ammoniaque. De 100 parties d'oxamide, j'en ai retiré 35 de ce gaz. »

De 100 parties d'oxamide, traitées par la potasse et par l'acide sulfurique, Dumas retira :

26,95	carbone
31,67	azote
54,70	oxygène
6,30	hydrogène
119,62	

« Pour corriger ce résultat, il faut le ramener en atomes. Il est clair, d'après ce qui précède, que l'oxamide fournit de l'ammoniaque, de l'acide carbonique et de l'oxyde de carbone en proportions telles que 100 parties d'oxamide en formeraient 120 d'oxalate d'ammoniaque sec. Celui-ci est représenté par :

4	vol. de carbone
3	vol. d'oxygène
6	vol. d'hydrogène
2	vol. d'azote

« L'acide sulfurique et la potasse n'ont pu donner ni l'un ni l'autre du carbone ou de l'azote; mais ils ont pu l'un et l'autre donner de l'oxygène et de l'hydrogène par l'eau qu'ils contiennent. Si nous admettons qu'il en est ainsi, il faut retrancher des produits obtenus 19,62 d'oxygène et d'hydrogène dans les rapports de l'eau ; il reste ainsi :

26,95	carbone
31,67	azote
36,79	oxygène
4,59	hydrogène
100,00	oxamide

« Ces nombres coïncident, pour ainsi dire, avec les suivants :

4	vol. carbone	27,08
2	vol. azote	32,02
2	vol. oxygène	36,36
4	vol. hydrogène	4,54
		100,00

« L'oxamide peut donc, à volonté, être considérée comme un composé de cyanogène et d'eau, ou bien comme un composé de deutoxyde d'azote et d'hydrogène bicarboné, ou bien enfin comme un composé d'oxyde de carbone et d'un azoture d'hydrogène différent de l'ammoniaque. Quoi qu'il en soit, en y ajoutant 2 vol. de vapeur d'eau, on en fait de l'oxalate d'ammoniaque sec, et c'est ainsi que semblent agir sur ce corps l'acide sulfurique et la potasse. »

Liebig et Wöhler généralisèrent ces idées en les étendant au benzamide, corps obtenu en faisant réagir l'ammoniaque sur le chlorure ou l'éther benzoïque; c'est, en effet, en vertu de la même réaction que l'ammoniaque transforme l'éther oxalique en oxamide.

En 1842, Balard fit connaître le premier *acide amidé* artificiel.

En agissant sur l'oxalate neutre d'ammoniaque, la chaleur avait formé de l'oxamide :

$$C^4H^4O^8,\ 2AzH^3 - 2H^2O^2 = C^4H^4Az^2O^4$$
Oxamide

De même en chauffant l'oxalate acide d'ammoniaque, Balard obtint l'acide oxamique, corps à fonction acide et à fonction amide :

$$C^4H^4O^8,\ AzH^3 - H^2O^2 = C^4H^5AzO^6$$
A. oxamique.

Les nitriles proviennent de la déshydratation des amides; ils peuvent reproduire l'amide ou le sel ammoniacal dont ils dérivent, en fixant 2 ou 4 équivalents d'eau.

Fehling prépara, en 1844, le premier nitrile, le benzonitrile, dérivé du benzoate d'ammoniaque par la perte de 2 molécules d'eau :

$$C^{14}H^8O^4,\ AzH^3 - 2H^2O^2 = C^{14}H^5Az$$
Benzoate d'ammoniaque. Benzonitrile.

Dumas, Malaguti et Le Blanc, en 1847, établirent l'identité des nitriles avec les éthers cyanhydriques. MM. Frankland et Kolbe confirmèrent l'exactitude de cette manière de voir.

Gerhardt, dès 1846, avait montré que les alcalis organiques, l'aniline en particulier, peuvent, comme l'ammoniaque, donner naissance à des amides spéciales, connus sous le nom d'*alcalamides*.

En collaboration avec Chiozza, le même chimiste a fait connaître les *amides complexes*, dérivées de plusieurs acides simultanément.

Les nitriles formiques des alcalis organiques, réputés jusque-là impossibles, ont été découverts, en 1867, par M. A. Gautier; ce sont les *carbylamines*.

A cette liste, il faut encore ajouter les amides dérivées des aldéhydes, spécialement étudiées par M. H. Schiff.

FORMAMIDE. $C^2H^3AzO^2$

Le formamide a été découvert par Hofmann, en faisant réagir l'ammoniaque sur l'éther formique.

$$C^4H^4(C^2H^2O^4) + AzH^3 = C^2H^3AzO^2 + C^4H^6O^2$$

ACÉTAMIDE. $C^4H^5AzO^2$

L'acétamide a été découvert, en 1847, par Dumas, Malaguti et Le Blanc, en saturant par le gaz ammoniac l'acide acétique étendu renfermé dans une cornue, distillant ensuite et recueillant les produits qui passent entre 200 et 220°.

ACÉTONITRILE. C^4H^3Az

L'acétonitrile ou cyanure de méthyle a été découvert, en 1835, par Dumas et Péligot.

PROPIONAMIDE.

Ce corps a été préparé pour la première fois par Dumas, Malaguti et Le-Blanc.

PROPIONITRILE. C^6H^5Az

Le propionitrile ou éther cyanhydrique a été découvert, en 1834, par Pelouze.

BUTYRAMIDE.

Le butyramide a été découvert par M. Chancel.

BENZAMIDE.

Cet amide a été découvert par Liebig et Wöhler.

Alcools non saturés

Tous les alcools précédents appartiennent à la série $C^{2n}H^{2n+2}O$; il existe d'autres alcools monoatomiques appartenant à des séries différentes, c'est-à-dire dans lesquels on constate des rapports différents entre le nombre des ato-

mes de carbone et celui des atomes d'hydrogène. L'alcool allylique et l'alcool mentholique appartiennent à la série acétylique ; ils ont pour formule générale $C^{2n}H^{2n}O^2$. Dans la série camphénique sont rangés l'alcool propargylique et l'alcool campholique ; la formule générale des alcools de cette série est $C^{2n}H^{2n-4}O^2$. A la série cinnaménique appartiennent l'alcool cinnamylique et l'alcool cholestérique ; la formule générale de ces alcools est $C^{2n}H^{2n-8}O^2$.

ALCOOL ALLYLIQUE

$C^6H^4(H^2O^2)$

L'étude des premiers composés allyliques remonte à 1844, époque à laquelle M. Wertheim a décrit les essences d'ail et de moutarde.

En 1855, MM. Berthelot et de Luca ont découvert le composé qui a permis la reproduction synthétique de tous les corps de la série formés jusqu'à ce jour par voie de synthèse. Ce composé est l'éther allyliodhydrique, formé au moyen de la glycérine.

MM. Cahours et Hofmann ont complété cette étude par celle de l'alcool allylique. Ils ont obtenu cet alcool en traitant le propylène iodé par l'oxalate d'argent en présence de l'éther :

$2(C^6H^5I)$	+	$C^4Ag^2O^8$	=	$2(AgI)$	+	$(C^6H^4)^2C^4H^2O^8$
Ether allyliodhydrique		Oxalate d'argent		Iodure d'argent		Ether allyloxalique.

L'éther oxalique est ensuite décomposé par l'ammoniaque, ce qui fournit de l'oxamide et de l'alcool allylique.

ALCOOL MENTHOLIQUE $C^{20}H^{18}(H^2O^2)$

Cet alcool, qui constitue la partie solide de l'essence de menthe poivrée, a été caractérisé par Dumas. Les travaux de MM. Walter et Oppenheim tendent à faire considérer ce corps comme un alcool secondaire.

ALCOOL PROPARGYLIQUE

$C^6H^2(H^2O^2)$

Cet alcool a été découvert et étudié par M. Henry, qui l'obtint par l'action de la potasse aqueuse sur l'alcool allylique monobromé.

ALCOOL CAMPHOLIQUE

$C^{20}H^{16}(H^2O^2)$

Cet alcool, désigné d'abord sous le nom de *camphre de Bornéo* et de *bornéol*, se trouve, à Sumatra et à Bornéo, dans les cavités des troncs du *Dryobalanops camphora*. Il a été étudié, en 1841, par Pelouze. Mais sa fonction alcoolique a été reconnue, en 1858, par M. Berthelot, qui a, en outre, effectué la synthèse de cet alcool à partir du camphre ordinaire.

CAMPHRE

Le camphre doit être rangé dans la classe des carbonyles, instituée par M. Berthelot, parce qu'il a la propriété de fixer H^2O^2 pour donner l'acide camphorique, et que, par l'action de l'acide nitrique, il donne l'acide camphorique bibasique, au lieu d'un acide monobasique qu'il devrait donner, s'il appartenait, comme on l'a cru longtemps, au groupe des aldéhydes.

Le camphre, connu depuis longtemps en Asie, ne fut importé en Europe qu'au Ve siècle. Du temps d'Agricola, on ignorait encore l'origine du camphre. Les uns prétendaient qu'on l'obtenait artificiellement au moyen du bitume ou du succin ; les autres soutenaient, avec raison, qu'il provient naturellement d'un arbre semblable à un peuplier. Il fut pendant longtemps importé du Japon par les Hollandais, qui le raffinaient à l'aide d'un procédé tenu secret.

En 1725, Neumann publia une dissertation sur cette substance, dans laquelle, d'après l'examen de ses propriétés, il établit qu'elle différait de toutes les autres ; il en conclut qu'on devait considérer le camphre comme un principe végétal particulier.

De Saussure, Gay-Lussac, Liebig, Dumas s'occupèrent successivement de déterminer sa composition exacte.

ALCOOL BENZYLIQUE

$C^{14}H^8(H^2O^2)$

Cet alcool a été découvert, en 1853, par M. Cannizzaro, qui, prenant pour point de départ l'essence d'amandes amères ou aldéhyde benzylique, l'a transformée en alcool benzylique et en benzoate, au moyen de la potasse alcoolique :

$$\underset{\text{Aldéhyde benzylique}}{2(C^{14}H^6O^2)} + KHO^2 = \underset{\text{Alcool benzylique}}{C^{14}H^8O^2} + \underset{\text{Benzoate de potasse.}}{C^{14}H^5KO^4}$$

ALCOOL CINNAMYLIQUE

$C^{18}H^8(H^2O^2)$

Cet alcool a été découvert par Simon.

ALCOOL CHOLESTÉRIQUE

$C^{52}H^{42}(H^2O^2)$

La cholestérine ou alcool cholestérique est très répandue dans l'économie animale. Elle a été découverte, en 1775, par Conradi ; d'abord confondue avec d'autres substances comme le blanc de baleine (Fourcroy), elle a été caractérisée comme espèce chimique en 1815, par Chevreul, qui lui a donné le nom qu'elle porte actuellement (de χολη, bile, et στερεός, solide). Sa fonction alcoolique a été établie par M. Berthelot.

ACIDE BENZOÏQUE

$C^{14}H^6O^4$

L'acide benzoïque a été découvert, en 1608, par Blaise de Vigénère, qui lui donna le nom de *fleurs de benjoin* ; il l'obtint par sublimation du benjoin.

Lemery décrit ainsi le procédé de préparation des *fleurs de benjoin* :

« Prenez un pot de terre un peu haut et qui ait un petit rebord ; mettez dedans trois ou quatre onces de benjoin bien net et grossièrement pulvérisé, couvrez le pot d'un cornet de papier blanc, collé et doublé, et le liez tout autour sous le rebord. Placez-le sur les cendres chaudes, et quand le benjoin sera échauffé, les fleurs se sublimeront ; retirez le cornet de deux heures en deux heures, et en attachez un autre à la place ; séparez avec une plume les fleurs que vous trouverez attachées au-dedans du cornet en belles aiguilles très blanches et luisantes ; serrez-les dans un vase de verre, et quand celles qui se sublimeront ensuite commenceront à paraître jaunâtres, retirez le pot de dessus le feu, et le laissez refroidir. Ramassez vos fleurs qui occuperont non seulement le cornet, mais les parois internes du pot, et les gardez. »

« Les fleurs de benjoin, ajoute Lemery, ont une odeur agréable, mais forte et piquante, et un goût acide pénétrant. »

Schéele, en 1776, indiqua un autre mode de préparation. « On prend 4 onces de chaux vive ; on verse dessus 12 onces d'eau, et quand le bouillonnement commence à tomber, on y ajoute encore 8 livres d'eau. On prend ensuite 1 livre de benjoin réduit en poudre fine ; on le met dans une bassine étamée ; on y verse d'abord environ 6 onces de l'eau de chaux ; on mêle bien le tout, et l'on y verse peu à peu le reste de l'eau de chaux. Si on la mettait toute en une fois, le mélange se ferait plus difficilement, et le benjoin se réunirait en masse. On fait alors cuire le mélange sur un feu doux pendant une demi-heure, en remuant continuellement. On l'ôte ensuite du feu ; on le laisse quelques heures reposer tranquillement ; on décante la liqueur claire dans une cucurbite ; on verse dans la bassine 8 livres d'eau sur le résidu ; on fait bouillir une demi-heure, et on réunit encore la liqueur claire à celle qui a été séparée la première fois ; on verse encore de l'eau sur le résidu, que l'on fait bouillir comme

auparavant; on peut répéter une ou deux fois cette opération. On met enfin le résidu sur un filtre et on l'arrose plusieurs fois d'eau chaude. Dans cette opération, la terre calcaire s'unit à l'acide du benjoin, et le sépare des parties résineuses; la petite quantité de résine que l'eau de chaux a dissoute est la cause de la couleur jaune qu'elle prend. On réunit cette liqueur jaune avec toutes les eaux de lavage, et on les réduit par l'ébullition à 2 livres, que l'on filtre aussi dans la cucurbite.

« Cette réduction est nécessaire, parce qu'une grande quantité d'eau retiendrait en dissolution beaucoup de sel, qui se précipite après cela, et avec lui une petite quantité de résine qui se sépare et qui reste sur le filtre. Quand la lessive réduite à 2 livres, comme je viens de le dire, est refroidie dans la cucurbite, on y verse goutte à goutte, en remuant continuellement, de l'acide muriatique, jusqu'à ce qu'il n'occasionne plus aucun précipité, ou que la liqueur ait une saveur un peu acide. Comme les acides végétaux ont moins d'affinité avec les terres que les acides minéraux, l'acide muriatique s'unit à la terre calcaire : l'acide du benjoin, qui exige une grande quantité d'eau pour sa dissolution, est obligé de se précipiter; et la dissolution qui ne sentait auparavant que faiblement le benjoin, acquiert une forte odeur de fleurs de benjoin.

« On jette ensuite sur le filtre tout le précipité ; quand il est rassemblé, on l'arrose à plusieurs reprises avec de l'eau froide, et on le fait digérer à une douce chaleur. On évapore les eaux de lavage, et on laisse cristalliser le sel de benjoin. Si l'on veut lui donner un coup d'œil brillant, on le redissout à une douce chaleur dans une suffisante quantité d'eau, par exemple 6 onces ; on le verse chaud sur un linge dans une cucurbite qu'on a fait chauffer auparavant, et on obtient, par le refroidissement, de beaux cristaux que l'on sépare par le filtre. On retire le sel qui peut rester encore en dissolution par des évaporations et des cristallisations successives. »

« Le sel obtenu par ce procédé, ajoute Schéele, n'est point chargé d'huile empyreumatique, comme les fleurs de benjoin ordinaires, et n'en a par conséquent point l'odeur. On retire de cette manière autant et même plus de sel que par la distillation.

La composition de l'acide benzoïque n'a été établie qu'en 1832 par Liebig et Wöhler.

Les relations de l'acide benzoïque avec la benzine ont été établies simultanément, en 1833, par M. Péligot et par Mitscherlich. En distillant le benzoate de chaux, M. Péligot obtint une matière huileuse, brune, plus dense que l'eau, qui était formée par le mélange de plusieurs substances, qu'il isola les unes des autres par des distillations fractionnées. Il sépara ainsi une huile limpide, plus légère que l'eau, d'une odeur fraîche rappelant celle des amandes amères, d'une seconde huile tenant en dissolution de la naphtaline. L'analyse du premier liquide le conduisit à la formule C^6H^3, c'est-à-dire à la formule de l'un des hydrogènes carbonés trouvés par Faraday. Ce liquide était la benzine.

Alcools diatomiques

Les alcools diatomiques ont été découverts par Wurtz, en 1859; il leur a donné le nom de glycols, qui rappelle la double analogie qui les rattache à l'alcool d'une part, à la glycérine de l'autre.

Ces composés exigent pour s'éthérifier complètement 2 équivalents d'un acide monobasique, avec élimination de 2 équivalents d'eau, exactement comme un acide bibasique exige deux équivalents de base pour se neutraliser complètement. Ils possèdent donc une capacité de saturation double de celle de l'alcool ordinaire et de ses homologues ; c'est ce qu'on exprime en disant qu'ils sont diatomiques.

GLYCOL OU ÉTHYLGLYCOL

« On sait, dit Wurtz, dans son Mémoire sur les glycols présenté à l'Académie des sciences en 1859, que les travaux mémorables de M. Chevreul ont établi une analogie évidente entre les corps gras neutres et les éthers composés et, par suite, entre la glycérine et l'alcool. Cette analogie s'est révélée d'abord par les phénomènes de la saponification de tout point comparables, et par les conditions qui les provoquent et les accompagnent et par la nature des produits formés, au dédoublement des éthers composés. Parmi les preuves les plus concluantes qu'on puisse citer à cet égard, nous rappellerons ici le fait si bien établi par M. Chevreul de l'absorption de l'eau par les corps gras neutres, dans les procédés de la saponification, fait qui s'est vérifié plus tard pour les éthers composés. MM. Dumas et Boullay ont démontré, en effet, que la combinaison des acides avec l'alcool était toujours accompagnée de la formation et de l'élimination d'une certaine quantité d'eau, et que réciproquement les éthers composés pour se dédoubler en acide et en alcool avaient besoin d'absorber les éléments de l'eau, réactions fondamentales et qui, pour la première fois dans ce travail vraiment classique, ont été exprimées par des formules atomiques.

« En interprétant les résultats obtenus par MM. Chevreul et Lecanu dans la saponification de la stéarine, Gmelin a été amené à conclure que 1 équivalent de cette substance renfermait pour 1 équivalent de glycérine 2 équivalents d'acide stéarique (considéré comme bibasique), moins les éléments de 8 équivalents d'eau, et qu'en général les corps gras neutres représentaient des combinaisons conjuguées de 1 atome de glycérine avec 2 atomes d'un acide bibasique ou 4 atomes d'un acide monobasique moins 8 atomes d'eau. Plus tard, M. Duffy a montré que la quantité de stéarine qui, en se saponifiant, forme 1 équivalent d'acide stéarique, ne perd que 2 équivalents de carbone pour former de la glycérine. On pouvait en conclure que la quantité de stéarine qui fournit par la saponification 3 équivalents d'acide stéarique, perd en même temps 6 équiva-

lents de carbone pour former de la glycérine, et que, par conséquent, 1 équivalent de stéarine donne en se saponifiant 3 équivalents d'acide stéarique pour 1 équivalent de glycérine. Mais M. Duffy n'a pas su tirer de ses expériences cette conclusion importante. Ce chimiste appelait 1 équivalent de stéarine la quantité de ce corps qui donne par la saponification 1 équivalent d'acide stéarique, et il était réservé à M. Berthelot de montrer que le vrai équivalent de la stéarine est la quantité de ce corps qui, en se saponifiant, se dédouble en 3 équivalents d'acide stéarique et en 1 équivalent de glycérine. Par de nombreuses expériences synthétiques, M. Berthelot a prouvé que pour se saturer complètement, la glycérine se combine à 3 équivalents d'un acide monobasique en donnant lieu à l'élimination de 6 équivalents d'eau.

« On sait, d'un autre côté, que les alcools ordinaires, pour s'éthérifier, se combinent à un seul équivalent d'un acide monobasique en donnant lieu à l'élimination de 2 équivalents d'eau. M'appuyant sur ces faits, il m'a semblé qu'il devait exister entre la glycérine et les alcools ordinaires des alcools particuliers qui, pour s'éthérifier complètement, se combineraient à deux équivalents d'un acide monobasique en donnant lieu à l'élimination de 4 molécules d'eau.

« L'expérience est venue confirmer ces prévisions que personne n'avait énoncées ni explicitement ni implicitement. J'ai réussi à former une série de composés, intermédiaires entre les alcools proprement dits et la glycérine, et dont les combinaisons marquent, pour ainsi dire, le passage entre les corps gras neutres et les éthers composés. Je nomme ces substances *glycols* ou *alcools diatomiques* ; glycols, pour marquer la double analogie qui les relie à la glycérine d'une part, à l'alcool de l'autre ; alcools diatomiques, pour exprimer ce qu'il y a de plus fondamental dans leurs propriétés, savoir une capacité de saturation double de celle de l'alcool ordinaire.

« Les glycols que j'ai obtenus jusqu'à aujourd'hui sont au nombre de quatre, savoir :

Le glycol ordinaire	$C^2H^6O^2$
Le propylglycol	$C^3H^8O^2$
Le butylglycol	$C^4H^{10}O^2$
L'amylglycol	$C^5H^{12}O^2$

« Je les ai obtenus artificiellement, par synthèse, à l'aide du gaz oléfiant et de ses homologues. On sait que ces hydrogènes carbonés s'unissent directement au chlore et au brome pour former des combinaisons analogues à la liqueur des Hollandais, et que le gaz oléfiant et le gaz propylène se combinent même à l'iode. Ces composés renferment 2 équivalents de chlore, de brome ou d'iode. J'ai réussi à les transformer directement en éthers des glycols en les traitant par les sels d'argent secs. Les éthers des glycols étant donnés, il suffit de les décomposer par les alcalis pour isoler les glycols eux-mêmes. »

Wurtz prépara le glycol en faisant agir la liqueur des Hollandais bromé, $C^4H^4Br^2$, sur l'acétate d'argent :

$$C^4H^4Br^2 + 2C^4H^3AgO = 2AgBr + C^4H^2(C^4H^3O^3)(C^4H^3O^3).$$

Il obtint ainsi du bromure d'argent et un éther composé qu'il saponifia par la potasse ; il se forma du glycol et de l'acétate de potasse :

$$C^4H^2(C^4H^4O^4)(C^4H^4O^4) + 2KO.HO = C^4H^2(H^2O^2)(H^2O^2) + 2KO.C^4H^3O^3.$$

Les éthers du glycol furent ensuite préparés par Wurtz.

Pour préparer le propylglycol, Wurtz fit réagir le bromure de propylène sur l'acétate d'argent ; il obtint ainsi le propylglycol acétique, qu'il décomposa ensuite par un alcali.

Il obtint de la même manière le butylglycol, en faisant réagir le bromure de butylène sur l'acétate d'argent, puis décomposant par la potasse le butylglycol acétique ainsi obtenu.

Au moyen du bromure d'amylène, en suivant une marche identique, il obtint l'amylglycol.

NÉVRINE

La névrine, alcali-alcool, est un liquide sirupeux très alcalin que l'on rencontre dans la bile, dans la pulpe du cerveau et dans le jaune d'œuf. Elle a été découverte, en 1849, par Strecker, dans la bile du porc et du bœuf. Elle a été étudiée surtout par MM. Liebreich et Baeyer. Wurtz l'a préparée, par synthèse, en ajoutant 3 parties de triméthylamine à 4 parties de glycol chlorhydrique, puis en chauffant ce mélange à 100°, pendant quelques heures, dans un tube scellé.

CHAPITRE V

LES CORPS GRAS ET LEURS DÉRIVÉS

Alcools triatomiques et leurs dérivés

CORPS GRAS NEUTRES

Les corps gras sont des principes naturels présentant un ensemble de caractères communs ; ils sont liquides ou fusibles à une température peu élevée, incolores, inodores à l'état de pureté, plus légers que l'eau, insolubles dans ce liquide, non volatils, tachant le papier en le rendant transparent sans que la chaleur lui restitue son opacité, et donnant au toucher une sensation particulière. On les rencontre dans le règne animal et dans le règne végétal : chez les végétaux, ils se trouvent généralement dans les graines (huiles d'œillette, de colza, etc.), et quelquefois dans les parties charnues des fruits (huiles d'olive, de laurier, etc.); chez les animaux la matière grasse se trouve dans les alvéoles du tissu cellulaire.

Les corps gras ont reçu, dans le langage vulgaire, des noms particuliers; ainsi on appelle :

Huiles, ceux qui sont liquides à la température ordinaire, que leur origine soit animale ou végétale ;

Beurres, ceux qui sont ordinairement mous de + 20 à + 36°, et rarement au-delà; ils proviennent de certaines graisses oléagineuses et du lait des mammifères ;

Graisses, ceux qui proviennent de diverses parties des animaux et qui sont solides à la température ordinaire.

Jusqu'aux premières années de ce siècle, la nature des corps gras resta inconnue. Pour Macquer, toute huile est composé de phlogistique, d'acide, d'eau et de terre ; l'eau et la terre y sont peut-être combinées ensemble et n'existent dans l'huile que sous la forme d'acide. La graisse n'est qu'une huile douce, concrète, non volatile, qui ne doit sa consistance qu'à un acide qui lui est intimement uni.

« Toutes les propriétés qu'on a découvertes dans les huiles en général, disait Fourcroy en 1805, et l'analyse exacte qu'on en a faite depuis les nouveaux procédés de la chimie pneumatique, ont prouvé que le corps huileux est un composé d'hydrogène et de carbone, contenant souvent une petite quantité d'oxygène, et présentant une foule de variétés d'après les proportions de ces trois principes. Voilà pourquoi toute huile finit toujours par se réduire au dernier terme de son analyse en eau et acide carbonique ». La graisse, suivant le même chimiste, n'est qu'une huile épaissie par l'acide sébacé. L'opinion de Fourcroy sur les huiles est fondée sur les expériences analytiques de Lavoisier, faites en 1784. Lavoisier avait trouvé, dès cette époque, que les huiles fixes sont formées de 21 parties d'hydrogène et de 79 parties de carbone. « Peut-être les substances huileuses solides, écrivait Lavoisier en 1789, telles que la cire, contiennent-elles, en outre, un peu d'oxygène auquel elles doivent leur état solide ».

La question en resta là jusqu'au commencement de 1815. A cette époque, Braconnot découvrit, presque simultanément avec Chevreul, ce fait général, que les corps gras se composent de deux parties, l'une solide, l'autre liquide, auxquelles il donna le nom de *suif absolu* et d'*huile absolue*. « En réfléchissant sur cette variation infinie qu'on observe dans la consistance des graisses, dit-il dans son Mémoire sur la nature des cops gras, lu le 9 février 1815, et voyant d'ailleurs que le suif et l'huile semblent être les deux extrêmes de cette consistance, il me parut qu'avec ces deux corps mélangés en diverses proportions, la nature pouvait produire cette diversité de corps gras qu'on observe dans les êtres organisés ; pénétré de cette conjecture qui me parut spécieuse, je m'empressai de chercher parmi les réactifs chimiques quelques substances capables de séparer le suif et l'huile que je supposai exister dans toutes les graisses ; mais je n'en trouvai aucun qui put remplir mon attente, lorsqu'enfin un moyen fort simple s'offrit à ma pensée, et confirma pleinement ma conjecture. Il est fondé sur la propriété physique qu'a l'huile de s'imbiber facilement dans le papier gris, lequel n'est point taché par le suif dans son état de pureté. C'est en appliquant ce modèle d'analyse aux corps gras, que je suis parvenu à découvrir les deux substances qui les composent, et à déterminer leurs proportions respectives ».

Braconnot appliqua ce moyen à l'analyse d'un certain nombre de graisses et d'huiles. Nous ne citerons ici de son mémoire que ce qui a rapport au beurre et à l'huile d'olive ; ces deux exemples suffiront pour montrer l'opinion de ce chimiste sur la constitution des corps gras.

« *Beurre fondu.* — Du beurre fondu a été comprimé à l'aide d'une forte presse pendant plusieurs jours, à la température de zéro, entre plusieurs doubles de papier brouillard, en ayant soin de le renouveler jusqu'à ce qu'il cessât de se tacher ; pressé de nouveau comme la première fois à une température de 15° R., on a fini par obtenir une matière blanche, cassante, au moins aussi compacte que le beurre de cacao ou que le suif le plus dur, d'une odeur et d'une saveur de suif très prononcée ; soupçonnant qu'elle pouvait retenir encore quelque trace de matière huileuse, elle a été fondue, et on y a mêlé une petite quantité d'huile volatile de térébenthine : la matière figée et pressée jusqu'à siccité dans du papier brouillard, a offert une substance que l'on a maintenue en

fusion pendant quelque temps ; figée, elle était sèche, cassante avec éclat, et se fondant au même degré de chaleur que le suif absolu de bœuf, température que j'ai trouvé être de 46° R., tandis que nous verrons que le suif de mouton exige, pour se fondre, 49° du même thermomètre. Le suif de beurre de vache est, en effet, semblable à celui qui existe dans les diverses parties du corps de cet animal : résultat qui pourra conduire à quelques conséquences physiologiques. Pour obtenir l'huile de beurre, on a humecté d'eau tiède le papier gris dans lequel le beurre avait été comprimé ; puis on en a fait un nouet qui a été soumis à l'action de la presse, et il en est résulté une huile parfaitement fluide. On peut aussi obtenir, ainsi que je m'en suis assuré, une partie de l'huile de beurre, en la coulant dans un vase muni à sa partie inférieure d'une ouverture que l'on débouche lorsque le beurre est figé ; au bout d'un certain temps, et à la température moyenne, il en découle une assez grande quantité d'huile qui peut servir avec avantage à la préparation de certains mets.

« L'huile de beurre obtenue à une basse température est un liquide d'une couleur jaune, comme la plupart des huiles fixes des végétaux, d'une odeur et d'une saveur particulière au beurre.....

« 100 parties de beurre fondu des Vosges, recolté pendant l'été, m'ont donné pour produit à la température zéro :

Huile	60
Suif	40
	100

Mais ces proportions sont sujettes à varier.

« *De l'huile d'olive.* — L'huile extraite des olives n'est pas non plus, comme on l'a cru, un principe immédiat simple ; elle est composée, comme presque tous les corps gras, de deux substances distinctes. De l'huile d'olive d'une bonne qualité a été exposée pendant deux jours à la température de — 5° R. ; elle s'est prise en une masse qui avait la consistance du miel ; pressée à ce même degré de froid dans du papier brouillard, il en est résulté un suif d'un blanc éclatant, inodore, peu sapide et d'une fermeté comparable au suif de bœuf, mais d'une fusibilité bien supérieure, car il se liquéfie à 16° R. Les alcalis, en agissant sur ce suif, le métamorphosent en huile soluble dans l'alcool, et en un adipocire qui ne fond qu'à 50° R. L'huile d'olive ainsi isolée de son suif et pénétrant le papier qui avait servi à le comprimer, en a été séparée, en l'humectant d'eau tiède et en le soumettant à la presse. Cette huile a l'odeur et la saveur de l'huile d'olive ; mais exposée à une température de 10° R., elle ne se fige plus ; quoiqu'exposée à un froid plus considérable, il s'en sépare encore une petite quantité de suif. »

100 parties d'huile d'olive donnèrent à Braconnot :

Huile d'un jaune verdâtre	72
Suif très blanc	28
	100

Braconnot examina ensuite l'action des acides et des alcalis sur le suif. « Les

auteurs de chimie se contentent de dire que l'acide sulfurique décompose et charbonne la graisse surtout à l'aide de la chaleur ; mais il ne paraît pas qu'on ait examiné avec soin les résultats de cette action. Si on verse de l'acide sulfurique concentré dans du suif fondu, il se forme aussitôt par l'agitation une véritable combinaison dans laquelle l'acidité a disparu en grande partie. Sur une partie de suif de mouton fondu, on a ajouté une demi-partie d'acide sulfurique, et on a étendu aussitôt la combinaison qui était d'une couleur rougeâtre, dans une grande quantité d'eau bouillante qui s'est emparée de l'acide sulfurique, et a abandonné la matière grasse. Celle-ci, après avoir été lavée à plusieurs reprises, n'avait pas sensiblement perdu de son poids, mais elle avait acquis une consistance moins ferme que le suif employé ; celui-ci s'était effectivement transformé en une petite quantité d'huile et en une substance fort analogue à la cire. Pour isoler ces deux substances l'une de l'autre, la masse oléo-cireuse, bien dépouillée d'acide sulfurique, a été fondue, et on y a ajouté la moitié de son poids d'alcool ; l'union s'est opérée aussitôt avec une promptitude vraiment extraordinaire, et par le refroidissement, il en est résulté une masse figée que l'on a renfermée dans un linge neuf ; par une pression graduée, on a expulsé l'alcool chargé de la matière huileuse, et on a achevé la compression dans du papier gris. La matière solide ainsi obtenue n'était pas encore parfaitement blanche, quoique traitée plusieurs fois par l'alcool ; mais au moyen de l'éther chaud qui la dissout aussi avec une extrême facilité, on réussit beaucoup mieux à l'obtenir d'une blancheur parfaite. Cette substance est sèche, sonore comme les corps durs, susceptible d'être réduite en poudre, cassante avec plus d'éclat que la cire blanche, en ayant même l'odeur, la saveur et la propriété de cirer les corps ; mais elle n'a point la même ténacité, et au lieu de recevoir les diverses empreintes que les doigts lui impriment lorsqu'elle est légèrement ramollie, elle s'égrène plutôt et semble se réduire en une poudre lamelleuse.....

« Elle se rapproche de l'adipocire, notamment par la faculté qu'elle partage avec ce dernier de se combiner immédiatement avec les alcalis pour former du savon, tandis que les autres graisses ne deviennent susceptibles de s'y unir complètement qu'après une longue ébullition et en éprouvant une altération qui les rapproche de la substance cireuse dont nous cherchons à établir les propriétés. Cette dernière a tellement d'aptitude à se combiner avec les alcalis qu'elle dégage l'acide carbonique des carbonates alcalins pour former du savon.....

« Nous venons de voir que les acides, en agissant sur le suif, le métamorphosent en substance fort analogue à la cire, et en huile très soluble dans l'alcool. L'action des alcalis nous offrira à peu près les mêmes résultats. Du suif de bœuf a été saponifié par la potasse ; cette combinaison dissoute dans une grande quantité d'eau, n'a point laissé déposer de matière nacrée telle qu'elle a été décrite par M. Chevreul. On a versé dans cette liqueur savonneuse de l'acide muriatique en léger excès, qui en a séparé la matière grasse, laquelle, bien lavée à l'eau bouillante, a été maintenue en fusion pendant quelque temps pour vaporiser l'eau qu'elle retenait dans ses molécules ; figée, elle était plus molle que le suif qui a servi à la produire, et contenait à peu près le tiers de son poids d'une huile formée pendant la saponification. Cette matière a été fondue,

puis mêlée avec un poids égal au sien d'alcool, l'union s'est opérée sur le champ, et par le refroidissement, on a obtenu une masse blanche, concrète, que l'on a fortement exprimée dans un linge; il a passé un liquide alcoolique jaunâtre, lequel abandonné à l'air pendant quelque temps a laissé déposer des flocons d'adipocire; ce liquide évaporé a laissé une huile assez fluide, d'une rancidité considérable : elle diffère de la plupart des autres huiles fixes, par la propriété qu'elle possède de se dissoudre dans l'alcool et dans l'éther avec la plus grande facilité.....

« La matière adipocireuse restée dans le linge après l'expression a été redissoute dans l'alcool chaud; la masse figée, puis exprimée de nouveau, a été pressée ensuite dans du papier gris, et on a obtenu un adipocire blanc qui ressemble beaucoup à ceux que nous avons produit par l'action des acides sur le suif..... »

Ainsi Braconnot avait découvert, en 1815, que les corps gras se composent de deux parties : d'une partie solide et d'une partie liquide. Chevreul, comme nous allons bientôt le voir, était arrivé au même résultat quelque temps avant lui. Mais il restait à caractériser les acides gras et la glycérine, à séparer les acides gras les uns des autres, et à donner une théorie de la constitution des corps gras et de la saponification. Ces grandes découvertes étaient réservées à Chevreul.

Pour être impartial, il convient de rapporter ici qu'après la publication du Mémoire de Braconnot dans les *Annales de chimie*, Chevreul écrivit une lettre aux rédacteurs de ce recueil pour réclamer la priorité des faits énoncés par Braconnot: « Vous venez d'imprimer, dit Chevreul, dans le dernier numéro de vos *Annales*, un mémoire de M. Braconnot, dont l'objet principal est de prouver que les corps gras sont formés de deux principes, qui diffèrent surtout l'un de l'autre par la fusibilité. Ayant été conduit depuis longtemps à ce résultat par les recherches que j'ai présentées à l'Institut, dans le cours des années 1813 et 1814, ces recherches n'ayant été imprimées qu'en partie dans vos *Annales*, et le Mémoire de M. Braconnot n'étant accompagné d'aucune note qui assure ma priorité, je vous prie de bien vouloir publier cette réclamation.

« Dans mon premier Mémoire sur les corps gras (5 juillet 1813), j'ai décrit la *margarine*; je l'ai regardée comme le type d'un nouveau genre de substances grasses qui possèdent les propriétés caractéristiques des acides. Dans mon second Mémoire (2 novembre 1813), j'ai démontré : 1° que le savon de graisse de porc et de potasse contenait deux savons; l'un formé de margarine, l'autre d'une substance analogue, que j'ai nommée *graisse fluide*, en attendant qu'elle fût mieux connue; 2° que la saponification de la graisse donnait, outre ces deux substances, du *principe doux des huiles* et des *principes odorant et colorant*. Dans le troisième Mémoire, lu à l'Institut le 4 avril 1814 (c'est-à-dire dix mois avant la lecture publique du travail de M. Braconnot), j'ai cherché quelles étaient les causes de la saponification; et ayant observé qu'elle avait lieu sans le contact du gaz oxygène, sans la production d'acides acétique et carbonique, et que la margarine, la graisse fluide et le principe doux des huiles en étaient les produits les plus abondants, j'ai voulu savoir si ces corps étaient tous formés dans la graisse;

j'ai, en conséquence, tenté l'analyse de cette dernière par l'alcool, et je suis arrivé à la résoudre en deux principes gras, dont la différence principale est dans la fusibilité. J'ai prouvé que ces substances n'avaient aucun caractère des graisses saponifiées : qu'elles avaient la plus grande analogie avec les graisses naturelles ; qu'elles se saponifiaient en présentant les mêmes phénomènes, avec cette différence que les produits de leur saponification étaient dans un rapport différent pour chacune d'elles ; j'ai dit que je ne les regardais pas comme des principes immédiats d'une pureté absolue, et j'ai ajouté qu'il faudrait en rechercher les types dans les graisses qui diffèrent le plus en fusibilité. Mon analyse de la graisse de porc est certainement fondamentale pour celle des corps gras en général ; aussi m'a-t-elle conduit à entreprendre celles du beurre, des graisses d'homme, de femme, de mouton, de bœuf, etc. Les détails de ces analyses n'ont point été publiés ; mais les résultats en ont été annoncés à l'Institut le 19 septembre 1814, à la suite de la lecture de mon cinquième Mémoire, où j'ai exposé les propriétés distinctives de trois corps confondus sous le nom d'*adipocire*, et où j'ai fait connaître une troisième espèce de substance grasse douée de l'acidité.

« Quant aux huiles végétales, je n'ai examiné que l'huile d'olive : j'ai retiré de son savon deux substances grasses acides, dont l'une est plus fusible que la margarine de graisse de porc, et dont l'autre m'a paru avoir tant d'analogie avec la graisse fluide du savon de cette dernière graisse, que j'ai dit, dans mon deuxième Mémoire, que ces rapports entre des corps si différents étaient, sans doute, dignes d'être remarqués ; qu'il n'était pas douteux qu'ils en feraient découvrir d'autres dans les matières qui leur avaient donné naissance. *J'ai séparé l'huile d'olive, par le froid et l'imbibition du papier, en deux substances différentes.* J'ai entretenu la Société Philomatique de ces recherches dans le courant de l'année dernière ; mais je ne les ai point imprimées en détail, par la raison que je voulais les constater sur des huiles d'olive dont la pureté me serait bien connue, et que je voulais avoir terminé mes travaux sur les corps gras d'origine animale. Cependant, dans le premier volume des *Éléments de physiologie végétale et de botanique* de M. Mirbel, imprimé depuis plusieurs mois, on trouvera des vues générales sur la composition des principes immédiats des végétaux, où je considère la plupart des huiles comme étant formées de plusieurs principes gras et de principes odorant et colorant.

« En terminant cette lettre, je vous annoncerai les conclusions auxquelles j'ai été conduit par des travaux qui ne tarderont pas à être publiés : 1° j'ai reconnu que la soude, la baryte, la strontiane, la chaux, le protoxyde de plomb, l'oxyde de zinc faisaient éprouver à la graisse de porc les mêmes changements que ceux qu'elle éprouve de la part de la potasse ; 2° j'ai déterminé le poids de graisse qu'une quantité donnée de potasse peut saponifier ; 3° j'ai déterminé la capacité de saturation de la margarine et de la graisse fluide ; et les analogies que j'avais fait observer précédemment entre ces substances et les acides, entre les savons et les sels, se trouvent pleinement confirmées par ces expériences ; 4° j'ai trouvé la raison pour laquelle on emploie, dans la fabrication du savon, des lessives alcalines de plus en plus fortes ; 5° j'ai analysé les produits formés à différentes époques pendant la saponification faite en grand, et je puis expliquer les phéno-

mènes principaux que présente cette opération. J'explique en même temps les raisons qui ont fait croire que l'air favorisait la saponification et la manière dont un sous-carbonate agit sur les corps gras non saponifiés; 6° après avoir fait l'analyse du beurre de vache, des graisses d'homme, de femme, de bœuf, de mouton et de jaguar, j'ai fait celles de leurs savons à base de potasse et de soude, et j'ai observé quelques différences entre les principes gras de ces graisses, je puis assurer qu'elles ont cependant les plus grands rapports : elles donnent toutes du principe doux, une graisse fluide et une matière nacrée dont la margarine présente, à la vérité, quelque différence d'avec celle de la graisse de porc, etc. »

On voit que, même dès l'année 1815, les idées de Chevreul sur la composition des corps gras étaient fixées; elles sont beaucoup plus complètes que celles émises par Braconnot à la même époque. On peut cependant accorder à ce dernier chimiste, sans faire tort à la gloire de Chevreul, qu'il découvrit, en même temps que cet illustre savant, que les corps gras sont formés de plusieurs principes particuliers mélangés en différentes proportions, c'est-à-dire que ce sont des mélanges de véritables principes immédiats. Les découvertes de Chevreul, dont nous allons nous occuper maintenant, sont beaucoup plus importants; c'est seulement à partir de la publication de ses Mémoires qu'on put considérer la connaissance de la constitution des corps gras comme acquise à la science.

Chevreul démontra, en effet, dès 1815, que les corps gras sont des mélanges à proportions variables de stéarine, de palmitine ou margarine, d'oléine, de butyrine, etc. Il fit connaître également la composition et le dédoublement par les alcalis de chacun de ces composés. Ces principes, en effet, mis en contact avec un alcali en dissolution dans l'eau, s'émulsionnent, puis se décomposent peu à peu, surtout sous l'influence de la chaleur; ils donnent ainsi naissance à des sels, formés respectivement par les acides stéarique, margarique, oléique, butyrique, etc., unis à une substance particulière, la glycérine. Il assimila les corps gras aux éthers, c'est-à-dire qu'il les considéra comme étant formés par l'association de la glycérine, jouant le rôle d'alcool, avec les acides margarique, stéarique et oléique, etc. Parmi les preuves les plus concluantes, il cita le fait fondamental de l'absorption de l'eau par les corps gras neutres dans leur saponification, fait qui a été vérifié plus tard et généralisé par Dumas et Boullay dans leur Mémoire sur les éthers.

On rendra pleinement hommage à cet illustre chimiste et on reconnaîtra toute la profondeur de ses vues, si on pense qu'à l'époque où il fit ces magnifiques travaux théoriques et pratiques, la chimie organique n'existait pas encore, et qu'il dut créer les méthodes analytiques dont il fit usage pour séparer les uns des autres des corps offrant la plus grande ressemblance entre eux.

Cette analogie entre les corps gras neutres et les éthers s'est révélée à Chevreul par les phénomènes de la saponification. Berthollet avait attribué la formation des savons à l'affinité de l'huile pour l'alcali ; il regardait « les savons comme des composés dans lesquels des bases salifiables étaient neutralisées par des matières grasses, dont l'action était analogue à celle des acides. » Fourcroy, à la suite de ses recherches sur le gras de cadavre, avait émis une nouvelle théo-

rie ; il attribuait la formation des savons et des emplâtres à l'oxydation de l'huile sous l'influence de l'air et des alcalis ou oxydes métalliques. Les beurres végétaux, les cires, la matière grasse concrète de cadavre, celle que produit le savon décomposé par un acide, le blanc de baleine, la cholestérine, sont confondus par lui sous le nom générique d'*adipocire* et regardés comme des espèces d'*oxydes d'huiles fixes ;* il attribuait leur naissance, conformément aux idées de Lavoisier à ce sujet, à une fixation d'oxygène dans ces huiles.

Braconnot rejeta, dans son Mémoire sur les corps gras, la théorie de Fourcroy : « Lorsque, dit-il, on fait agir un acide ou un alcali sur un suif, les trois principes qui le constituent, savoir : l'hydrogène, l'oxygène et le carbone, qui étaient dans un état d'équilibre, se séparent et se combinent dans un autre ordre pour donner naissance à de l'adipocire et à une huile très soluble dans l'alcool. » Il y a loin de cette théorie vague à la véritable théorie de la saponification, telle qu'elle ressortit des travaux de Chevreul.

Voici la marche que suivit Chevreul pour saponifier par la potasse les graisses, l'huile de dauphin et de marsouin, le beurre, telle qu'il la décrite dans ses recherches sur les corps gras d'origine animale (1823) :

« On prend 4 parties de la matière qu'on veut saponifier et 3 parties d'eau qui tiennent en dissolution 1 partie de potasse caustique ; on met le tout dans une capsule de porcelaine, que l'on expose ensuite à une température de 100° ; on doit remplacer l'eau qui s'évapore et éviter que le savon ne s'attache au fond de la capsule, surtout si l'on chauffe au bain de sable. On reconnaît que la saponification est opérée lorsque la masse est homogène, demi-transparente, et qu'elle forme avec l'eau bouillante une dissolution parfaitement limpide. Lorsque la saponification s'opère, il se développe avec la plupart des corps gras une odeur aromatique qui n'est pas désagréable.

« On ajoute assez d'eau à la masse savonneuse pour obtenir une dissolution qui ne soit pas filante quand elle est exposée à une température de 50° ; on la décompose ensuite par l'acide tartarique ou phosphorique, en ayant soin de ne mettre que la quantité d'acide suffisante pour séparer la matière grasse saponifiée de la potasse à laquelle elle est unie. Lorsque la totalité de cette matière est fondue et rassemblée à la surface du liquide aqueux, on la laisse refroidir afin qu'elle se fige, puis on décante le liquide aqueux ; on lave la matière grasse saponifiée avec de l'eau jusqu'à ce que celle-ci n'en sépare plus rien. Lorsqu'on opère sur de l'huile de dauphin, sur du beurre et des substances qui donnent des acides volatils analogues aux acides phocénique, butyrique, etc., il faut éviter de trop chauffer la masse savonneuse que l'on décompose par l'acide tartarique ou phosphorique, et il faut surtout que la matière grasse que l'on soumet à l'action de l'eau pour en séparer les acides volatils ne soit exposée à l'air que le moins possible. Si on opère sur de petites quantités, il est avantageux de laver la matière grasse dans un flacon fermé.

« Je vais exposer la manière d'analyser : 1° la *matière grasse saponifiée*, qui peut être formée de trois acides, le *stéarique*, le *margarique* et l'*oléique* ; 2° le *liquide aqueux*, qui contient toujours de la glycérine, et dans plusieurs cas un ou plusieurs acides volatils. »

Suit une marche analytique pour séparer les acides gras les uns et des autres, et pour obtenir la glycérine, dans les détails de laquelle nous n'entrerons pas. (Voir Chevreul, *Recherches sur les corps gras*, 1823, page 200).

Après avoir constaté que la saponification pouvait avoir lieu dans le vide, sans dégagement comme sans absorption de gaz, Chevreul conclut, d'après les analyses élémentaires comparées des produits de la saponification, que celle-ci consistait uniquement dans la fixation des éléments de l'eau sur la matière grasse qui se dédoublait alors en glycérine et acides gras.

« 100 parties de chaque sorte de graisse (de mouton, de porc et d'homme) ont été saponifiées par la potasse. Les savons ont été décomposés par l'acide phosphorique faible ; on a obtenu des *acides gras hydratés* et des liquides aqueux tenant en dissolution de la glycérine, du surphosphate et du phosphate de potasse ; on a fait évaporer à siccité au bain-marie les liquides aqueux ; les résidus ont été traités par l'alcool froid. Les liqueurs alcooliques ont été concentrées au bain-marie, et les résidus ont été exposés au vide sec pendant 120 heures, comparativement avec 0 gr.,5 de glycérine d'huile d'olive qui avait été amenée au même degré de densité que les autres glycérines, et dont la composition avait été préalablement déterminée. On a ensuite incinéré les glycérines, et l'on a soustrait la matière inorganique fixe qu'elles contenaient.

	Graisse de mouton 100	de porc 100	d'homme 100
ont donné :			
Acides hydratés	96,50	95,90	96,18
Glycérine	8,00	8,82	9,66
	104,50	104,72	105,84

« La somme des poids de la glycérine et des acides hydratés de chaque sorte de graisse est plus grande que le poids de la graisse soumise à l'action de l'alcali.

« Puisque la saponification s'opère dans le vide, et sans qu'il y ait dégagement d'aucun gaz, il faut qu'il y ait eu de l'eau fixée dans les produits de la saponification. Cette eau peut avoir été fixée dans deux circonstances : d'abord pendant l'action de l'alcali, ensuite lorsque les acides ont été séparés de la potasse au moyen de l'acide phosphorique. Je remarquerai que l'augmentation de poids est certainement plus grande que celle qui résulte de l'expérience, car les opérations assez multipliées au moyen desquelles la glycérine a été séparée des acides hydratés n'ont pu être pratiquées sans perte ; et d'un autre côté, lorsqu'on a séché la glycérine et les acides hydratés par l'action de la chaleur on en a indubitablement volatilisé, toutes les deux étant susceptibles de s'évaporer, surtout quand on les chauffe au milieu de l'atmosphère ; ajoutez à ces pertes celle qui a dû résulter de la réaction de l'oxygène de l'air sur le carbone et l'hydrogène de ces mêmes matières ».....

« En définitive, ajoute Chevreul, dans la saponification la graisse se divise en deux parties très inégales :

« A, l'une, au moins égale au $\frac{92}{100}$ du poids de la graisse, est formée d'oxygène

de carbone, et d'hydrogène. Ces deux derniers sont entre eux dans un rapport peu différent de celui où ils se trouvent dans la graisse ; mais leur proportion relativement à l'oxygène est plus forte que dans cette dernière.

« B. l'autre portion, également formée d'oxygène, de carbone et d'hydrogène, fixe de l'eau pour constituer la glycérine d'une densité de 1,27. »

Ces faits bien constatés, Chevreul fit preuve d'une rare sagacité dans les conjectures qu'il proposa sur la composition immédiate des corps gras. « Mais les conjectures suivantes, relatives à l'arrangement des éléments qui constituent plusieurs espèces de corps gras, sont, je l'avoue, des hypothèses qu'on ne pourra guère démontrer complètement : malgré cela je les expose, dans la persuasion où je suis qu'elles sont susceptibles de suggérer de nouvelles recherches.

« Nous avons vu que la phocénine et la butirine, qui ne sont pas acides, donnent, quand on les traite par la potasse, des acides et de la glycérine ; qu'exposées à l'action simultanée de l'air et de la chaleur, elles deviennent odorantes et susceptibles de céder à la magnésie les principes de leur odeur. Les éthers végétaux et l'éther nitreux, qui passent pour être des combinaisons d'acides et d'alcool, présentent des propriétés analogues. Ils ne sont point acides ; quand on les traite par la potasse, ils se réduisent en alcoool et en acides ; exposés à l'action de l'air et de la chaleur, une portion de leur acide est mise à nu. D'après ces analogies, n'a-t-on pas quelques raisons pour considérer la phocénine et la butirine comme des combinaisons d'acides odorants et de glycérine anhydre, ou plutôt d'une substance formée d'oxygène, de carbone et d'hydrogène, qui, en fixant de l'eau, constitue de la glycérine ?

« Si on admet le rapprochement que je fais entre la composition immédiate des éthers végétaux et celle de la phocénine et de la butirine, on ne peut s'empêcher de l'étendre aux stéarines et à l'oléine; car celles-ci ont la plus grande analogie avec la phocénine et la butirine, par la manière dont elles se comportent, non seulement quand elles sont exposées à l'action des alcalis, mais encore lorsqu'elles le sont à l'action de l'oxygène et à celle de l'acide sulfurique concentrée.

En effet :

« Les stéarines et l'oléine, sous l'influence alcaline, se changent en glycérine et en acides gras fixes, comme la phocénine et la butirine se changent en glycérine et en acides gras volatils.

« Les stéarines et l'oléine, exposées à l'action de l'oxygène, deviennent acides ; et si alors il se produit des acides volatils et un produit aromatique non acide, il se manifeste des acides gras fixes, comme il se manifeste des acides phocénique et butirique, lorsque la phocénine et la butirine sont exposées à l'action de l'oxygène.

« Lorsqu'on met les stéarines et l'oléine avec l'acide sulfurique concentré, il se manifeste des acides gras fixes et peut être de la glycérine ; de même qu'en exposant la phocénine et la butirine à l'action de l'acide sulfurique concentré, il se manifeste des acides phocénique et butirique, et peut-être de la glycérine ».

L'examen des phénomènes de la saponification conduisit Chevreul à deux hypothèses distinctes, relativement à la constitution des corps gras naturels, hy-

pothèses entre lesquelles la science est demeurée incertaine jusqu'au jour où la synthèse en a décidé. D'après l'une, les corps gras neutres seraient comparables aux éthers et aux sels, c'est-à-dire formés par l'association de la glycérine et d'un corps gras. C'est l'hypothèse que Chevreul a exposée dans les pages que nous venons de transcrire. Dans l'autre, les corps gras sont formés « d'oxygène, de carbone, d'hydrogène dans des proportions telles qu'une partie de leurs éléments représente un acide gras fixe ou volatil, tandis que l'autre portion, plus de l'eau, représente la glycérine ». D'après cette seconde hypothèse, les corps gras neutres, sous l'influence des réactifs, donneraient naissance à de nouveaux groupements, déterminés par des conditions nouvelles d'équilibre, et qui n'offriraient aucune relation avec la constitution des corps décomposés.

La synthèse a maintenant établi la constitution des corps gras, et démontré que la glycérine et les acides gras y préexistent, au moins virtuellement, et que ce ne sont pas les produits d'une destruction radicale.

« Comment se fait-il, disait Chevreul, que les acides stéarique, margarique, oléique, etc., mis en contact avec la glycérine, ne reproduisent pas des stéarines, de l'oléine, etc. ? C'est qu'en présentant ces corps l'un à l'autre, ils sont à l'état d'hydrate, que dès lors leur affinité naturelle n'est pas assez forte pour qu'ils se dépouillent des proportions d'eau qui sont étrangères à la composition des stéarines, de l'oléine, etc. ».

Les premières tentatives de reproduction des corps gras naturels remontent à l'année 1844 ; elles sont dues à Pelouze et Gélis. Ils effectuèrent la combinaison de l'acide butyrique et de la glycérine en présence d'acide sulfurique ou chlorhydrique, et le composé qu'ils obtinrent était probablement une butyrine impure ou une sulfo-butyrine ou une chlorhydro-butyrine.

« Lorsqu'on chauffe, disent ces deux chimistes, un mélange de butyrine, de glycérine et d'acide sulfurique concentré, et qu'on l'étend ensuite d'une grande quantité d'eau, on voit aussitôt se séparer de la liqueur une huile légèrement jaunâtre qu'on peut laver avec de grandes quantités d'eau, car elle n'est pas ou elle n'est qu'excessivement peu soluble dans ce liquide.

« Cette matière grasse est soluble en toutes proportions dans l'alcool concentré et dans l'éther, d'où l'eau la sépare avec facilité.

« Saponifiée par la potasse caustique, on en retire de l'acide butyrique et de la glycérine. Sa formation a lieu à la température ordinaire, lorsqu'on fait passer un courant de gaz acide chlorhydrique dans un mélange de glycérine et d'acide butyrique. L'eau sépare aussitôt de ce mélange une quantité considérable de la nouvelle matière grasse.

« La formation de cette substance, sa conversion par les alcalis hydratés en acide butyrique et en glycérine, et quelques autres circonstances encore, nous portent à la considérer comme la même matière grasse que M. Chevreul a découverte dans le beurre, et qu'il a nommée butyrine. Toutefois nous n'émettons cette opinion qu'avec beaucoup de réserve ; car, d'une part, la butyrine n'a pas encore été obtenue à l'état de pureté, sa composition élémentaire est inconnue ; et, d'une autre part, si la glycérine hydratée ou dans le sulfoglycérate de chaux est bien connue, les nombres qui expriment la quantité d'eau qu'elle doit perdre

en s'unissant aux acides pour former les matières grasses neutres, ne sont peut-être pas encore bien fixés, ce qu'il faut surtout attribuer au poids toujours très considérable de l'équivalent des corps gras neutres ».

Duffy montra ensuite que la quantité de glycérine qui en se saponifiant forme un équivalent d'acide stéarique ne perd que deux équivalents de carbone pour former de la glycérine, mais il ne sut pas en tirer cette conclusion importante que la quantité de stéarine que fournit par saponification 3 équivalents d'acide stéarique perd en même temps 6 équivalents de carbone pour former de la glycérine, et que, par conséquent, 1 équivalent de stéarine donne en se saponifiant 3 équivalents d'acide stéarique pour 1 équivalent de glycérine.

C'est à M. Berthelot que revient l'honneur d'avoir montré, en 1854, que la glycérine pouvait donner naissance à trois séries distinctes de combinaisons neutres et devait, pour se saturer complètement, se combiner à 3 équivalents d'un acide monobasique en donnant lieu à l'élimination de 3 molécules d'eau, autrement dit, d'avoir découvert des alcools triatomiques.

M. Berthelot a montré qu'il suffit de combiner la glycérine avec les divers acides gras, pour former artificiellement la stéarine, la palmitine, l'oléine, la butyrine, etc., en un mot, les principes immédiats de tous les corps gras naturels. Ces principes, ainsi obtenus purs pour la première fois, puis mélangés ensemble dans des proportions convenables, reproduisent les graisses des animaux et les huiles fixes des végétaux.

Les méthodes qui conduisent à combiner la glycérine avec les acides gras proprement dits ont été appliquées également par M. Berthelot à la combinaison du même principe avec les autres acides, soit organiques, soit minéraux. D'où résulte une multitude de composés analogues aux corps gras naturels, formés suivant les mêmes lois, et dont l'existence est un nouveau contrôle de l'exactitude des relations qui président à la reconstitution des premières substances.

« En mettant en contact, pendant plusieurs mois, dit M. Berthelot, l'acide stéarique et la glycérine à la température ordinaire, il y a un commencement de combinaison. Mais l'action est trop lente ; elle l'est encore à 100°. Pour opérer la réaction convenablement, il faut agir en vase clos et à 200° ; à cette température, la combinaison s'effectue en quelques heures, et on fabrique facilement et en grande quantité un corps gras véritable, analogue à la stéarine par son aspect, sa fusibilité, ses propriétés physiques, neutre comme elle, reproduisant également par saponification de l'acide stéarique et de la glycérine.

« Cependant, en analysant ce corps, on trouve une différence réelle. Car la stéarine naturelle contient 76,6 pour 100 de carbone ; saponifiée, elle fournit 10 centièmes de glycérine, tandis que la première stéarine artificielle ne renferme que 70 pour 100 de carbone ; en outre, sa décomposition produit 25 pour 100 de glycérine.

« Ces résultats prouvent d'ailleurs que le nouveau composé résulte de la combinaison d'un équivalent d'acide stéarique et d'un équivalent de glycérine, avec séparation de deux équivalents d'eau. C'est la *monostéarine* :

$$C^{36}H^{36}O^4 + C^6H^8O^6 - H^2O^2 = C^{42}H^{42}O^8 = C^6H^6O^4(C^{36}H^{36}O^4)$$

« En résumé, la stéarine naturelle est plus carburée et donne moins de glycérine que le premier composé artificiel ; on est donc conduit à faire agir de nouveau l'acide stéarique sur la monostéarine. Il y a, en effet, combinaison pour la deuxième fois, et nous formons la *distéarine* :

$$C^{42}H^{42}O^{8} + C^{36}H^{36}O^{4} - H^{2}O^{2} = C^{78}H^{76}O^{10} = C^{6}H^{4}O^{2}(C^{36}H^{36}O^{4})(C^{36}H^{36}O^{4})$$

« La distéarine représente la combinaison de 1 équivalent de glycérine et de 2 équivalents d'acide stéarique.

« C'est encore un principe neutre, de nature éthérée. Il contient 75 pour 100 de carbone ; saponifié, il fournit 15 pour 100 de glycérine. Nous nous sommes rapprochés de la stéarine naturelle, mais nous ne l'avons pas encore reproduite.

« Poursuivons donc ; mettons en contact la distéarine et l'acide stéarique à 200° : une troisième combinaison s'effectue, et nous obtenons cette fois la *tristéarine*, corps formé par l'union de 3 équivalents d'acide stéarique et de 1 équivalent de glycérine, combinés avec élimination de 6 équivalents d'eau :

$$C^{78}H^{76}O^{10} + C^{36}H^{36}O^{4} - H^{2}O^{2} = C^{114}H^{110}O^{12} = C^{6}H^{2}(C^{36}H^{36}O^{4})(C^{36}H^{36}O^{4})(C^{36}H^{36}O^{4})$$

« Or la tristéarine est neutre ; elle possède également les mêmes propriétés et la même composition que la stéarine naturelle ; elle fournit par la saponification les mêmes quantités de glycérine et d'acide stéarique. En un mot, ces deux corps sont tout à fait identiques.

« Nous avons donc réalisé, par une série systématique de réactions, la synthèse de la stéarine naturelle. Les mêmes résultats sont applicables à la synthèse de tous les corps gras naturels ; ils en ont fixé sans retour la constitution et la formule véritables. »

GLYCÉRINE. $C^{6}H^{8}O^{6}$

La glycérine a été découverte, en 1779, par Schéele qui lui donna le nom de *principe doux des huiles*. « J'avais observé, il y a plusieurs années, dit-il, en faisant une dissolution de litharge de plomb dans l'huile d'olive, qu'il se séparait de l'huile un principe *doux* particulier, qui surnageait, et qui, rapproché par l'évaporation, puis traité par l'acide nitreux (acide nitrique) paraissait tenir de la nature du sucre. J'ai voulu depuis examiner avec plus d'attention ce phénomène, et j'ai trouvé le même principe doux aussi bien dans les huiles de lin, de navette et d'olive, que dans celles d'amandes, et tout nouvellement encore dans la graisse de porc et dans le beurre.

« Voici la méthode que j'ai suivie pour cela :

« J'ai fait dissoudre une partie de litharge pulvérisée dans deux parties de la graisse ci-dessus, en y ajoutant un peu d'eau et tenant ce mélange en ébullition ; quand la graisse eut pris la consistance d'onguent, je la laissai refroidir et j'en séparai l'eau par décantation. Cette eau contenait le principe doux dont j'ai parlé, je la fis évaporer jusqu'à consistance de sirop. Lorsque l'huile ou la

graisse est nouvelle, l'acide vitriolique n'y découvre aucune trace de chaux de plomb (oxyde de plomb), et le sirop n'est point troublé. Quand l'huile est vieille et rance, il s'y trouve de la chaux de plomb qui est précipitée par l'addition de l'acide vitriolique, en suffisante quantité. Si l'on expose ce sirop à une grande chaleur, la fumée prend feu et brûle avec flamme. Sa distillation exige le même degré de chaleur que celle de l'acide vitriolique ; il passe une moitié du principe doux qui n'est pas décomposée en forme de sirop épais et qui conserve sa saveur; il devient ensuite empyreumatique : il monte enfin une huile brune qui a l'odeur d'esprit du tartre. Il reste dans la cornue un charbon léger et friable qui ne contient pas un atome de plomb. Ce principe doux ne se cristallise pas..... »

La glycérine fut regardée d'abord comme une matière gommeuse particulière à certaines huiles et pour ainsi dire accidentelle, ainsi que le témoigne ce passage du *Système des connaissances chimiques* de Fourcroy. « La portion grossière du parenchyme qui a été entraînée avec les premières portions d'huile exprimée, se sépare et se précipite la première, ensuite la fécule verte et colorée, puis la fécule amilacée; enfin le mucilage gommeux se dépose le dernier, et souvent même il en reste une portion en véritable dissolution ou combinaison avec le suc huileux : c'est cette portion qui forme ce que Schéele a nommé le principe doux des huiles..... C'est elle qui donne à l'huile, quand on la brûle, les flocons épais qui la troublent et qui diminuent plus ou moins sa combustibilité. »

La glycérine a été étudiée par Chevreul d'abord, et ensuite par Pelouze ; mais c'est surtout aux travaux de M. Berthelot que l'on doit le développement de son histoire chimique.

La synthèse de la glycérine a été effectuée par Wurtz, puis par MM. Friedel et Silva, d'une manière plus complète.

En mettant l'iodure d'allyle en présence d'un excès de brome, Wurtz a obtenu du tribromure d'allyle. $C^6H^5Br^3$, isomère avec le bromure de propylène bromé. Ce tribromure traité par l'acétate d'argent a fourni de la triacétine, laquelle peut être transformée en glycérine par la saponification.

MM. Friedel et Silva ont produit la glycérine en partant du propylène. Le propylène pouvant être formé à partir des éléments, on se trouve donc ici en présence d'une synthèse totale.

Le propylène est d'abord transformé en chlorure de propylène $C^3H^6Cl^2$. Après purification, il est chauffé à 140° en tubes scellés, avec du protochlorure d'iode sec. On sépare le produit, on le fractionne, et la portion qui bout de 150 à 160° est portée pendant 12 heures à la température de 180°, dans des tubes scellés, en présence de 20 parties d'eau environ. On filtre pour séparer les matières goudronneuses, on sature par le carbonate d'argent, on filtre de nouveau, et, après avoir enlevé l'excès d'argent au moyen soit de l'hydrogène sulfuré, soit de l'acide chlorhydrique, on obtient un liquide peu coloré qui, évaporé dans le vide, fournit la glycérine. Les équations qui représentent ces réactions sont les suivantes :

1° L'éther isopropyliodhydrique est transformé par le chlore en chlorure de propylène :

$$\underset{\text{Ether isopropyliodhydrique}}{C^6H^7I} + 3Cl = \underset{\text{Chlorure de propylène}}{C^6H^6Cl^2} + HCl + I$$

2° Le chlorure de propylène, traité à 140° par le chlorure d'iode sec, donne la trichlorhydrine glycérique, mêlée d'un peu de composés isomères :

$$\underset{\text{Chlorure de propylène}}{C^6H^6Cl^2} + \underset{\text{Trichlorure d'iode}}{ICl^3} = \underset{\text{Trichlorhydrine}}{C^6H^5Cl^3} + HCl + \underset{\text{Prochlorure d'iode}}{ICl}$$

3° La trichlorhydrine saponifiée par l'eau reproduit la glycérine :

$$C^6H^5Cl + 3H^2O^2 = C^6H^8O^6 + 3HCl$$

La plupart des éthers de la glycérine ont été étudiés par M. Berthelot.

NITROGLYCÉRINE (Trinitrine)

$$C^6H^5(HO,AzO^5)^3$$

La nitroglycérine est un éther nitrique de la glycérine; elle a été découverte par Sobrero, de Turin, en 1847, dans le laboratoire de Pelouze.

D'après Sobrero, on obtient la nitroglycérine en versant goutte à goutte, dans un mélange refroidi de 1 volume d'acide azotique à 50° Baumé et de 2 volumes d'acide sulfurique à 66° Baumé, de la glycérine du commerce concentré à 31 ou 32°, en ayant soin d'agiter et de laisser refroidir le mélange après chaque addition de glycérine. Quand on a versé le sixième en poids de glycérine, on laisse la réaction se produire pendant quelques minutes, puis on jette le tout dans un vase plein d'eau. La nitroglycérine se précipite sous la forme d'un liquide huileux; on la lave à grande eau et on l'enlève au moyen d'une pipette.

Quoique ses propriétés explosives eussent été signalées dès le début, la nitroglycérine resta sans emploi jusqu'en 1863, époque à laquelle Nobel, ingénieur suédois, l'introduisit dans l'industrie comme matière explosive, et la prépara en grand.

Les explosions qui se produisirent dans le cours des années suivantes (explosion de la fabrique de Stockholm, catastrophe d'Aspinwall et de San Francisco) jetèrent du discrédit sur la nitroglycérine; la Suède et la Norwège en proscrivirent l'emploi, et la faveur publique ne lui revint que lorsqu'on crut avoir démontré que la plupart de ces accidents étaient dus à des imprudences. Nobel parvint à rendre la nitroglycérine inexplosive, ou plutôt beaucoup plus difficilement explosive, par le procédé de la *méthylisation*, lequel consistait à la dissoudre dans l'alcool méthylique, dont on la séparait ensuite, au moment de s'en servir, au moyen de l'eau. Nobel chercha ensuite à retirer à la nitroglycérine sa

liquidité, qui est sa principale cause de danger, et la transforma en une matière pâteuse, beaucoup moins dangereuse à manier, en la faisant absorber par une substance pulvérulente capable d'en retenir une forte proportion (*dynamite*).

La nitroglycérine a surtout été étudiée par Nobel, par M. Berthelot, par M. Williamson et par MM. Sarrau, Roux et Vieille.

Pendant le siège de Paris, en 1871, MM. Champion et Pellet préparèrent la nitroglycérine au moyen d'un procédé rapide de leur invention.

ACIDE STÉARIQUE.

L'acide stéarique (στεαρ, suif) a été découvert par Chevreul, en 1816.

ACIDE MARGARIQUE.

L'acide margarique (*margarita*, perle) a été découvert par Chevreul, en 1816.

ACIDE OLÉIQUE.

L'acide oléique (*oleum*, huile) a été découvert, en 1813, par Chevreul, qui lui donna d'abord le nom de *graisse fluide*.

ACIDE BUTYRIQUE

L'existence de cet acide dans le savon de beurre et dans le lait de beurre fut annoncée, par Chevreul, en 1814; mais ce n'est qu'en 1818 qu'il parvint à l'isoler.

ACIDE PHOCÉNIQUE

L'acide phocénique a été découvert, en 1817, par Chevreul dans l'huile des dauphins et des marsouins; il le décrivit, en 1818, sous le nom d'*acide phocénique*.

ACIDE CAPROÏQUE

L'acide caproïque a été découvert par Chevreul, en 1818, dans les savons de beurre de vache et de chèvre.

ACIDE CAPRIQUE

L'acide caprique a été découvert par Chevreul, en 1818, dans le savon de beurre de vache.

Emplois des corps gras dans l'industrie

Chandelles. — Le mot *chandelle* vient de *candella*, nom que les Romains donnaient à une torche faite avec la moelle d'un jonc entourée de poix, de cire ou de suif. La mèche de coton ne remplaça cette mèche grossière que dans le courant du XIe siècle.

Dès l'an 1061, les chandeliers de Paris avaient des statuts. Il existe une ordonnance du XIIIe siècle en leur faveur, laquelle prouve qu'on savait faire alors, comme aujourd'hui, de la chandelle moulée et de la chandelle plongée. On formait alors la mèche de moitié coton et moitié fil. Il y avait des chandelles de différentes qualités, selon la qualité des suifs employés. C'est ce qu'indique un arrêté du Parlement, du 22 sept. 1565, qui fixe à 3 sous tournois la livre de chandelles faites avec du suif de bœuf, et 3 sous 6 deniers celle de suif de mouton, enfin à 3 sous 4 deniers la livre de celles dans lesquelles il entrait $^1/_8$ de suif de bœuf et $^2/_8$ de suif de mouton. Dans les provinces où l'on faisait de l'huile avec des noix, on fabriquait aussi, dit Liebaut, des chandelles avec le marc. Les chandelles de suif furent, dans le premier temps de leur invention, un objet de luxe ; jusqu'alors on ne s'était éclairé qu'avec des éclats de bois, des torches de bois résineux, puis au moyen de l'huile, mais à l'aide de lampes si imparfaites que la chandelle devait paraître un immense progrès. Sous le règne de Charles V, les valets tenaient les chandelles à la main, et ne les posaient point sur les tables du souper. Cet usage avait lieu chez le comte de Foix, le plus magnifique seigneur de son temps. Ce n'est que longtemps après qu'on eut l'idée de placer les chandelles sur des supports, ou de les introduire dans des ustensiles creux de diverses formes en métal, en terre, en bois, qui prirent le nom de *chandeliers*. Le *candelabrum* des Romains est un ustensile analogne (Girardin).

Bougies stéariques. — Nicklès nous a appris que Braconnot avait essayé de fabriquer industriellement avec Simonin, pharmacien à Nancy, des bougies composées de la partie solide du suif. « Dès 1815, dit Nicklès, Braconnot avait entre ses mains l'acide stéarique, qui ne fut réellement découvert qu'en 1820 par Chevreul. Braconnot avait reconnu que ce corps pouvait s'obtenir en traitant les corps gras soit par l'acide sulfurique, soit par les alcalis ; il avait remarqué qu'il s'unissait facilement avec les alcalis et qu'il était très soluble dans l'alcool ; cependant il ne sut pas reconnaître sa nature et se borna à le considérer comme une espèce de cire. Un pas de plus, et il constatait le véritable caractère de ce composé, qui a donné le jour à une grande et belle industrie, celle de la bougie de l'acide stéarique. Toutefois, il songeait à ce mode d'éclairage plus commode et moins insalubre, et un chimiste de ses amis, M. F. Simonin, pharmacien à Nancy, avait pris l'initiative de la fabrication en grand. Dès 1818 il fabriqua de la bougie avec de la stéarine et en livra une assez grande quantité au commerce, mais ce n'était pas encore de l'acide stéarique

ou, si l'on veut, c'était comme l'a fait voir M. Chevreul, cet acide, plus de la glycérine, moins de l'eau ; les bougies de stéarine avaient donc encore une grande partie des inconvénients de la chandelle, elles ne se mouchaient pas toutes seules, car les mèches tressées et imprégnées d'acide borique n'étaient pas inventées ; les temps, comme on le voit, n'étaient pas encore venus, la question n'était pas encore mure; aussi, pour l'amener à maturité, n'a-t-il fallu rien moins qu'une vingtaine d'années de travaux accomplis dans les divers centres civilisés. » Nicklès cite le texte du brevet d'invention qui fut décerné à Braconnot et Simonin, pour l'exploitation de la bougie composée de stéarine et d'un peu de cire, que les inventeurs nommaient *ceromimène*.

Malgré cet essai imparfait, on peut dire que l'industrie toute française de la fabrication des bougies stéariques est basée entièrement sur les beaux travaux de Chevreul. Nous laisserons à cette occasion, et intentionnellement, la parole à Knapp, professeur à l'Ecole polytechnique de Brunswick : « La fabrication de la stéarine, dit-il dans son *Traité de chimie technologique*, est une des industries, assez peu nombreuses du reste, dont l'origine est la conséquence immédiate des travaux de chimie théoriques. Elle a pour point de départ les recherches sur les corps gras entreprises par Chevreul vers 1820 et publiées en 1823.

« Avant ces travaux, on connaissait déjà la glycérine, découverte par Schéele en 1779, Berthollet avait signalé la propriété des alcalis de donner des combinaisons définies dans l'acte de la saponification des graisses; enfin, Braconnot avait déjà indiqué la division des corps gras en principes immédiats solides et liquides, en stéarine et oléine. En 1825, Chevreul prit avec Gay-Lussac un brevet pour l'exploitation industrielle de ses découvertes en Angleterre. Ce brevet renferme déjà l'indication détaillée des méthodes encore en usage aujourd'hui. Saponification, traitement par les acides et distillation; mais, par suite de circonstances fâcheuses, le brevet resta sans profit, et en 1831, seulement, M. de Milly installa à Paris, près de la barrière de l'Etoile, la première fabrique de bougies stéariques (bougies de l'Etoile). L'industrie de la stéarine doit à M. de Milly un grand nombre de perfectionnements : le remplacement des alcalis par la chaux dans la saponification, l'emploi du chauffage à la vapeur, le moulage des bougies par fusion, l'usage des presses hydrauliques, la préparation des mèches à l'acide borique (les mèches tressées ont été d'abord employées par Cambacérès).

« L'emploi d'une forte pression pour la saponification a fait l'objet d'un brevet de Runge, pris en 1836 ; mais de Milly, d'après son brevet de 1835, avait déjà réalisé cette idée dans la pratique, à l'aide d'un appareil spécial, analogue à la marmite de Papin. Le fait que les corps gras, mêlés avec précaution avec de l'acide sulfurique concentré, ne se carbonisent pas, mais donnent une combinaison soluble dans l'eau, un savon-acide, avait déjà été observé par Achard en 1777 ; mais l'étude scientifique de cette propriété n'a été réellement faite qu'en 1836 par Frémy. Dès 1753, Juncker avait constaté que les corps gras, en distillant, donnent encore des graisses, qu'ils se décomposent en éléments immédiats. La distillation, déjà essayée en 1825 par Chevreul et Gay-Lussac, n'a été introduite dans la pratique qu'en 1841 par Dubrunfant. La combinaison de ces

deux procédés, décomposition par l'acide sulfurique, suivie d'une distillation, est due à Wilson et Gwynne, et a fait l'objet de leurs brevets de 1840 à 1844. Ces industriels employaient en même temps, pour la distillation, la vapeur surchauffée suivant un procédé déjà breveté en 1838 par Dussard. »

Knapp avoue donc que l'industrie des bougies stéariques est due exclusivement aux travaux de savants français.

Savons. — La connaissance du savon remonte à une haute antiquité. Pline en attribue l'invention aux Gaulois. « Le savon, dit-il, est une invention des Gaulois, qui s'en servaient pour rendre les cheveux blonds. On le fait de suif et de cendres. Le meilleur se fait avec les cendres de hêtre et du suif de chèvre. Il en est de deux sortes, mou et liquide. L'un et l'autre sont employés chez les Germains, mais par les hommes plus que par les femmes. » Gallien nous apprend que le savon préparé par nos ancêtres était fait avec du suif ou de la graisse et du *sel lixiviel*, c'est-à-dire du carbonate de soude. Dans les fouilles de Pompéi, on a retrouvé une fabrique de savons ; ce produit était donc incontestablement employé en Italie, dès cette époque. Mais il importe de dire cependant que chez les anciens et en particulier chez les Romains, la fabrication du savon se bornait à faire bouillir avec de l'huile l'eau qui avait servi à laver les cendres. Le produit était donc plutôt une émulsion savonneuse qu'un véritable savon.

Cependant, jusqu'au moyen-âge, le savon ne fut qu'un objet de luxe, et ce n'est qu'à partir du XIIe siècle qu'il devint un objet de première nécessité. Marseille alors possédait déjà plusieurs fabriques de savons, cependant cette industrie ne prit tout son développement dans cette ville qu'au XVIIe siècle ; elle garda pour ainsi dire le monopole de cette fabrication jusqu'à l'époque de la Révolution.

La théorie de la saponification ne put être donnée qu'après les travaux de Chevreul.

CHAPITRE VI

ACIDES CORRESPONDANTS AUX ALCOOLS DIATOMIQUES. — ALCOOLS TÉTRATOMIQUES ET HEXATOMIQUES

Acides correspondants aux alcools diatomiques.

ACIDE GLYCOLLIQUE $C^4H^4O^6$.

Cet acide a été découvert par Socoloff et Strecker, en 1851, par le procédé suivant. Lorsqu'on fait bouillir l'acide benzoglycollique avec de l'eau à laquelle on ajoute une petite quantité d'acide sulfurique, il se décompose en acide benzoïque et en un nouvel acide, homologue avec l'acide lactique, auquel on a donné le nom d'acide glycollique. L'équation suivante rend compte de cette réaction.

$$\underset{\text{A. benzoglycollique}}{C^{18}H^9O^8} + 2HO = \underset{\text{A. benzoïque}}{C^{14}H^6O^4} + \underset{\text{A. glycollique}}{C^4H^4O^6}$$

Pour que la décomposition de l'acide benzoglycollique soit bien complète, il est nécessaire de prolonger l'ébullition de l'acide pendant quelques jours.

Par la concentration et le refroidissement, la liqueur laisse déposer de l'acide benzoïque. On sature l'eau-mère par du carbonate de baryte, on filtre et on concentre. Au bout de quelques jours, la liqueur laisse déposer des croûtes blanches, dures, cristallines, constituées par du glycollate de baryte. On dissout ce sel dans l'eau et on ajoute de l'acide sulfurique tant qu'il se forme un précipité; on filtre et on évapore au bain-marie. On dissout le résidu sirupeux dans l'éther et on évapore au bain-marie; on obtient ainsi l'acide glycollique sous la forme d'un liquide sirupeux.

L'acide benzoglycollique a été préparé par Socoloff et Strecker en faisant passer, dans de l'acide hippurique broyé dans un mortier avec de l'acide azotique, un courant de bioxyde d'azote. La réaction est la suivante :

$$\underset{\text{A. hippurique.}}{C^{18}H^9AzO^6} + AzO^3 = C^{18}H^8O^8 + HO + 2Az.$$

GLYCOCOLLE OU GLYCOLAMINE $C^4H^5(AzH^2)O^4$.

Ce corps résulte de la substitution de AzH^3 aux éléments de l'eau H^2O^2 dans la formule de l'acide glycollique. Il a été découvert, en 1820, par Braconnot, qui lui donna le nom de *sucre de gélatine;* il l'obtint en faisant réagir l'acide sulfurique sur la gélatine.

« 12 gr. de colle-forte du commerce réduite en poudre ont été mélangés avec 24 gr. d'acide sulfurique concentré; vingt-quatre heures après, la liqueur n'était pas plus colorée que si, au lieu d'acide, on se fût servi d'eau; on y a ajouté un décilitre de ce liquide, et l'on a fait bouillir pendant 5 heures, en ayant soin de renouveler l'eau de temps en temps; la liqueur suffisamment étendue, saturée avec de la craie, filtrée et évaporée, a fourni un sirop, lequel, abandonné pendant environ un mois, a donné des cristaux grenus qui adhéraient assez fortement au fond du vase où ils s'étaient formés, et d'une saveur sucrée très marquée; on a décanté le liquide sirupeux surnageant, et lavé ces cristaux avec de l'alcool affaibli, qui les a dépouillés du sirop dont ils étaient imprégnés; exprimées dans un linge et soumis à une nouvelle cristallisation, ils étaient passablement purs » (Braconnot, *Mémoire sur la conversion des matières animales en nouvelles substances par le moyen de l'acide sulfurique*).

A la suite du glycocolle, viennent se ranger un certain nombre de corps homologues, jouant, comme lui, le rôle de bases vis-à-vis des acides, et le rôle d'acides vis-à-vis des bases ou des alcools; tels sont la lactamine ou alaline, la leucine, etc.

Leucine. — Elle a été découverte par Proust, en 1819, dans la putréfaction du gluten et du fromage sous l'influence de l'eau. L'année suivante, elle a été décrite sous le nom de leucine par Braconnot, qui l'a obtenue en faisant réagir l'acide sulfurique sur la fibre musculaire.

« Un morceau de chair de bœuf bien divisé, dit Braconnot, a été mis en contact avec une grande quantité d'eau qu'on a renouvelée plusieurs fois pour en séparer toutes les parties solubles, et on a exprimé graduellement et fortement la matière fibreuse dans une toile. 30 gr. de cette fibrine, mélangés avec autant d'acide sulfurique, s'y sont ramollis et dissous sans que l'acide se colorât, et sans qu'il se dégageât d'acide sulfureux; on a exposé le mélange à la chaleur, pour favoriser la dissolution de quelques grumeaux, et on l'a laissé refroidir afin de pouvoir en séparer une couche de graisse, quoiqu'on ait eu la précaution de choisir une partie très maigre; on a étendu la dissolution avec un décilitre d'eau, et on l'a fait bouillir pendant près de 9 heures, en renouvelant l'eau de temps en temps; puis on a saturé avec de la craie: la liqueur filtrée a fourni, par l'évaporation, un extrait qui n'était point sensiblement sucré, mais qui avait une saveur très marquée d'osmazome, au point qu'il me paraît qu'on pourrait la faire servir dans la préparation du bouillon. Cet extrait, broyé avec de la potasse, a laissé dégager de l'ammoniaque. Exposé au feu, il a brûlé avec boursou-

flement, en laissant un charbon facile à incinérer. Sa dissolution ne s'est point putréfiée à une douce chaleur longtemps continuée. On a fait bouillir, à plusieurs reprises, cet extrait avec de l'alcool à 35° Baumé; les liqueurs réunies ont laissé déposer, par le refroidissement, environ un gramme d'une matière blanche particulière, que je désignerai provisoirement par le nom de leucine (λευκος, blanc). »

ACIDE LACTIQUE $C^6H^4(H^2O^2)O^4$.

L'acide lactique a été découvert, en 1780, par Schéele dans le petit-lait. « J'ai fait évaporer le petit-lait tiré du lait, dit Schéele, jusqu'à ce qu'il en restât à peu près le huitième. Pendant ce temps-là tout le fromage s'en sépara, après quoi je filtrai l'acide. Pour en obtenir la *terre animale* (phosphate basique de chaux), je ne vis pas d'autre moyen que de saturer l'acide d'eau de chaux, qui a la propriété de précipiter cette terre. Cela fait, je filtrai la dissolution, et la délayai avec trois fois autant d'eau. Pour retirer ensuite la chaux de son dissolvant, l'acide saccharin (acide oxalique) m'offrait un excellent moyen : j'en fis dissoudre un peu dans de l'eau ; j'en jetai dans la dissolution jusqu'à ce qu'elle ne précipitât plus de saccharte calcaire (oxalate de chaux), et j'eus grande attention à ne pas mettre trop d'acide saccharin, ce qu'il était facile d'éprouver par l'eau de chaux. Il restait maintenant à séparer les autres matières de l'acide du lait ; je fis, en conséquence, évaporer l'acide jusqu'à consistance de miel : après cela, l'acide épaissi fut redissous dans l'esprit de vin rectifié ; par là le sucre de lait, aussi bien que tous les mélanges étrangers qui n'appartenaient pas à l'acide, en furent séparées, et l'acide se trouva seul dissous dans l'esprit de vin, qui fut alors filtré. J'ajoutai un peu d'eau pure à cette dissolution ; je redistillai l'esprit, et, pour lors, l'acide du lait resta dans la cornue aussi pur qu'il est possible, à mon avis, de l'obtenir par les moyens chimiques. »

En 1802, Bouillon-Lagrange publia sur l'acide lactique une suite d'expériences, d'après lesquelles il conclut que l'acide lactique n'est autre chose que l'acide acétique souillé par un peu de substance saline et de matière animale. Thénard tira la même conclusion de ses expériences, en 1806. Berzélius, en 1808, examina de nouveau cet acide, exposa en détail ses propriétés et en établit pleinement la nature particulière.

La composition de l'acide lactique a été établie par Mitscherlich et par Liebig.

M. Pasteur a démontré que cet acide provient de la fermentation du sucre de lait sous l'influence d'un ferment organisé particulier.

Wurtz et M. Wislicenus en ont effectué la synthèse.

Acide sarcolactique. — En 1807, Berzélius découvrit l'acide lactique dans le liquide qui imprègne les tissus musculaires. Plus tard, Liebig montra que cet acide lactique diffère de l'acide lactique de fermentation, et lui donna le nom d'acide sarcolactique.

ACIDE OXALIQUE. $C^4H^2O^8$

L'acide oxalique a été observé, dès 1773, par Savary (*De sale acetosellæ*), puis ensuite par Wiegleb, en 1779, dans la distillation sèche du sel d'oseille. Il a été obtenu à l'état de pureté par Schéele, en 1784 ; le même chimiste a montré son identité avec l'*acide saccharin*, obtenu, en 1776, par Bergman.

« Le sucre, dit Bergman, étant à juste titre considéré comme un sel essentiel, personne ne révoquera en doute qu'il y existe un principe acide ; on peut, en effet, le séparer et l'obtenir en cristaux par le procédé suivant :

A. Que l'on mette dans une cornue tubulée une once de sucre très blanc pulvérisé, et trois onces d'acide nitreux concentré (a. nitrique), au point que sa pesanteur soit à peu près à celle de l'eau distillée comme 1,567 : 1,000.

B. La dissolution faite, et la partie la plus phlogistiquée de l'acide nitreux étant évaporée, on adapte à la cornue un récipient, et on entretient un feu doux. Il se dégage alors une grande quantité d'air nitreux.

C. Lorsque la liqueur devient brune, on ajoute trois onces du même acide nitreux, et on la fait bouillir jusqu'à ce qu'il ne passe plus de vapeurs rouges ni d'acide fumant.

D. On verse enfin la liqueur dans un plus grand vase, et il se forme, pendant le refroidissement, des cristaux prismatiques, quadrilatères, longs et étroits, assemblés communément les uns aux autres sous un angle de 45 degrés, qui, recueillis et desséchés sur le papier gris, pèsent 1 drachme $^1/_2$ et 19 grains.

E. La même liqueur remise dans la cornue avec 2 onces de nouvel acide nitreux, et tenue en ébullition jusqu'à ce que les vapeurs rouges diminuent, fournira encore, pendant le refroidissement, $^1/_2$ drachme et 13 grains de petits cristaux en aiguilles.

F. La liqueur restante est épaisse et visqueuse ; si on y verse, à différentes reprises, jusqu'à 2 onces d'acide nitreux, on obtient, par le moyen de l'ébullition et de l'évaporation à siccité, une masse saline brune, gluante, déliquescente, qui, après la dessiccation parfaite, est du poids de $^1/_2$ drachme, mais qui éprouve un déchet de près de moitié lorsqu'on la purifie.

G. Tous les cristaux que l'on a ainsi obtenus, et principalement ceux que l'on a recueillis de la dernière opération (F) doivent être redissous et cristallisés de nouveau. »

« Nous nommons ce sel *acide de sucre*, ajoute Bergman, non qu'il ne se trouve que dans le sucre, mais parce que de toutes les matières que nous avons éprouvées jusqu'à présent, c'est celle qui en donne le plus abondamment et dans un plus grand degré de pureté. »

Quelques années après, Schéele isola l'acide oxalique par le procédé suivant : Après avoir fait dissoudre dans l'eau le sel d'oseille, il satura la dissolution par l'ammoniaque, puis ajouta à la liqueur une dissolution d'acétate de plomb ; l'oxalate de plomb se précipita. Il filtra afin de recueillir le sel de plomb sur le filtre, le lava avec soin à l'eau chaude, puis le décomposa par la quantité

d'acide sulfurique strictement nécessaire ; il se forma du sulfate de plomb, tandis que l'acide oxalique devenait libre. Il filtra et évapora la liqueur ; par le refroidissement, l'acide oxalique cristallisa.

Schéele fit remarquer que, dans la préparation de cet acide, il faut préférer l'acétate de plomb à la chaux, parce que l'acide sulfurique ne déplace pas tout l'acide oxalique, qui a la plus grande affinité pour la chaux.

Il montra l'identité de l'acide saccharin de Bergman avec l'acide oxalique, en combinant l'acide du sucre avec la potasse, et en constatant que le sel ainsi obtenu est en tout semblable au sel d'oseille.

La composition de l'acide oxalique a été établie par Dulong.

M. Berthelot en a fait la synthèse en traitant le carbone par l'acide chromique, et Wurtz en oxydant le glycol :

$$2C^2 + 3O^2 + H^2O^2 = C^4H^2O^8$$

$$C^4H^2(H^2O^2)(H^2O^2) + 2O^4 = C^4H^2(O^4)(O^4) + 2H^2O^2.$$

OXAMIDE $C^4H^4Az^2O^4$

Ce corps, qui a été obtenu pour la première fois, en 1817, par Banhof en faisant réagir l'éther oxalique sur l'ammoniaque, n'est bien connu que depuis les travaux de Dumas, en 1830. (Voir *amides*).

« L'oxamide, dit Dumas, est un produit qui se forme par la distillation de l'oxalate d'ammoniaque. Jusqu'à ce qu'on puisse donner à ce corps un nom plus systématique, j'ai cru pouvoir le désigner par celui d'*oxalammide* ou *oxamide*, nom qui indique à la fois qu'il est formé aux dépens de l'acide oxalique et de l'ammoniaque, et que, sous diverses influences, il reproduit de l'acide oxalique et de l'ammoniaque. L'oxamide fournit, quand on la traite par la potasse, 36 p. 100 d'ammoniaque, et cependant elle ne contient pas d'ammoniaque ; par le même traitement, elle donne 82 p. 100 d'acide oxalique, et elle ne contient pas d'acide oxalique. Ces propriétés curieuses rattachent l'oxamide, comme on voit, d'une part, aux phénomènes bien connus de la formation de l'ammoniaque dans le traitement des matières animales par la potasse ; de l'autre, aux nouvelles observations de MM. Vauquelin et Gay-Lussac sur le développement de l'acide oxalique dans le traitement des matières organiques par la potasse.

« Quand on soumet l'oxalate d'ammoniaque à la distillation, cette substance éprouve un mode de décomposition que je n'ai jamais observé dans aucune matière organique. Elle perd de l'eau d'abord, et ses cristaux deviennent opaques ; puis la matière fond et bouillonne, mais seulement dans les portions qui reçoivent plus immédiatement l'impression du feu. Les parties qui fondent se détruisent et disparaissent rapidement, en sorte que la masse conserve son aspect primitif, et qu'il faut examiner l'opération de très près, pour apercevoir les couches minces de matière en fusion. La distillation achevée, on trouve

quelques traces d'un produit charbonneux très léger dans la cornue. Tout le reste s'est volatilisé.

« Dans le récipient, on trouve de l'eau fortement chargée de carbonate d'ammoniaque. Cette eau tient en suspension une matière floconneuse, d'un blanc sale. Le col de la cornue présente ordinairement des cristaux de carbonate d'ammoniaque, et, en outre, un épais dépôt d'une matière d'un blanc sale. Ce dépôt, ainsi que la matière que l'eau tient en suspension, sont l'un et l'autre la nouvelle matière ou l'*oxamide*. Pour l'isoler, on délaie le tout dans l'eau ; on jette sur un filtre, et on lave à grande eau. L'oxamide est insoluble ou à peine soluble à froid ; elle reste sur le filtre.

« Pendant tout le cours de la distillation, il se dégage des gaz ; mais ces gaz varient de nature. Au commencement, on obtient de l'ammoniaque ; bientôt après, de l'acide carbonique, et par suite du carbonate d'ammoniaque, qui se dissout en partie dans l'eau, qui cristallise en partie dans le récipient, et qui se dépose même en cristaux dans les premières cloches, où il se forme évidemment, à mesure que l'acide carbonique s'y mêle à l'ammoniaque déjà dégagée. A l'acide carbonique, se trouve mêlé de l'oxyde de carbone d'abord en grande quantité en apparence : mais cela tient à ce que l'ammoniaque dégagée s'empare de l'acide carbonique et laisse l'oxyde de carbone ; car, lorsque l'ammoniaque est saturée, on les rencontre presque à volumes égaux. Enfin, à ces deux gaz qui se dégagent seuls pendant quelque temps se mêle du cyanogène en quantités variables vers la fin de la distillation.

« La distillation de l'oxalate d'ammoniaque fournit donc de l'ammoniaque, de l'eau, du carbonate d'ammoniaque, du gaz carbonique, de l'oxyde de carbone, du cyanogène et de l'oxamide. L'oxamide forme une assez faible portion des produits, car de 100 parties d'oxalate d'ammoniaque, on en obtient 4 ou 5 d'oxamide seulement. »

ACIDE OXAMIQUE $C^4H^2Az^2O^6$

L'acide oxamique a été découvert, en 1842, par Balard, dans les produits qui résultent de la décomposition du bioxalate d'ammoniaque par la chaleur.

« Quand on expose le bioxalate d'ammoniaque cristallisé à l'action de la chaleur ménagée par l'emploi du bain d'huile, le sel, qui d'abord s'effleurit ou éprouve la fusion aqueuse, selon qu'il a retenu en cristallisant une plus ou moins grande quantité d'eau, perd cette eau et commence à se fondre de la fusion ignée, et à se décomposer quand le thermomètre plongé dans le bain indique une température de 220 à 230°. Cette fusion ne s'observe d'abord que sur les portions du sel voisines des parois de la cornue, et l'on conçoit que la chaleur ne se propageant que lentement dans cette masse peu conductrice, mettrait beaucoup de temps à atteindre les parties centrales et n'en éleverait ainsi les divers points qu'à des températures très inégales. Mais si par l'ouverture supérieure de la cornue, qu'il faut avoir le soin de choisir tubulée, on opère le mélange de la portion du sel qui est déjà fondue avec celle qui ne l'est pas en-

core, la totalité se ramollit bientôt et forme une masse d'abord presque fluide, ensuite pâteuse, qui se boursoufle fortement à la suite d'un dégagement gazeux abondant opéré dans son sein. Ce dégagement gazeux, qui l'agite constamment et en mêle les diverses portions, répartit également la chaleur et maintient la décomposition uniforme dans toute la matière, ce qui, sans cette circonstance, serait bien loin d'avoir lieu.

« Les gaz qui se dégagent sont ceux qui accompagnent la décomposition de l'acide oxalique par le feu : ils consistent en un mélange d'oxyde de carbone et d'acide carbonique, dans lequel ce dernier prédomine. Il se condense dans le récipient une quantité notable d'acide formique ; dans ce récipient et dans le col de la cornue, on trouve une petite proportion d'oxamide très blanche.

« Tant que le boursouflement se manifeste, la liqueur qui coule dans le récipient est acide, et l'addition de la potasse n'en élimine point d'ammoniaque. Mais si, lorsque le dégagement gazeux a cessé, on continue l'action de la chaleur, la décomposition change de mode et les résultats changent aussi de nature. Il se forme alors entre autres produits une matière jaune de saveur amère ; de l'hydrocyanate et du carbonate d'ammoniaque se dégagent, et la liqueur qui se condense dans l'allonge fait effervescence en tombant dans la liqueur acide que contient le récipient. A ce signe il faut mettre fin à l'opération, car la chaleur décomposerait peu à peu la totalité de la matière et détruirait ainsi les composés qu'elle a contribué à produire.

« La matière fixe qui reste dans la cornue se présente sous la forme d'une masse poreuse et légère, à peine colorée en jaune si la chaleur a été convenablement ménagée, mais d'une teinte rousse assez foncée si l'action de cet agent a été poussée trop loin. L'eau froide, en agissant sur cette masse, laisse comme insoluble de l'oxamide colorée, et dissout une matière qui n'est plus du bioxalate d'ammoniaque, car la dissolution aqueuse dont la réaction est acide, neutralisée par l'ammoniaque, ne blanchit pas par les dissolutions étendues des sels de chaux et de baryte, mais produit avec ces dissolutions concentrées un précipité cristallin soluble dans l'eau bouillante. Celle-ci, par son refroidissement, laisse déposer des cristaux bien distincts, souvent colorés en jaune, mais qui peuvent être obtenus incolores et purs, par un traitement au moyen du charbon animal et une nouvelle cristallisation.

« Ces cristaux contiennent à l'état de sel un acide particulier que je désignerai sous le nom d'acide oxamique. »

En traitant l'oxamate de baryte par l'acide sulfurique étendu de beaucoup d'eau, l'acide oxamique est mis en liberté ; en laissant évaporer spontanément la liqueur, on obtient l'acide oxamique.

ACIDE SUCCINIQUE. $C^8H^6O^8$

L'acide succinique a été signalé, dès 1550, par Agricola, qui le désigna sous le nom de *sel volatil de succin*, parce qu'il le préparait par la distillation sèche du succin ; mais sa nature resta longtemps inconnue.

Barchusen et Boulduc sont les deux premiers chimistes qui, vers la fin du XVIIe siècle, reconnurent la nature acide du sel volatil de succin. Cette opinion fut généralement adoptée. Mais quel était l'acide de ce sel ? Etait-ce bien un acide particulier? Hofman, se basant sur ce que le succin se trouve en Prusse sous des couches de matières remplies de pyrites, crut que ce sel contenait de l'acide sulfurique. Bourdelin fit détoner un mélange de 2 parties de nitre avec une partie de succin, et lessiva le résidu avec de l'eau distillée. Cette liqueur précipita une dissolution d'azotate d'argent et une dissolution d'azotate de mercure; il en conclut que le sel de succin contenait de l'acide muriatique.

Boyle et Lemery reconnurent que ce prétendu sel était un acide.

Pott semble être le premier qui démontra par ses expériences que cet acide était différent de tous les autres.

La composition de l'acide succinique a été établie par Berzélius. Sa synthèse a été effectuée par Maxwell Simpson.

SUCCINAMIDE. $C^8H^8Az^2O^4$

La succinamide prend naissance dans les mêmes conditions que l'oxamide : elle a été découverte par Fehling.

SUCCINONITRILE. $C^8H^4Az^2$

Ce corps a été découvert, en 1860, par Maxwell Simpson.

ACIDE SUCCINAMIQUE. $C^8H^7AzO^6$

Cet acide, qui dérive du succinate acide d'ammoniaque, a été découvert par Fehling.

SUCCINIMIDE. $C^8H^5AzO^4$

Ce corps, qui diffère du succinate acide d'ammoniaque par la perte de 4 équivalents d'eau, a été découvert par Darcet.

ACIDE MALIQUE. $C^8H^4(H^2O^2)(O^2)(O^2)$

Schéele, après la découverte de l'acide citrique, voulut s'assurer si l'acide des pommes, des baies et d'autres fruits aigres, était le même que l'acide du citron. Il s'aperçut bientôt que ces fruits renferment, pour la plupart, un acide particulier (acide malique). Pour obtenir l'acide renfermé dans les pommes, il employa le procédé d'extraction dont il s'était servi pour obtenir l'acide oxalique. Il ajouta dans du jus de pommes de l'acétate de plomb, qui forma un sel

qu'il recueillit, qu'il lava et qu'il délaya dans l'eau. Il versa dans la liqueur la quantité d'acide sulfurique strictement nécessaire; il se forma du sulfate de plomb, tandis que l'acide des pommes était mis en liberté. Il filtra et évapora la liqueur ; il obtint ainsi l'acide qui plus tard fut nommé acide malique (*malum*, pomme) et en étudia les principales propriétés.

La composition de l'acide malique a été établie par Liebig. Ses propriétés optiques et cristallographiques ont été étudiées par M. Pasteur. Ce dernier savant a obtenu l'*acide malique inactif* en traitant par l'acide azoteux l'acide aspartique inactif. L'acide malique inactif est une combinaison d'acide malique droit et d'acide malique gauche, combinaison optiquement inactive par compensation et dédoublable en ses composants.

ACIDE TARTRIQUE. $C^8H^6O^{12}$

Le *tartre des vins* ou bitartrate de potasse est connu depuis l'époque où l'on a commencé à conserver les vins, c'est-à-dire depuis la plus haute antiquité, mais l'acide qu'il contient n'a été isolé qu'en 1769 par Schéele ; celui-ci communiqua son procédé à Retzius qui le publia dans les Mémoires de Stockholm en 1770. On fait dissoudre 2 livres de cristaux de tartre dans l'eau bouillante, on y jette peu à peu de la craie lavée, séchée et réduite en poudre, jusqu'à ce qu'elle n'occasionne plus d'effervescence. La saturation achevée et la liqueur refroidie, on décante celle-ci sur un filtre afin de recueillir le tartrate de chaux.

La liqueur filtrée contient encore du tartrate de potasse (moitié du poids du tartre employé) que l'on peut retirer par cristallisation. Le tartrate de chaux est lavé, puis mis en digestion, avec un mélange de 9 onces $^1/_2$ d'acide vitriolique concentré et de 5 livres 5 onces d'eau, pendant douze heures, en ayant soin de remuer de temps en temps ; il se forme du sulfate de chaux, tandis que l'acide tartrique devient libre. On filtre, on lave, on réunit toutes les liqueurs et on évapore à cristallisation.

La composition de l'acide tartrique a été établie, en 1815, par Berzélius. Le même chimiste reconnut, en 1830, l'isomérie de l'acide tartrique avec l'acide racémique ou acide paratartrique, composé isolé, en 1822, par Kestner de Thann. Mais les relations qui existent entre ces deux corps demeurèrent obscures jusqu'aux travaux de M. Pasteur (1848). (Voir *Polarisation rotatoire*, t. I.)

« Lorsque j'eus découvert l'hémiédrie de tous les tartrates, dit Pasteur, je me hâtai d'étudier avec soin le paratartrate double de soude et d'ammoniaque; mais je vis que les facettes hémiédriques, correspondant à celles des tartrates isomorphes, étaient placées, relativement aux faces principales du cristal, tantôt à droite, tantôt à gauche, sur les différents cristaux que j'avais obtenus. Prolongées respectivement, ces facettes donnaient deux tétraèdres symétriques.

« Je séparai avec soin les cristaux hémièdres à droite, les cristaux hémièdres à gauche ; j'observai séparément leurs dissolutions dans l'appareil de polarisation de M. Biot, et je vis, avec surprise et bonheur, que les cristaux hémièdres

à droite déviaient à droite, que les cristaux hémièdres à gauche déviaient à gauche le plan de polarisation. Ainsi, je pars de l'acide paratartrique des chimistes, j'obtiens à la manière ordinaire le paratartrate double de soude et d'ammoniaque, et la dissolution laisse déposer, après quelques jours, des cristaux qui ont tous exactement les mêmes angles, le même aspect ; et pourtant, à coup sûr, l'arrangement moléculaire dans les uns et dans les autres est tout à fait différent. Le pouvoir rotatoire l'atteste, ainsi que le mode de dissymétrie des cristaux. Les deux espèces de cristaux sont isomorphes et isomorphes avec le tartrate correspondant ; mais l'isomorphisme se présente là avec une particularité jusqu'ici sans exemple : c'est l'isomorphisme de deux cristaux dissymétriques qui se regardent dans un miroir. Cette comparaison rend le fait d'une manière très juste. En effet, si dans l'une et l'autre espèce de cristaux je suppose prolongées les facettes hémiédriques jusqu'à leurs rencontres mutuelles, j'obtiens deux tétraèdres symétriques, inverses l'un de l'autre, et que l'on ne peut superposer, malgré l'identité parfaite de toutes leurs parties respectives. De là j'ai dû conclure que j'avais séparé, par la cristallisation du paratartrate double de soude et d'ammoniaque, deux groupes atomiques symétriquement isomorphes, intimement unis dans l'acide paratartrique. On va voir, en effet, que ces deux espèces de cristaux, qui n'ont d'autre différence que celle de la symétrie de position de l'image dans un miroir à la réalité qui la produit, représentent deux sels distincts d'où l'on peut extraire deux acides différents. Si l'on traite par une solution de soude caustique la dissolution des cristaux hémièdres à gauche, déviant à gauche, de manière à chasser l'ammoniaque, on obtient un sel de soude qui dévie à gauche le plan de polarisation ; et si l'on traite de même la dissolution des cristaux hémièdres à droite, déviant à droite, on obtient un sel de soude qui dévie à droite. La même expérience réussit en chassant directement l'ammoniaque par la chaleur. Ainsi le changement de la base n'a pas changé le caractère optique. Ceci pouvait s'attendre de l'analogie avec les tartrates alcalins dans lesquels la substitution d'une base alcaline à une autre ne change pas le sens de la polarisation.

« Quant à l'extraction complète des deux acides, voici comment j'ai opéré : J'ai précipité, par un sel de baryte, séparément les dissolutions des deux espèces de cristaux, et j'ai isolé l'acide des sels de baryte par l'acide sulfurique. On obtient un acide déviant à gauche avec le sel de baryte provenant des cristaux hémièdres à gauche, un acide déviant à droite avec le sel de baryte provenant des cristaux hémièdres à droite. »

Pasteur montra donc ainsi l'existence de deux acides tartriques différents : l'acide tartrique droit et l'acide tartrique gauche. Les cristaux d'acide tartrique présentent, ainsi que le montrent les fig. 79 et 80, des hémédries dissymétriques, c'est-à-dire que ces cristaux ne sont pas superposables ; l'un est l'image de l'autre vu par réflexion dans un miroir. Si l'on fait dissoudre, d'une part, les cristaux

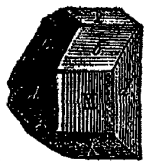


Fig. 79. — Acide tartrique droit.

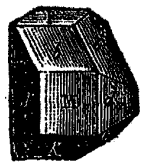


Fig. 80. — Acide tartrique gauche.

hémiédriques à gauche, on obtient des solutions ayant même pouvoir rotatoire sur la lumière polarisée, sauf le sens. La solution des cristaux hémiédriques à droite fera dévier la lumière polarisée à droite, tandis que celle des cristaux hémiédriques à gauche la fera dévier vers la gauche. Ces deux acides tartriques ont même composition, même densité, même solubilité, mêmes propriétés, et ne diffèrent l'un de l'autre que par leur action sur la lumière polarisée, action qui est liée à la position qu'occupent les facettes hémiédriques sur les cristaux. L'acide tartrique droit forme des sels qui font toujours tourner à droite le plan de polarisation, et l'acide gauche des sels qui le font toujours dévier à gauche.

L'acide racémique n'est, ainsi que l'a montré M. Pasteur, qu'une combinaison à équivalents égaux des deux acides tartriques, droit et gauche. L'acide racémique, étant formé de quantités égales de deux corps doués de pouvoirs rotatoires égaux et de sens contraire, n'exerce pas d'action sur la lumière polarisée.

Quelques racémates, le racémate de soude et d'ammoniaque pur, par exemple, se séparent de leurs solutions en tartrates droits et en tartrates gauches (fig. 81 et 82).

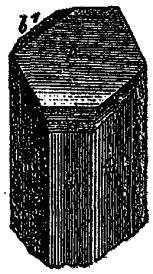


Fig. 81. — Tartrate droit de soude et d'ammoniaque.

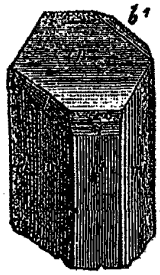


Fig. 82. — Tartrate gauche de soude et d'ammoniaque.

C'est ce fait qui a permis à M. Pasteur, ainsi que nous venons de le voir, de séparer les deux acides tartriques.

L'acide tartrique inactif, découvert par M. Pasteur dans les produits de l'action de la chaleur sur le tartrate de cinchonine, est, comme l'acide racémique, inactif sur la lumière polarisée, mais ne peut pas, comme lui, être dédoublé en acide droit et en acide gauche.

ACIDE CITRIQUE $C^{12}H^8O^{14}$.

L'acide citrique a été découvert par Schéele, en 1784. « On a douté jusqu'à ce jour, dit Schéele, que le jus de citron put être réduit en cristaux, parce qu'on avait observé, dans plusieurs expériences, que cette liqueur refusait de prendre l'état concret, lors même qu'elle avait été évaporée en consistance de sirop. J'ai fait sur cela plusieurs essais que j'ai communiqués à notre Académie, et qui m'ont fait découvrir le moyen d'atteindre le but.

« J'imaginais d'abord que c'était la substance visqueuse qui se trouvait dans le jus de citron qui empêchait sa cristallisation ; je mêlai, en conséquence, ce suc rapproché avec de l'esprit de vin rectifié, et tout se coagula. Après cela, je jetai le mélange sur le filtre, et j'abandonnai à l'évaporation la liqueur qui avait passé ; mais il ne s'y forma point de cristaux.

« Je pensai encore que l'obstacle pouvait venir de la matière savonneuse abon-

dante que l'esprit de vin tient en dissolution ; pour l'en séparer, j'ai employé le même procédé qui est en usage pour retirer l'acide tartareux essentiel (acide tartrique) de l'acidule tartareux ou crème de tartre. Je saturai, en conséquence, le jus de citron pendant qu'il était bouillant dans une cucurbite, avec de la craie pulvérisée dont j'avais auparavant pris le poids ; elle se précipita sous forme de sel neutre fort semblable au tartre calcaire. L'eau qui surnageait contenait la matière visqueuse et savonneuse, et l'acide citronien pur s'était uni à la terre calcaire. Ce précipité fut édulcoré dans l'eau tiède jusqu'à ce qu'elle n'y prit aucune couleur (il ne s'en dissout dans cette opération qu'une très petite quantité, à peu près comme de la sélénite) ; après cela on versa sur le précipité autant d'acide vitriolique d'Angleterre qu'il en fallait pour la saturation de la craie qu'on avait employée, ayant eu d'abord la précaution d'étendre cet acide de dix parties d'eau. On laissa bouillir ce mélange quelques minutes dans une cucurbite ; quand il fut refroidi, on filtra pour séparer l'acide de la sélénite, et on procéda au surplus comme pour l'acide tartareux.

« Il faut essayer si l'acide évaporé jusqu'en consistance de sirop clair ne tient pas encore de la chaux en dissolution ; on le reconnaît en y mêlant un peu d'acide vitriolique qui y occasionne un précipité séléniteux. Dans ce cas, il faut ajouter encore de l'acide vitriolique dans le mélange, car la plus petite partie de chaux dissoute empêcherait absolument la cristallisation de l'acide citronien. Cette cristallisation réussit également à chaud et à froid ; quand il y aurait un peu d'acide surabondant, il resterait dans la liqueur. »

En l'an V, Dizé, pharmacien à Paris, répéta en grand le procédé de Schéele ; il obtint l'acide citrique sous forme de cristaux *très volumineux, presque gigantesques*, suivant l'expression de Fourcroy.

La même année, Vauquelin publia des recherches étendues sur l'acide citrique et les citrates, et la plupart des faits observés par Vauquelin ont été acquis à la science. Les recherches de ce chimiste furent tellement complètes, qu'en les citant, Fourcroy dit que « l'acide du citron est aujourd'hui un des mieux connus de tous ceux qu'offrent les végétaux. »

La première analyse de l'acide citrique fut effectuée par Gay-Lussac et Thénard, en 1811.

La composition de l'acide citrique a été établie par Berzélius.

Sa synthèse a été effectuée par MM. Grimaux et Adam.

ACIDE MUCIQUE $C^{12}H^{10}O^{12}$.

Cet acide a été découvert par Schéele, en 1780, dans les produits de la réaction de l'acide azotique sur le sucre de lait. « Pendant l'opération, dit-il, il se sépara une poudre blanche de la dissolution. Je crus d'abord que cette poudre pouvait n'être autre chose que du saccharte calcaire (oxalate de chaux), parce que j'imaginai que, comme le lait tient toujours un peu de terre calcaire, il était possible que cette même terre existât aussi dans le sucre de lait, et formât par conséquent une de ses parties constituantes, qui, par son union avec l'acide du sucre,

aurait produit le saccharte calcaire dont il s'agit : mais une seconde expérience m'a fait voir que je m'étais trompé ; car, ayant versé de l'acide saccharin (acide oxalique) dans une dissolution de sucre de lait, je n'ai aperçu aucune précipitation. Cette poudre jetée dans un creuset rougi, a brûlé comme de l'huile, et a à peine laissé après elle quelques traces de cendres.

« Une demi-once de cette poudre fut dissoute dans trente onces d'eau bouillante dans un ballon de verre, et la dissolution refroidie fut filtrée. Cette dissolution avait un goût acide ; elle rougissait l'infusion de tournesol et faisait effervescence avec la craie. »

ACIDE MÉCONIQUE $C^{14}H^{4}O^{14}$.

L'acide méconique a été découvert, en 1805, par Sertuerner dans l'opium, en même temps que la morphine à laquelle il est combiné. Il a été successivement étudié par Robiquet, Séguin, Choulant, Vogel, etc. Sa composition a été établie par Liebig.

ACIDE QUINIQUE $C^{14}H^{12}O^{12}$.

L'acide quinique a été découvert, en 1790, par Hofmann, qui reconnut sa présence dans le quinquina.

Deschamps, pharmacien à Lyon, obtenait, vers 1800, un sel particulier auquel les médecins de Lyon attribuaient des propriétés fébrifuges. Pour préparer ce sel, Deschamps mettait le quinquina en macération dans l'eau froide, concentrait ensuite la liqueur par évaporation, puis l'abandonnait au repos; des cristaux se déposaient peu à peu.

En 1806, Vauquelin examina ces cristaux et reconnut qu'ils étaient formés de quinate de chaux. En précipitant la chaux par l'acide oxalique, filtrant, concentrant la liqueur filtrée et laissant cristalliser, il obtint l'acide quinique.

L'acide quinique a donc été découvert une seconde fois par Vauquelin, qui ignorait le travail d'Hofmann.

QUINONE $C^{12}H^{4}O^{4}$.

La quinone a été découverte, en 1838, par Woskresensky, dans l'oxydation de l'acide quinique par le peroxyde de manganèse et l'acide sulfurique.

HYDROQUINONE $C^{12}H^{6}O^{4}$.

L'hydroquinone a été découverte, en 1838, par Wöhler, qui l'obtint par la distillation sèche de l'acide quinique et par l'action de l'acide sulfureux sur la quinone.

C'est Laurent qui établit, le premier, la vraie formule de la quinone et de l'hydroquinone, ainsi que celles de leurs dérivés.

Alcool tétratomique et alcools hexatomiques.

ALCOOL TÉTRATOMIQUE

ÉRYTHRITE $C^8H^{10}O^8$.

L'érythrite a été découverte, en 1848, par Stenhouse, dans les lichens ; elle résulte du dédoublement de l'érytrine. Stenhouse lui donna le nom d'*érythroglucine* et lui assigna pour formule $C^{10}H^{26}O^{10}$, tandis que Strecker la représentait par $C^8H^{20}O^8$. Gerhardt l'envisageait comme un homologue de la mannite, c'est-à-dire $C^7H^{16}O^6$. La véritable composition de l'érythrite a été fixée par de Luynes, qui l'a tranformée très nettement en hydrate de butylène. D'après le travail de ce chimiste, l'érythrite constitue donc un alcool tétratomique qui existe dans les lichens à l'état d'érythrine, fait prévu par les recherches antérieures de M. Berthelot, qui plaçait l'érythrite entre la glycérine (alcool triatomique) et la mannite (alcool hexatomique).

ALCOOLS HEXATOMIQUES

MANNITE $C^{12}H^8(H^2O^2)^6$.

La mannite a été découverte, en 1806, par Proust, qui l'a retirée de la manne. « La dissolution alcoolique de la manne, abandonnée à l'air, se prend en une masse poreuse, composée de filaments cristallins très menus et de parties grenues, qui ressemblent par leur légèreté au bel algaric blanc. »

Liebig en fixa la composition en 1833.

Sa fonction chimique a été établie par M. Berthelot.

DULCITE $C^{12}H^8(H^2O^2)^6$.

La dulcite, isomère de la mannite, a été extraite par Laurent de la manne de Madagascar, en 1850.

Sa fonction chimique et sa formule ont été établies par M. Berthelot.

SORBITE $C^{12}H^{14}O^{12}$.

La sorbite, isomère avec la mannite et la dulcite, a été découverte par Boussingault dans les baies du sorbier.

CHAPITRE VII

GLUCOSES ET POLYGLUCOSIDES

GLUCOSES

Les glucoses sont des principes sucrés capables de fermenter au contact de la levûre de bière ; elles sont rapidement détruites par les alcalis et réduisent le tartrate cupro-potassique. Desséchées à 100°, elles sont isomères et répondent à la formule $C^{12}H^{12}O^{12}$. Elles jouent, en général, le rôle d'alcools polyatomiques, ainsi que l'a établi M. Berthelot.

GLUCOSE ORDINAIRE OU SUCRE DE RAISIN $C^{12}H^{12}O^{12}$.

Le sucre de raisin a été découvert, en 1802, par Proust. « Un sucre d'une espèce nouvelle, dit-il dans son *Mémoire sur le sucre de raisin*, dont l'existence n'avait été soupçonnée jusqu'ici que collectivement avec ces substances douces et agréables que l'on savait faire le fonds de la saveur de nos fruits, tel est celui que les raisins viennent nous offrir ».

Voici comment Proust préparait le sucre de raisin. « Le suc de raisin contenant des acides qui nuisent à l'extraction du sucre, il est évident qu'il fallait, pour l'obtenir, commencer par l'en délivrer.

« Après avoir écumé le moût, on y jette, tandis qu'il est presque bouillant, de la cendre lessivée, à plusieurs reprises, et aussi longtemps que dure le mouvement d'effervescence. On reconnaît que les acides sont saturés, en goûtant la liqueur qui n'a plus qu'une saveur d'eau sucrée : on continue de cuire ensuite au bouillon, jusqu'à réduction de moitié à peu près ; puis on laisse refroidir dans des cuviers, ou même dans des chaudières, sans qu'il y ait à craindre le vert-de-gris, comme dans la préparation des raisinés. Durant ce repos, le tartre et l'acide citrique, s'il y en a, convertis en sels peu solubles, se déposent avec l'excès des cendres, et le sulfate de chaux qui est propre au suc de raisin ; quant à l'acide des pommes, transformé par la saturation en un sel terreux, qu'on appelle malate de chaux, il reste dans la liqueur, à cause de sa grande solubilité.

« Le moût préparé de cette manière marque de 25 à 26 degrés au pèse-liqueur. Si l'on poussait la cuite au-delà de ce terme, la clarification qui doit suit

vre en serait moins facile, à cause de l'épaississement qu'il commence à prendre : on le bat avec des blancs d'œufs, ou du sang de bœuf ; on chauffe, on écume, on filtre, et on achève de cuire à consistance de sirop, plus ou moins épais, selon l'usage auquel on le destine. Ce raisiné privé de ses acides principaux, répond, comme on voit, au premier produit des cannes, saturé et cuit au degré où il prend le nom de *moscouade* ».

Après avoir extrait ce sucre du miel, du raisin et de plusieurs autres fruits. Proust en fit une étude générale et le distingua du sucre.

En 1811, Kirchhoff, chimiste de St-Pétersbourg, constata la conversion de l'amidon en sucre par la réaction prolongée de l'acide sulfurique très étendu d'eau. On perfectionna rapidement le procédé de Kirchhoff ; aussi la fabrication de sucre d'amidon, du sucre de fécule, devint-elle bientôt une branche importante d'industrie.

Vogel s'assura que, pendant cette conversion de l'amidon en sucre, il n'y avait aucun dégagement de gaz. De Saussure reconnut que la quantité d'acide sulfurique n'éprouvait pas de diminution pendant l'opération ; il trouva que 100 parties d'amidon deviennent 110,14 parties de sucre. Il analysa le sucre formé et en conclut que le sucre d'amidon est un composé d'amidon et d'eau. L'acide sulfurique faible a pour rôle, dans cette opération, de fixer sur les éléments de la dextrine une certaine quantité d'eau, ce qui explique l'augmentation de poids que l'on constate dans le sucre obtenu.

Braconnot, en 1819, prépara la glucose en traitant par l'acide sulfurique la cellulose (sciure de bois, coton, chanvre, linge).

« 24 gr. de linge usé et bien séché, dit-il, ont été réduits en mucilage avec 34 gr. d'acide sulfurique : le mélange acide, dissous dans une certaine quantité d'eau, a laissé précipiter de la matière ligneuse peu altérée ; desséchée elle pesait 3,6 grammes. La liqueur acide, ainsi étendue d'eau, a été mise en ébullition pendant environ 10 heures ; après quoi on l'a saturée avec du carbonate de chaux. Cette liqueur ne précipitait point le sous-acétate de plomb ; elle ne retenait donc plus de gomme ; on a évaporé et desséché le résidu autant qu'il a été possible, même jusqu'au point qu'il a commencé à répandre une odeur de caramel ; dans cet état il pesait 23,3 gr., qui ont été fournis par 20,4 gr. de linge, abstraction faite de celui qui n'a pas été attaqué.....

« J'ai mis ces 23,3 gr. de matière sucrée en consistance de sirop ; au bout de 24 heures, il a commencé à cristalliser, et, quelques jours après, le tout était solidifié en une seule masse de sucre cristallisé, qui a été pressée fortement entre plusieurs doubles de linge usé ; cristallisé une seconde fois, ce sucre était passablement pur ; mais il peut devenir d'un blanc éclatant étant traité avec le charbon animal. Les cristaux sont en groupes sphériques, qui paraissent formés par la réunion de petites lames divergentes et inégales.....

« Dissous dans l'eau et mélangé avec un peu de levûre, il a fermenté ; la liqueur vineuse qui en est résulté a fourni de l'alcool à la distillation... Il serait inutile d'insister davantage sur les propriétés de ce sucre ; il est évident qu'il est parfaitement identique avec le sucre de raisin ou d'amidon ».

Un fait, déjà entrevu, en 1785, par le Dr Irvine, fut constaté et exploité en

grand, en 1823, par Dubrunfant : c'est la métamorphose de l'amidon en dextrine et en sucre par l'orge germé. Ce n'est que depuis 1833 qu'on connaît le rôle de l'orge germé dans ce cas, grâce aux recherches de Persoz et de Payen. Ces chimistes ont découvert que l'orge germé, comme toutes les autres graines en germination, contient un principe particulier azoté soluble dans l'eau, qu'ils ont nommé *diastase*, qui est surtout caractérisé par l'énergie avec laquelle il détermine le changement de l'amidon en dextrine et en sucre. On a cru pendant longtemps que le premier effet de la diastase était de modifier l'état moléculaire de l'amidon et de le convertir en cette substance isomère qu'on a nommée *dextrine*, et que son second était de changer celle-ci en glucose ; qu'ainsi, avant d'être sacchariflé, l'amidon devait toujours passer par l'état intermédiaire de dextrine. Mais, en 1860, M. Musculus a montré que les deux substances, glucose et dextrine, apparaissaient simultanément dès le début de l'opération ; qu'elles continuaient à se produire tant qu'il reste de l'amidon non transformé, et que lorsque celui-ci a disparu entièrement, que la diastase a cessé d'agir, on trouvait toujours pour résultat final un mélange de glucose et de dextrine dans le rapport d'une partie de la première pour deux parties de la seconde. M. Musculus a vérifié, de plus, que la diastase n'avait pas d'action sur la dextrine pure.

La diastase joue, dans la conversion de l'amidon en sucre, le même rôle que les acides faibles ; elle fixe sur l'amidon une certaine quantité d'eau, ce qui le transforme en glucose. La glucose ne diffère, en effet, de l'amidon et de la dextrine que par 7,94 p. 100 d'eau en plus, comme le montrent les analyses suivantes :

	Amidon et dextrine.	Glucose.
Carbone.	44,3	36,36
Eau.	55,7	63,64
	100,0	100,00

Dubrunfant et M. Péligot ont fait connaître les principales combinaisons de la glucose avec les bases. Sa fonction alcoolique a été établie par M. Berthelot.

La glucose, suivant ses différentes origines, est appelée aussi *sucre de raisin*, *sucre de fruits*, *sucre de miel*, *sucre d'amidon*, *sucre de diabète*, etc. ; enfin l'action qu'elle exerce sur la lumière polarisée lui a fait donner le nom de *dextrose*.

LÉVULOSE $C^{12}H^{12}O^{12}$

La lévulose, qui doit son nom à son fort pouvoir lévogyre, existe dans le raisin, la cerise, la groseille, la fraise, etc., et, en général, dans tous les fruits acides et sucrés, où elle se trouve associée à poids égaux avec la glucose. Ce même mélange à poids égaux de lévulose et de glucose ordinaire forme le *sucre de canne interverti* (Dubrunfant). La lévulose constitue presque entièrement la partie incristallisable du miel (Soubeiran). Enfin on obtient la lévulose lorsqu'on modifie l'inuline par l'eau ou par les acides (A. Bouchardat).

Saccharoses.

Les saccharoses, groupe constitué par M. Berthelot, sont des sucres qui ne fermentent qu'après s'être convertis en glucose, en s'assimilant les éléments de l'eau; ils ne sont pas altérés par les alcalis en dissolution et ne réduisent pas la liqueur de Febling.

Desséchés à 130°, ils sont isomères et répondent à la formule $C^{24}H^{22}O^{22}$. Ils doivent être regardés comme des éthers mixtes, formés par l'association de deux glucoses isomériques ou identiques.

Le type de ce groupe est le *sucre de canne* ou de *betterave*, lequel est scindable en glucose et lévulose, dont le mélange à poids égaux constitue le sucre interverti.

SUCRE ORDINAIRE $C^{24}H^{22}O^{22}$

Le sucre se rencontre dans un grand nombre de végétaux; il existe dans la canne à sucre, dans la sève de l'érable, du palmier, dans le maïs, la carotte, les citrouilles, les racines de betterave, le sorgho, le palmier axa, etc.

Le sucre était connu des anciens; il est originaire de l'Inde et fut importé en Europe à l'époque des conquêtes d'Alexandre. « L'Arabie produit du sucre (*saccharon*), dit Pline, mais celui de l'Inde est plus estimé. C'est un miel recueilli sur les roseaux, blanc comme les gommes, cassant sous la dent; les plus gros morceaux sont comme une aveline; on ne s'en sert qu'en médecine. » Ce passage de Pline est confirmé par Dioscoride, par Galien et par Paul d'Egine.

Au XIIIe siècle, la canne à sucre fut importée de l'Inde en Arabie; de là elle passa en Nubie, en Egypte et en Ethiopie, puis ensuite dans la Phénicie, dans les îles de l'archipel grec, en Sicile, en Espagne et en Portugal. Sa culture essayée dans le midi de la France ne réussit pas complètement.

Pendant plusieurs siècles, après son introduction dans l'Occident, on n'employa encore le sucre que comme médicament. Cependant peu à peu sa consommation augmenta, et, au temps des croisades, les Vénitiens, qui l'apportaient de l'Orient et le distribuaient aux contrées septentrionales de l'Europe, en firent un commerce très lucratif.

Dans une traduction française manuscrite d'un ouvrage de Barthelemy l'Anglais, intitulé *De Rerum proprietatibus*, faite en 1372 par ordre de Charles V, on lit le passage suivant : « Sucre est en latin appelé *sucara*, et est fait de roseaux qui croissent es viviers qui sont près du Nil; et le suc de ces roseaux est doux comme miel, et en fait-on le sucre par le cuire au feu, ainsi comme l'on fait le sel d'eaue (sel de cuisine) : car on pile ces roseaux, et puis les met-on en la chaudière sur un feu qui n'est pas fort, où il devient dessus comme escume, et puis le meilleur et le plus espais s'en va au fond; et ce qui est vil et plein d'escume demeure par dessus et n'est pas si doux comme l'autre, et ne croque

point entre les dents quand on le mâche, mais se fond tout en eaue. On met le bon sucre, en bons vaisseaux ronds, sécher au soleil, et là s'endurcit et devient blanc, et l'autre demeure jaune. »

Vers le milieu du XVIe siècle, la canne à sucre fut transportée dans le Nouveau-Monde et y prit un développement considérable.

Au commencement du XVIIe siècle, Angelo Sala décrivit, dans son traité de *Saccharologie*, la clarification et le raffinage du sucre au moyen du blanc d'œuf et de la chaux. Il s'attacha à combattre et à détruire le préjugé, que la chaux communique au sucre des qualités malfaisantes. On savait donc, dès cette époque, raffiner le sucre par des moyens analogues à ceux que l'on emploie aujourd'hui.

Le sucre, au XVIIIe siècle, quoique devenu un objet de première nécessité, était cependant d'une production limitée ; il venait de loin et coûtait cher.

Margraff, dans une dissertation intitulée *Expériences chimiques faites dans le dessein de tirer un véritable sucre de diverses plantes qui croissent dans nos contrées* et publiée dans les Mémoires de l'Académie de Berlin pour l'année 1745, établit que, parmi les plantes indigènes les plus riches en sucre, il faut placer la betterave (rouge et blanche) et la carotte ; que le sucre contenu dans ces plantes est parfaitement semblable au sucre de canne ; que ce sucre y existe tout formé ; que le moyen le plus commode et le plus certain de l'en extraire consiste à dessécher les racines et à les faire bouillir dans l'esprit de vin, qui se charge de sucre et le laisse déposer, sous forme de cristaux, par le refroidissement.

« Les plantes que j'ai soumises, dit Margraff, à un examen chimique pour extraire le sucre de leurs racines, et dans lesquelles j'en ai trouvé effectivement de véritable, ne sont point des productions étrangères ; ce sont des plantes qui naissent dans nos contrées aussi bien que dans d'autres, en assez grande quantité, des plantes communes qui viennent même dans un terrain médiocre, et qui n'ont pas besoin d'une fort grande culture. Telles sont la bette blanche ou poirée, le chervis (*sisarum Dodonæ*) et la carotte (*daucus carotta*). Les racines de ces trois plantes m'ont fourni jusqu'à présent un sucre très copieux et très pur. Les premières marques caractéristiques qui indiquent la présence du sucre emmagasiné dans les racines de ces plantes, sont que ces racines, étant coupées en morceaux et desséchées, ont non seulement un goût fort doux, mais encore qu'elles montrent pour l'ordinaire, surtout au microscope, des particules blanches et cristallines qui tiennent de la forme du sucre. »

Voici comment Margraff décrit son procédé d'extraction :

« Comme le sucre se dissout même dans l'esprit de vin, j'ai jugé que ce dissolvant pourrait peut-être servir à séparer le sucre des matières étrangères ; mais pour m'assurer auparavant combien de sucre pouvait être dissous par l'esprit de vin le plus rectifié, j'ai mis dans un verre deux drachmes du sucre le plus blanc et le plus fin, bien pilé, que j'ai mêlé avec quatre onces d'esprit de vin le plus rectifié ; j'ai soumis le tout à une forte digestion continuée jusqu'à l'ébullition ; après quoi le sucre s'est trouvé entièrement dissous. Tandis que cette solution était encore chaude, je l'ai filtrée et mise dans un verre bien fermé avec un bouchon de liège, où l'ayant gardée environ huit jours, j'ai vu le sucre

se déposer sous forme de très beaux cristaux. Mais il faut bien remarquer que la réussite de l'opération demande qu'on emploie l'esprit de vin le plus rectifié, et que le verre aussi bien que le sucre soient très secs ; sans ces précautions, la cristallisation se fait difficilement.

« Cela étant fait, j'ai pris des racines de bette blanche coupées en tranches, et je les ai fait dessécher, mais avec précaution, afin qu'elles ne prissent point une odeur empyreumatique. Je les ai ensuite réduites en une poudre grossière ; j'ai pris huit onces de cette poudre desséchée, et je les ai mises dans un verre qu'on pouvait boucher; j'y ai versé seize onces d'esprit de vin le plus rectifié, et qui allume la poudre à canon. J'ai soumis le tout à la digestion au feu, poussé jusqu'à l'ébullition de l'esprit de vin, en remuant de temps en temps la poudre qui se ramasse au fond. Aussitôt que l'esprit de vin a commencé à bouillir, j'ai retiré le verre du feu, et j'ai versé promptement tout le mélange dans un petit sac de toile, d'où j'ai fortement exprimé tout le liquide qui y était contenu ; j'ai filtré la liqueur exprimée encore chaude, j'ai versé le liquide filtré dans un verre à fond plat, fermé avec un bouchon de liège, et l'ai gardé dans un endroit tempéré. D'abord l'esprit de vin y est devenu trouble ; et, au bout de quelques semaines, il s'est formé un produit cristallin, ayant tous les caractères du sucre, médiocrement pur et composé de cristaux compactes. En dissolvant de nouveaux ces cristaux dans de l'esprit de vin on les obtient plus purs.....

« Cette manière de procéder, ajoute Margraff, à l'extraction du sucre m'ayant paru trop coûteuse, j'ai cru devoir en chercher quelque autre. Je jugeai que ce qu'il y avait de mieux à faire c'était de suivre la route ordinaire, en ôtant à ces racines leur suc par expression, en dépurant le suc exprimé, en l'évaporant pour le soumettre à la cristallisation, et en purifiant les cristaux qui prennent naissance. »

Achard établit, en 1796, une usine d'essai pour extraire le sucre de la betterave. Cet établissement donna d'excellents résultats, et plusieurs fabriques de sucre de betterave s'établirent en Allemagne.

En 1810, la France, pour échapper au monopole commercial de l'Angleterre, s'empressa d'essayer les nouveaux procédés de fabrication de sucre, et Napoléon encouragea la culture de la betterave ainsi que l'industrie du sucre indigène, qui fut dès lors poursuivie avec le plus grand succès.

L'Allemagne, il est vrai, a commencé à extraire le sucre de la betterave, mais c'est à la France que sont dus les développements si considérables et les nombreux perfectionnements de cette fabrication, qui n'a cessé de grandir sous l'influence de Chaptal, Dubrunfaut, Payen, Crespel, Delisle, Derosne, Dumont, Mathieu, Dombasle, Pelouze, etc.

Composition du sucre. — Pour Macquer, le sucre est composé d'un acide uni à une assez grande quantité d'une terre très atténuée et dans l'état mucilagineux, et à une certaine quantité d'huile de l'espèce de celles qui sont douces et non volatiles, laquelle est d'une exacte dissolubilité dans l'eau par l'intermède de l'acide. On ignorait donc encore complètement la composition du sucre vers le milieu du XVIIIe siècle.

Ce fut Lavoisier qui détermina la nature de ses composants. « Le sucre, dit-il dans son *Traité élémentaire de chimie*, est un véritable oxyde végétal, un oxyde à deux bases ; il est composé d'hydrogène et de carbone portés à l'état d'oxydes par une certaine proportion d'oxygène ; ces trois principes sont dans un état d'équilibre qu'une force très légère suffit pour rompre ; une longue suite d'expériences faites par différentes voies et que j'ai répétées bien des fois, m'a appris que les proportions des principes qui entrent dans la composition du sucre sont à peu près les suivants :

Hydrogène	8 parties
Oxygène	64 —
Carborne	28 —
	100 —

Lavoisier eut ensuite l'idée de déterminer la composition du sucre au moyen de la fermentation. Voici les pages remarquables de son *Traité de chimie* dans lesquelles il expose les résultats que lui fournit cette opération :

« Pour faire fermenter le sucre, il faut d'abord l'étendre d'environ quatre parties d'eau. Mais de l'eau et du sucre mêlés ensemble, dans quelque proportion que ce soit, ne fermenteraient jamais seuls, et l'équilibre subsisterait toujours entre les principes de cette combinaison, si on ne le rompait par un moyen quelconque. Un peu de levure de bière suffit pour produire cet effet et pour donner le premier mouvement à la fermentation : elle se continue ensuite d'elle-même jusqu'à la fin. J'ai communément employé dix livres de levure en pâte pour un quintal de sucre, et une quantité d'eau égale à quatre fois le poids du sucre : ainsi la liqueur fermentescible se trouvait composée ainsi qu'il suit : je donne ici les résultats de mes expériences tels que je les ai obtenus, et en conservant même jusqu'aux fractions que m'a données le calcul de réduction.

Matériaux de la fermentation pour un quintal de sucre :

		liv.	onc.	gr.	gr.
Eau		400	»	»	»
Sucre		100	»	»	»
Levûre de bière en pâte composée de	Eau	7	3	6	14
	Levûre sèche	2	12	1	28
	Total	510			

Détails des principes constituants des matériaux de la fermentation :

		liv.	onc.	gr.	grains.
407 liv. 3 onc. 6 gr. 44 grains d'eau composée de	Hydrogène	61	1	2	11,40
	Oxygène	346	2	3	44,60
100 liv. de sucre composées de	Hydrogène	8	»	»	»
	Oxygène	64	»	»	»
	Carbone	28	»	»	»
2 liv. 12 onc. 1 gr. 28 grains de levûre sèche composées de	Carbone	»	12	4	59.00
	Azote	»	»	5	2.94
	Hydrogène	»	4	5	9.30
	Oxygène	»	10	2	28.76
Total		510	»	»	»

Récapitulation des principes constituants des matériaux de la fermentation :

Oxygène	de l'eau de l'eau de la levûre du sucre de la levûre	411 liv.	12 onc.	6 gr.	1.36 grains.
Hydrogène	de l'eau de l'eau de la levûre du sucre de la levûre	69	6	»	8.70
Carbone	du sucre de la levûre	28	12	4	59.00
Azote	de la levûre	»	»	5	2.94
	Total	510	»	»	»

« Après avoir bien déterminé quelle est la nature et la quantité des principes qui constituent les matériaux de la fermentation, il reste à examiner quels en sont les produits. Pour parvenir à les connaître, j'ai commencé par renfermer les 510 livres de liqueur ci-dessus dans un appareil, par le moyen duquel je pouvais, non seulement déterminer la qualité et la quantité des gaz à mesure qu'ils se dégageaient, mais encore peser chacun des produits séparément, à telle époque de la fermentation que je le jugeais à propos. Il serait trop long de décrire ici cet appareil. Je me bornerai donc à rendre compte des effets.

« Une heure ou deux après que le mélange est fait, surtout si la température dans laquelle on opère est de 15 à 18 degrés, on commence par apercevoir les premiers indices de la fermentation; la liqueur se trouble et devient écumeuse; il s'en dégage des bulles qui viennent crever à la surface : bientôt la quantité de ces bulles augmente, et il se fait un dégagement abondant et rapide de gaz acide carbonique très pur accompagné d'écume qui n'est autre chose que de la levûre qui se sépare. Au bout de quelques jours, suivant le degré de chaleur, le mouvement et le dégagement de gaz diminue, mais il ne cesse pas entièrement; et ce n'est qu'après un intervalle de temps assez long que la fermentation est achevée.

« Le poids de l'acide carbonique sec qui se dégage dans cette opération est de 35 livres 5 onces 4 gros 19 grains.

« Ce gaz entraîne en outre avec lui une portion assez considérable d'eau qu'il tient en dissolution, et qui est environ de 13 livres 14 onces 5 gros.

« Il reste dans le vase dans lequel on opère une liqueur vineuse légèrement acide, d'abord trouble, qui s'éclaircit ensuite d'elle-même, et qui laisse déposer une portion de levûre. Cette liqueur pèse en totalité 397 livres 9 onces 29 grains.

« En analysant séparément toutes ces substances, et en les résolvant dans leurs parties constituantes, on trouve après un travail très pénible les résultats qui suivent :

Tableau des résultats obtenus par la fermentation :

liv.	onc.	gr.	grains			liv.	onc.	gr.	gr.
35	5	4	19	d'acide carbonique composées de	Oxygène	25	7	1	34
					Carbone	9	14	2	57
408	15	5	14	d'eau composées de	Oxygène	347	10	»	59
					Hydrogène	61	5	4	27
57	11	15	58	d'alcool sec composées de	Oxygène combiné avec l'hydrogène	31	6	1	64
					Hydrogène combiné avec l'oxygène	5	8	3	3
					Hydrogène combiné avec le carbone	4	»	5	»
					Carbone	16	11	3	63
2	8			d'acide acéteux sec, composées de	Hydrogène	»	2	4	»
					Oxygène	1	11	4	»
					Carbone	»	10	»	»
4	1	4	3	de résidu sucré composées de	Hydrogène	»	5	1	67
					Oxygène	2	9	7	27
					Carbone	1	2	2	53
1	6	»	50	de levûre sèche composées de	Hydrogène	»	2	2	41
					Oxygène	»	13	1	14
					Carbone	»	6	2	30
					Azote	»	»	2	37
510	»	»	»			510	»	»	»

Récapitulation des résultats obtenus par la fermentation :

livr.	onc.	gr.	grains		liv.	onc.	gr.	gr.
409	10	»	51	de l'eau	347	10	»	59
				de l'acide carbonique	25	7	1	34
				de l'alcool	31	6	1	64
				de l'acide acéteux	1	11	4	»
				du résidu sucré	2	9	7	27
				de la levûre	»	13	1	14
28	12	5	59	de l'acide carbonique	9	14	2	57
				de l'alcool	16	11	5	63
				de l'acide acéteux	»	10	»	»
				du résidu sucré	1	2	2	53
				de la levûre	»	6	2	30
71	8	6	66	de l'eau	61	5	1	27
				de l'eau de l'alcool combiné avec le carbone dans l'alcool	5	8	3	3
					4	»	5	»
				de l'acide acéteux	»	2	4	»
				du résidu sucré	»	5	1	67
				de la levûre	»	2	2	41
		2	37	d'azote	»	»	2	37
510	»	»	»		510	»	»	»

« Quoique dans ces résultats j'aie porté jusqu'aux grains la précision du calcul, il s'en faut bien que ce genre d'expériences puisse comporter encore une aussi grande exactitude ; mais comme je n'ai opéré que sur quelques livres de sucre, et que pour établir des comparaisons j'ai été obligé de les réduire au quintal, j'ai cru devoir laissé subsister les fractions telles que le calcul me les a données.

« En réfléchissant sur les résultats que présentent les tableaux ci-dessus, il est aisé de voir clairement ce qui se passe dans la fermentation vineuse. On remarque d'abord que sur les 100 livres de sucre qu'on a employées, il y en a eu 4 livres 1 once 4 gros 3 grains qui sont restées dans l'état de sucre non décomposé, de sorte qu'on n'a réellement opéré que sur 95 livres 14 onces 3 gros 69 grains de sucre ; c'est-à-dire sur 61 livres 6 onces 45 grains d'oxygène, sur 7 livres 10 onces 6 gros 6 grains d'hydrogène, et sur 26 livres 13 onces 5 gros 9 grains de carbone. Or en comparant ces quantités on verra qu'elles sont suffisantes pour former tout l'esprit de vin ou alcool, tout l'acide carbonique et tout l'acide acéteux qui a été produit par l'effet de la fermentation. Il n'est donc point nécesseire de supposer que l'eau se décompose dans cette opération : à moins qu'on ne prétende que l'oxygène et l'hydrogène sont dans l'état d'eau dans le sucre ; ce que je ne crois pas, puisque j'ai établi au contraire qu'en général les trois principes constitutifs des végétaux, l'hydrogène, l'oxygène et le carbone étaient entre eux dans un état d'équilibre ; que cet état d'équilibre subsistait tant qu'il n'était point troublé, soit par un changement de température, soit par une double affinité, et que ce n'était qu'alors que les principes se combinant deux à deux formaient de l'eau et de l'acide carbonique.

« Les effets de la fermentation vineuse se réduisent donc à séparer en deux portions le sucre qui est un oxyde ; à oxygéner l'une aux dépens de l'autre pour en former de l'acide carbonique ; à désoxygéner l'autre en faveur de la première pour en former une substance combustible qui est l'alcool : en sorte que s'il était possible de combiner ces deux substances, l'alcool et l'acide carbonique, on reformerait du sucre. Il est à remarquer au surplus que l'hydrogène et le carbone ne sont pas dans l'état d'huile dans l'alcool ; ils sont combinés avec une portion d'oxygène qui les rend miscibles à l'eau : les trois principes, l'oxygène, l'hydrogène et le carbone, sont donc encore ici dans une espèce d'état d'équilibre ; et en effet en les faisant passer à travers un tube de verre ou de porcelaine rougi au feu, on les recombine deux à deux, et on retrouve de l'eau, de l'hydrogène, de l'acide carbonique et du carbone.

« J'avais avancé d'une manière formelle dans mes premiers mémoires sur la formation de l'eau, que cette substance regardée comme un élément se décomposait dans un grand nombre d'opérations chimiques, notamment dans la fermentation vineuse : je supposais alors qu'il existait de l'eau toute formée dans le sucre, tandis que je suis persuadé aujourd'hui qu'il contient seulement les matériaux propres à la former. On conçoit qu'il a dû m'en coûter pour abandonner mes premières idées ; aussi n'est-ce qu'après plusieurs années de réflexion, et d'après une longue suite d'expériences et d'observations sur les végétaux, que je m'y suis déterminé.

« Je terminerai ce que j'ai à dire sur la fermentation vineuse, en observant qu'elle peut fournir un moyen d'analyse du sucre et en général des substances végétales susceptibles de fermenter. En effet, je puis considérer les matières mises à fermenter et le résultat obtenu après la fermentation comme une équation algébrique ; et en supposant successivement chacun des éléments de cette équation inconnus, j'en puis tirer une valeur, et rectifier ainsi l'expérience par le calcul, et le calcul par l'expérience. »

La composition centésimale du sucre est la suivante :

Carbone	42,10
Hydrogène.	6,43
Oxygène	51,47
	100,00

On voit que les nombres trouvés par Lavoisier s'éloignent beaucoup des véritables. Mais à cette époque, l'analyse organique venait de naître, créée par le génie de Lavoisier, et les moyens employés étaient encore trop primitifs pour qu'ils pussent fournir des résultats approchant de très près de la vérité. Si on met de côté l'analyse quantitative pour ne voir que l'analyse qualitative, quelle différence entre les idées de Lavoisier sur la composition du sucre et celles de Macquer ! Cependant onze années seulement séparent la deuxième édition du *Dictionnaire de Chimie* de Macquer du *Traité de Chimie* de Lavoisier.

Plus tard, Gay-Lussac et Thénard ont fait l'analyse du sucre et déterminé sa composition exacte en en brûlant une quantité connue avec du chlorate de potasse, puis en déterminant la proportion d'acide carbonique formé. Ils trouvèrent ainsi :

Oxygène	50,63
Carbone	42,47
Hydrogène.	6,90
	100,00

Berzélius ensuite répéta cette analyse et obtint les nombres suivants :

Oxygène	51,47	49,015	49,083
Carbone	41,48	44,200	44,115
Hydrogène	7,05	6,785	6,802
	100,00	100,000	100,000

LACTOSE OU SUCRE DE LAIT $C^{24}H^{22}O^{22} + H^2O^2$.

Le sucre de lait a été découvert par un italien, Fabricius Bartoletti, qui le décrivit dans son *Encyclopedia hermetico-dogmatica*, publiée à Bologne en 1619.

La composition de ce sucre a été établie par Gay-Lussac et Thénard d'abord, puis par Berzélius.

Suivant Gay-Lussac et Thénard ses parties constituantes sont :

Oxygène	53,834
Carbone	38,825
Hydrogène.	7,341
	100,000

Les nombres trouvés par Berzélius se rapprochent beaucoup de ceux-ci ; suivant lui, les parties constituantes du sucre de lait sont :

Oxygène	53,359
Carbone	39,474
Hydrogène.	7,167
	100,000

GLUCOSIDES

La glucose, qui joue le rôle d'alcool pentatomique et d'aldéhyde, peut se combiner avec les acides, les alcools, les aldéhydes et les phénols, avec élimination des éléments de l'eau ; on a donné le nom de glucosides aux composés qui résultent de ces combinaisons. Ils peuvent être considérés comme les éthers de la glucose.

Les principaux glucosides résultant de la combinaison de la glucose avec les acides ont été préparés par M. Berthelot ; ce sont :

Le glucoside distéarique ;
Le glucoside dibutyrique ;
Les glucosides acétiques ;
Le glucoside dibenzoïque ;
Le glucoside tétratartrique.

La glucose, en se combinant soit avec un alcool, soit avec un aldéhyde, produit également des glucosides, dont les principaux sont :

La salicine $C^{26}H^{18}O^{14} = C^{12}H^{10}O^{10}\,(C^{14}H^{8}O^{4})$;
L'arbutine $C^{36}H^{18}O^{14} = C^{12}H^{10}O^{10}\,(C^{12}H^{8}O^{4})$;
La coniférine $C^{32}H^{32}O^{16} = C^{12}H^{2}O^{2}\,(H^{2}O^{2})^{4}\,(C^{20}H^{16}O^{6})$;
Le sucre de canne $C^{24}H^{22}O^{22} = C^{12}H^{10}O^{10}\,(C^{12}H^{12}O^{12})$.

Salicine.— Cette substance a été découverte par Leroux, pharmacien à Vitry-le-Français, en 1830. Après les recherches de Serturner sur la morphine, de Pelletier et Caventou sur la quinine, la cinchonine, etc., beaucoup de chimistes s'efforcèrent de séparer des médicaments de quelque énergie le principe actif auquel ils doivent leurs propriétés. Leroux, sachant que la saule avait été employé quelquefois avec avantage comme amer et fébrifuge, voulut savoir si les écorces sans valeur, qui sont détachées de l'osier avant de le mettre en œuvre, ne contiendraient pas quelques substances analogue à la quinine et à la cincho-

nine ; il ne tarda pas à découvrir la salicine. Pour préparer la salicine, Leroux faisait bouillir, pendant une heure, trois livres d'écorce de saule, séchée et réduite en poudre, dans quinze livres d'eau, chargée de quatre onces de carbonate de potasse ; il passait et ajoutait à froid deux livres de sous-acétate de plomb liquide ; il laissait déposer, filtrait et traitait par l'acide sulfurique, en achevant de précipiter le plomb par un courant d'hydrogène sulfuré ; il saturait ensuite l'excès d'acide par le carbonate de chaux, filtrait de nouveau, concentrait la liqueur et la saturait par l'acide sulfurique étendu ; il décolorait par le noir animal et filtrait bouillant ; il faisait cristalliser à deux reprises et sécher à l'abri de la lumière.

Leroux croyait, en trouvant la salicine, avoir découvert un nouvel alcaloïde. Gay-Lussac et Magendie, qui furent chargés par l'Académie d'examiner le mémoire de Leroux, démontrèrent que cette nouvelle substance ne pouvait pas être considérée comme un alcali végétal. « Notre tâche, disent-ils dans leur rapport, consistait à savoir si réellement la substance découverte par M. Leroux était un nouvel alcali végétal ; or, M. Leroux, étant venu à Paris, dans le mois de juillet dernier, a reconnu avec nous que la substance qu'il extrait de l'écorce du saule, sous le nom de *salicine*, n'est point alcaline ; qu'elle ne sature point sensiblement les acides ; que loin de se combiner avec elle, les acides la décomposent et lui font perdre sa propriété de cristalliser ; qu'elle ne contient pas d'azote, et qu'ainsi elle ne peut être rangée parmi les nouveaux alcalis végétaux. »

La salicine a été surtout étudiée par Piria, en 1838, dans le laboratoire de Dumas. Il constata que sous l'influence des acides très étendus, elle se dédouble en saligénine et en glucose. $C^{13}H^{10}O^{10}(C^{11}H^8O^4)+H^2O^2=C^{13}H^{12}O^{12}+C^{12}H^8O^4$.

« Braconnot dit aussi que l'acide sulfurique plus concentré et l'acide hydrochlorique changent la salicine avec laquelle on la met en contact, en une espèce de résine qui se précipite sous forme d'une poudre blanche par l'addition de l'eau. J'ai trouvé à mon tour que le plus grand nombre des acides, même en dissolution très étendue, opère ce changement, pourvu qu'on élève la température du liquide jusqu'à son point d'ébullition. La matière résinoïde qui prend naissance dans ce dernier cas se rassemble à la surface du liquide à mesure qu'elle se produit. Elle est tantôt blanche, mais le plus souvent un peu jaunâtre, et présente tous les caractères que Braconnot a reconnus dans le corps obtenu par les acides plus concentrées, mais à froid. Cependant je ne saurais garantir que ces deux matières soient identiques... Je désigne ce corps par la dénomination de *salirétine* qui rappelle sa nature et son origine à la fois...

« L'acide est à la salicine ce que le ferment est au sucre, l'émulsine à l'amygdaline, etc. »

« J'ai été conduit à rechercher si une autre substance ne prenait pas naissance en même temps, et l'expérience confirma mes prévisions. J'ai saturé la liqueur acide restée après l'extraction de la salirétine avec le carbonate de plomb récemment précipité ; le liquide filtré fut évaporé à sec. Le résidu, repris par l'alcool qui laissa indissous le chlorure de plomb et évaporé au bain-marie, laissa une masse visqueuse, transparente, de saveur douceâtre. Cette matière se

dissout en toutes proportions dans l'eau et dans l'alcool, mais peu dans l'éther. L'acide nitrique concentré la transforme en acide oxalique. Abandonnée à elle-même, au bout de deux ou trois jours sa surface se couvre de petites taches rondes et opaques. Par un plus long séjour, chacune d'elles devient le centre d'une cristallisation mamelonnée qui s'étend bientôt à toute la masse. Cette substance dissoute et mise en contact avec la levûre de bière ne tarde pas à subir la fermentation vineuse. Les alcalis caustiques, chauffés avec elle, lui communiquent une couleur de chocolat foncée. Il résulte de l'ensemble de ces réactions que cette matière est identique avec le sucre de raisin.

Le sucre de canne peut-être regardé comme un éther formé par l'association de la glucose avec la lévulose.

En se combinant avec un alcool ou un aldéhyde et avec un acide, la glucose donne des glucosides, dont les principaux sont :

La populine ou glucoside saligénique et benzoïque ;
L'amygdaline ou glucoside benzylcyanhydrique.

Populine. — La populine a été découverte par Braconnot, en 1830.

« Me trouvant, dit-il, dans un village où régnaient beaucoup de fièvres de différents caractères et voyant la plupart de ses habitants trop pauvres pour se procurer des secours étrangers, je recherchai s'il ne serait pas possible de remplacer le quinquina par quelques plantes indigènes, faciles à se procurer partout. Je me rappelai que l'écorce de *populus tremuloïdes* est employée avec beaucoup de succès aux Etats-Unis pour combattre la fièvre ; or, cette espèce de peuplier a la plus parfaite analogie avec notre *populus tremula*, ou le tremble ordinaire que l'on rencontre dans toutes les forêts de la France. Je trouvai à son écorce une amertume à peu près aussi intense que celle du quinquina, et je ne doutai nullement qu'il pût le remplacer. En conséquence on administra, d'après mes conseils, la décoction d'écorce de tremble à plusieurs malades, et la fièvre disparut promptement.... Je me disposais à poursuivre ces essais, et j'avais même commencé l'examen de l'écorce de tremble, lorsque j'appris la découverte de la salicine par M. Leroux... ;

« On peut se procurer facilement la salicine de la décoction d'écorce de tremble en y versant du sous-acétate de plomb, et évaporant la liqueur limpide et incolore préalablement privée de l'excès de plomb par l'acide sulfurique ; il ne s'agit plus que d'ajouter, sur la fin, un peu de noir animal et de filtrer la liqueur bouillante ; la salicine s'en sépare et cristallise aussitôt par le refroidissement. Ayant versé dans son eau-mère du carbonate de potasse, il y forma un précipité blanc qui me parut, au premier aspect, n'être que du carbonate de chaux ; mais l'ayant traité par l'eau bouillante, j'ai vu avec surprise qu'il s'y dissolvait presque entièrement, et que, pour peu que la liqueur commençât à se refroidir, elle laissait déposer abondamment une matière très blanche, cristallisée en aiguilles excessivement fines, et dont la saveur sucrée était analogue à celle de la réglisse. Je désignerai cette nouvelle substance sous le nom de *populine*. »

Les acides dilués transforment la populine en glucose, saligénine et acide benzoïque :

$$\underset{\text{Populine}}{C^{42}H^{18}O^{8}(C^{14}H^{8}O^{4})(C^{14}H^{6}O^{4})} + 2H^{2}O^{2} = \underset{\text{Glucose}}{C^{12}H^{12}O^{12}} + \underset{\text{Saligénine}}{C^{14}H^{8}O^{4}} + \underset{\text{A. benzoïque}}{C^{14}H^{6}O^{4}}$$

La populine a été étudiée par Piria. « Après avoir vainement cherché, écrivait Piria à Dumas en 1852, à dédoubler la populine au moyen de la synaptase, j'ai eu recours à d'autres agents, et les réactions que j'ai observées m'ont conduit à envisager cette substance comme un groupement complexe résultant de la réunion de l'acide benzoïque, de la saligénine et du sucre de raisin dans une seule molécule. Les produits de décomposition qui en dérivent, par l'action des différents réactifs, sont exactement les mêmes que ceux qui résulteraient de la métamorphose des groupements secondaires qu'elle renferme. Ainsi, avec un mélange de bichromate de potasse et d'acide sulfurique, la populine produit de l'hydrure de salicyle en grande abondance ; par l'ébullition avec l'acide nitrique concentré, elle se transforme en acide nitro-benzoïque, en acide phénique trinitré et en acide oxalique ; enfin, sous l'influence des acides, elle se dédouble en acide benzoïque, en salirétine et en sucre de raisin.

« La composition élémentaire de la populine est représentée par la formule $C^{40}H^{32}O^{16} + 4Aq$. A 100°, elle perd ses 4 équivalents d'eau et devient complètement anhydre. Cette formule résulte de la réunion d'équivalents égaux d'acide benzoïque, de saligénine et de sucre, avec élimination de 4 équivalents d'eau par l'effet du double accouplement, comme il résulte de l'équation suivante :

$$C^{14}H^{6}O^{4} + C^{14}H^{8}O^{4} + C^{12}H^{12}O^{12} - 4HO = C^{40}H^{32}O^{16}$$

« Ceci établi d'une part, vous voyez qu'on pourrait encore regarder la populine comme le résultat de la réunion de 1 molécule d'acide benzoïque avec 1 molécule de salicine, moins 2 équivalents d'eau comme il arrive dans tous les cas. On aurait en effet :

$$C^{26}H^{18}O^{14} + C^{14}H^{6}O^{4} - 2HO = C^{40}H^{32}O^{16}. »$$

Amygdaline. — L'amygdaline a été découverte, en 1830, par Robiquet et Boutron-Charlard. « Les produits organiques sont en général si compliqués dans leur nature intime, disent ces deux chimistes, que ce n'est qu'à force d'y revenir et d'y revenir encore qu'on parvient à en démêler la véritable composition. Aussi voyons-nous qu'il suffit d'étudier de nouveau, et avec un peu d'attention, des corps de ce genre (amandes amères) pour y découvrir des choses inaperçues par ceux qui les ont précédemment examinés.

« Cette vérité nous est chaque jour mieux démontrée, car nous avons vu la bile, le sang, l'urine, le lait, l'opium, le quinquina et tant d'autres produits devenir tour à tour l'objet de nouvelles investigations, et, à chaque fois, des résultats inconnus et plus ou moins saillants sont venus attester l'utilité de ces reprises. Il ne faut donc pas se lasser d'étudier ces sortes de corps ; et, bien que la gloire qu'on en peut recueillir ne soit pas toujours proportionnée aux difficultés qu'on éprouve, nous n'en devons pas moins chercher à acquérir des idées nettes sur ces points intéressants de la science. C'est par un semblable motif

que nous avons entrepris un nouvel examen de l'amande amère et de son huile essentielle. »

Robiquet et Boutron obtinrent l'amygdaline en épuisant par l'alcool concentré et bouillant le tourteau d'amandes amères. « Si, disent-ils, on soumet le tourteau, à diverses reprises, à l'action directe de l'alcool concentré et bouillant, on obtient, après quatre décoctions successives, tout ce que ce véhicule peut enlever aux amandes, et on remarque que la première teinture laisse déposer par refroidissement quelques petits cristaux opaques mamelonnés, et qui sont formés d'aiguilles très courtes disposées en rayons concentriques. On détache ces cristaux, qui sont ordinairement appliqués sur les parois du vase, et on les réunit sur un petit filtre. D'un autre côté, on verse les quatre teintures alcooliques dans une même cornue, et on distille pour recueillir l'alcool. La concentration doit être poussée, mais avec beaucoup de ménagement, jusqu'à ce que le résidu ait acquis la consistance de sirop.

« Alors on laisse refroidir, puis on transvase ce résidu dans une longue éprouvette faite avec un gros tube bouché par une de ses extrémités. On verse pardessus ce résidu cinq à six fois son volume d'éther rectifié, on bouche l'orifice ouvert du tube avec un bouchon de liège, et on agite fortement pendant quelques instants ; après quoi, on abandonne le tout jusqu'au lendemain, en ayant soin, bien entendu, de placer le tube dans une position verticale. On voit s'établir par le repos trois couches bien distinctes : la première et la plus fluide est un peu colorée en jaune ; celle qui lui succède est d'un blanc mat et d'une consistance demi-solide ; la troisième est transparente, de couleur ambrée et de consistance visqueuse. On sépare facilement la couche supérieure et la couche inférieure au moyen d'un siphon, et on met égoutter sur une toile fine la couche intermédiaire qui est d'une consistance pâteuse. Une fois cette séparation mécanique effectuée, on s'occupe de la purification des produits contenus dans ces trois couches. La première qui n'est presque que de l'éther, est soumise à une distillation au bain-marie, et on obtient pour résidu, une espèce de résine jaunâtre, liquide de saveur âcre, et qui rappelle ce qu'on nomme la résine verte des végétaux. La matière blanche et comme crétacée qui provient de la couche intermédiaire est dissoute dans l'alcool bouillant. Cette solution filtrée laisse précipiter par le refroidissement une foule de petites aiguilles blanches, qui sont de même nature que les cristaux mamelonnés qui se déposent dans la première teinture du son d'amandes amères.

« Le liquide visqueux qui forme la troisième couche, étant privé par une douce chaleur de l'éther qu'il a pu retenir, prend la consistance du miel, conserve sa transparence, et jouit d'une saveur sucrée, mais un peu âcre. Nous n'avons pu en séparer aucun autre principe ».

Robiquet et Boutron donnèrent à la nouvelle substance qu'ils venaient de découvrir le nom d'amygdaline.

Dans leurs recherches, ils constatèrent, en outre, que l'essence d'amandes amères ne préexiste pas dans les amandes et que la présence de l'eau est indispensable à son développement ; qu'elle ne se produit également qu'en présence de l'amygdaline.

L'amygdaline soumise à l'action des acides étendus, à celle des ferments et spécialement à celle de l'*émulsine*, matière albuminoïde qui l'accompagne dans les amandes, mais se trouve contenue dans des cellules séparées, fixe les éléments de l'eau et produit de la glucose, de l'essence d'amandes amères et de l'acide cyanhydrique. L'équation suivante exprime cette métamorphose :

$$\underset{\text{Amygdaline}}{C^{40}H^{27}AzO^{22}} + 2H^2O^2 = \underset{\text{Glucose}}{2C^{12}H^{14}O^{13}} + \underset{\substack{\text{Essence}\\\text{d'amandes amères}}}{C^{14}H^6O^2} + \underset{\substack{\text{acide}\\\text{cyanhydrique}}}{C^2AzH}$$

C'est à M. Liebig et à Wöhler que l'on doit l'explication de cette métamorphose de l'amygdaline en essence d'amandes amères, en glucose et en acide cyanhydrique.

POLYGLUCOSIDES

Les hydrates de carbone, tels que la dextrine, les amidons, le glucogène animal, l'inuline, les gommes, les mucilages, la cellulose végétale, la tunicine, sont constitués par du carbone uni à l'oxygène et à l'hydrogène dans les proportions de l'eau. Ils sont fixes, amorphes, incristallisables, insolubles dans l'alcool : soumis à l'action de l'eau, ils se divisent en trois catégories : les uns sont inaltérables et insolubles dans l'eau (principes ligneux et tunicine) ; les autres se gonflent dans l'eau froide ou dans l'eau bouillante, en absorbant une certaine quantité de ce liquide (amidons, inuline, mucilages) ; enfin, la troisième catégorie comprend les corps solubles dans l'eau (gommes, dextrines).

Les hydrates de carbone, sous l'influence des acides étendus, fournissent des glucoses en fixant les éléments de l'eau.

On représente ordinairement la constitution de ces corps par la formule brute $C^{12}H^{10}O^{10}$; mais, suivant M. Berthelot, cette formule n'exprimerait pas leur équivalent véritable ; leur vraie formule devrait être considérée comme un multiple non encore déterminé de cette formule brute. Ce savant regarde les hydrates de carbone comme résultant de la condensation de plusieurs molécules sucrées en une seule, ou comme des éthers mixtes d'un ordre plus élevé que les saccharoses ; mais, ayant affaire ici à des alcools polyatomiques, on peut en séparer 2, 4, 6, 8, etc., équivalents d'eau, suivant le degré d'atomicité. En éliminant H^2O^2 de la formule de la glucose $C^{12}H^{14}O^{12}$, on engendre le sucre de canne et les saccharoses ; en éliminant $2H^2O^2$, on donnera naissance à une seconde classe de composés ayant pour formule $C^{12}H^{10}O^{10}$, ou diglucosides ; ce sont :

La dextrine :

Le glycogène ;

L'arabine et les gommes solubles.

En enlevant $3H^2O^2$, $4H^2O^2$, etc., on engendrera les polyglucosides $(C^{12}H^{10}O^{10})^n$, qui sont :

L'amidon ;

L'inuline ;

Les mucilages ;

Les gommes ;
La cellulose ;
Les principes ligneux ;
La tunicine.

M. Berthelot fait remarquer que pour appliquer ces notions avec pleine certitude aux principes naturels, il faudrait posséder des données qui nous manquent encore. Cependant on peut admettre, pour fixer les idées, les formules précédentes, que des recherches ultérieures viendront probablement modifier en partie.

MATIÈRE AMYLACÉE OU AMIDON $(C^{12}H^{10}O^{10})^3$

L'amidon est très répandue dans le règne végétal ; on le rencontre dans les graines des céréales (blé, orge, maïs, riz) et des légumineuses (haricots, pois, fèves, lentilles), dans les tiges souterraines de la pomme de terre, de l'igname, de la patate, du manioc, de l'arrow-root, etc., dans le tissu ligneux d'un grand nombre d'arbres et d'arbustes (frênes, chênes, buis, olivier, lierre, etc.).

L'amidon était connu des anciens. « L'amidon, dit Pline, se fait avec toutes les espèces de froment et de siligo ; mais le meilleur, avec le blé de trois mois. L'invention en est due à l'île de Chios ; et encore aujourd'hui le plus estimé se tire de là. Le nom vient de ce qu'on le prépare sans la meule (*ἀ sans, μύλη meule*). Après l'amidon fait avec le blé de trois mois, le meilleur est préparé avec le froment le plus léger. Le grain trempe dans de l'eau douce en des vaisseaux de bois, de manière à être recouvert par le liquide ; on change cette eau cinq fois par jour ; il est encore mieux de la changer aussi la nuit, de sorte qu'il s'imbibe également. Ramolli, on le passe, avant qu'il s'aigrisse, dans une chausse ou dans des paniers ; on le répand sur des tuiles en briques enduites de levain, et on le laisse s'épaissir ainsi au soleil. Après l'amidon de Chios, on estime le plus celui de Crète, puis celui d'Egypte. Le bon amidon se reconnaît à ce qu'il est lisse et léger ; il doit aussi être frais. »

Lavoisier considérait l'amidon comme un oxyde à deux bases, ayant pour radical l'hydrogène et le carbone combinés ensemble, de manière à ne former qu'une seule base, et portés à l'état d'oxyde par de l'oxygène.

Gay-Lussac et Thénard déterminèrent la composition de l'amidon en brûlant de l'amidon de froment par le chlorate de potasse ; ils trouvèrent ainsi les nombres suivants :

Hydrogène.	6,77
Carbone	43,55
Oxygène	49,68
	100,00

Théodore de Saussure fit l'analyse de l'amidon en faisant brûler de l'amidon de froment dans l'oxygène, puis constatant la quantité d'oxygène consumée et la quantité d'acide carbonique produite. Suivant lui, 100 parties d'amidon se composent de :

Azote	0,40
Hydrogène.	5,90
Carbone	45,39
Oxygène.	48,31
	100,00

Berzélius répéta l'analyse de Gay-Lussac et Thénard, et arriva au résultat suivant :

Hydrogène	7,066
Carbone.	43,481
Oxygène.	49,453
	100,000

C'est principalement à Payen que l'on doit la connaissance des points les plus importants de l'histoire de l'amidon.

Farines. — On désigne sous le nom de farines les produits de la mouture de diverses graines, débarrassés par un tamisage des parties corticales ou *son*.

Les farines des céréales renferment, en proportions variables, les substances suivantes :

1° Substances organiques neutres azotées : gluten, albumine, fibrine et caséine ;

2° Substances organiques non azotées : amidon, dextrine, glucose, cellulose;

3° Matières grasses et huiles essentielles ;

4° Substances minérales : phosphates de chaux et de magnésie, sels de potasse et de soude, silice.

L'usage du blé comme aliment date de la plus haute antiquité ; l'homme primitif broyait les grains entre deux pierres, délayait la farine obtenue et mangeait la pâte cuite soit sous la cendre, soit entre des pierres échauffées au feu. Plus tard, on imagina d'introduire dans la pâte un ferment destiné à la rendre plus légère.

« Du blé au pain, dit le Dr Hœfer, la distance est grande. Comment cette distance fut-elle franchie ? C'est ce qu'il est difficile de déterminer. Il a fallu peut-être longtemps avant de découvrir que le grain donne la farine, et que la farine réduite en pâte, et ayant subi la fermentation et la cuisson, donne le pain, ce symbole de la vie dans la langue sacrée. L'agriculture, dont le principal objet était la culture des céréales et de la vigne, remonte probablement aux temps antéhistoriques. Beaucoup d'anciens peuples employaient, comme le font encore aujourd'hui les tribus sauvages, certaines racines au lieu du fruit des graminées; et ce n'est certes pas l'analyse chimique qui leur a appris que ces racines renferment une substance (fécule) toute semblable à celle que contient le froment.

« Il fallait des instruments pour broyer les graines. A cet effet deux pierres pouvaient suffire. Ces deux pierres broyantes donnèrent sans doute l'idée du mortier, qui devait conduire à l'invention du moulin. Ce ne fut certainement que beaucoup plus tard qu'on inventa le tamis, ou un instrument analogue, propre à séparer l'enveloppe de la graine, le son de la farine. C'était déjà un

raffinement. L'opération du blutage devait être d'abord très imparfaite ; car le pain qu'on a trouvé dans les momies d'Egypte contient du blé grossièrement moulu, ce qui lui donne l'apparence du *pumpernickel* des Hollandais. Cependant Pline nous apprend que les Egyptiens connaissaient le tamis, et qu'ils le fabriquaient avec des filaments de papyrus et des joncs très minces. Les anciens habitants de l'Espagne faisaient des tamis en fil, et les Gaulois sont les premiers qui aient eu l'adresse d'y employer le crin des chevaux.

« Il se passa sans doute bien des siècles avant d'arriver à faire fermenter la pâte, et à lui appliquer le degré de cuisson convenable dans des fours appropriés. La fermentation avant la cuisson dénote déjà un certain perfectionnement dans l'art de la panification. Le pain qu'Abraham servit aux trois anges qui lui apparurent dans la vallée de Mambré, avait été fait avec de la pâte non fermentée ; c'était une espèce de biscuit de mer. Il fut de bonne heure interdit de faire fermenter la pâte du pain qui devait servir aux cérémonies religieuses. Pourquoi ? Parce que la fermentation, qui est une espèce particulière de putréfaction, était regardée comme l'acte d'un mauvais génie.

« Dès l'époque de Moïse on connaissait l'usage du levain et du pain fermenté. Ce législateur, en prescrivant aux Hébreux la manière dont ils devaient manger l'agneau pascal, leur défendait expressément de manger du pain fermenté. Nous lisons dans l'Exode que les Israélites, lors de leur sortie d'Egypte, mangèrent du pain sans levain et cuit sous la cendre : les Egyptiens les avaient si fort pressés de partir, qu'ils ne leur avaient pas laissé le temps de mettre le levain dans la pâte.

« Les Juifs mangent encore aujourd'hui du pain *azyme* (non fermenté), en souvenir de la sortie de leurs ancêtres de la terre de Mizraïm.

« En général, les anciens ne préparaient leur pâte qu'au moment où ils voulaient s'en servir ; ils la faisaient immédiatement cuire sous la cendre, comme cela se pratique encore aujourd'hui dans certains pays. D'autres fois ils préparaient avec la farine et l'eau une espèce de bouillie claire qu'ils faisaient cuire avec des viandes ; c'est ce que les Romains appelaient *pulmentum* ou *pulmentarium*. Lors de la découverte des Canaries, on remarqua que les indigènes de ces îles ignoraient l'art de la panification ; ils mangeaient leur farine cuite avec de la viande ou du beurre.

« Comment fut découvert le ferment ? Le mot *hasard* n'explique rien. Il fallut nécessairement que l'esprit d'observation s'emparât d'un fait, en apparence insignifiant. On aura été sans doute bien étonné en voyant qu'un morceau de pâte aigrie, et d'un goût détestable, ajouté à une pâte fraîche la faisait gonfler, et que cette pâte donnait un pain plus léger, plus savoureux, et d'une digestion plus facile (1). »

(1) « Il n'est pas à présumer que dès le moment où l'on aura connu l'art de faire le pain on ait eu aussi le secret de faire lever la pâte ; s'il est une découverte qu'on doivent attribuer au hasard, c'est sans contredit celle du levain. L'idée ne s'en sera pas présentée naturellement. On aura été redevable de cette heureuse invention à l'économie de quelque personne, qui voulant faire servir un reste de vieille pâte, l'aura mêlée avec de la nouvelle, sans prévoir l'utilité de ce mélange : On aura été sans doute bien étonné en voyant qu'un morceau de pâte aigrie et d'un goût détestable, rendait le pain où on l'avait insérée, plus léger, plus savoureux et d'une plus facile digestion. » (Goguet, *De l'origine des lois, des arts et des sciences*).

Les Égyptiens du temps de Moïse employaient donc déjà du levain dans la préparation du pain ; d'Égypte, cette découverte passa en Grèce.

Jusqu'à l'an 168 avant Jésus-Christ, c'est-à-dire jusqu'à leur retour de Macédoine, les Romains mangèrent la farine sous la forme de bouillie ; mais à cette époque ils amenèrent en Italie des boulangers grecs.

« Il n'y eut point de boulangers à Rome jusqu'à la guerre de Persée, dit Pline, plus de cinq cent quatre-vingts-quatre ans après la fondation de la ville. Les vieux Romains faisaient eux-mêmes leur pain ; c'était la besogne des femmes, comme ce l'est encore chez plusieurs nations. »

Les Gaulois connurent l'art de faire le pain avant les Romains ; il est fort probable qu'ils durent la connaissance de cet aliment à la colonie grecque qui vint fonder Marseille, 596 ans avant l'ère chrétienne.

La composition de la farine resta longtemps inconnue. Ce n'est guère que vers le milieu du XVIIIe siècle qu'on commença à s'en occuper.

« Mais ce qui doit paraître bien étonnant, dit Macquer, c'est que ce n'ait été que depuis un assez petit nombre d'années, et par conséquent un temps infini après la naissance d'une multitude d'arts, de sciences, et de la chimie en particulier, qu'on ait pensé à connaître plus particulièrement la nature et les principes d'une substance à laquelle nous devons, pour ainsi dire, notre existence. M. Beccari en Italie, et M. Kessel-Meyer en Allemagne, paraissent être les premiers physiciens ou chimistes qui aient fait des expériences pour acquérir des connaissances nouvelles sur les parties constituantes de la farine. Leurs travaux n'ont point été infructueux ; nous leur devons la découverte d'une substance inconnue jusqu'alors, dont les propriétés sont très curieuses relativement à la chimie, et très intéressantes par l'influence qu'elles doivent avoir sur les qualités du pain. Un autre avantage encore très grand de ces premières recherches, c'est qu'elles ont excité l'attention de plusieurs excellents chimistes qui, après avoir répété les expériences de MM. Beccari et Kessel-Meyer les ont portées et les porteront sans doute encore plus loin.

« La farine délayée et étendue dans l'eau froide, la rend blanche et laiteuse, sans par conséquent s'y dissoudre véritablement ; si l'on fait prendre un certain degré de chaleur à cette eau, alors la farine s'y dissout réellement, le blanc mat disparaît, et il en résulte une liqueur presque transparente, collante qui tient en même temps d'un mucilage et d'une gelée d'autant plus épaisse qu'il y a plus de farine ; cette colle peut se dessécher par l'évaporation de l'eau ; elle se réduit en une matière demi-transparente, assez fragile lorsqu'elle est mince, mais qui a à peu près la consistance d'une gomme solide quand elle est en masses plus épaisses. Cette même colle desséchée peut se ramollir, se redélayer et même se redissoudre dans l'eau comme les gommes, mais un peu plus difficilement et moins complètement.

« Lorsque la dissolution, ou même le simple *dilutum* de la farine dans l'eau, ne se dessèche point promptement, il s'y établit en assez peu de temps un mouvement de *fermentation* très sensible, qui est d'abord celui de la fermentation spiritueuse, si la viscosité de la farine a été détruite préalablement par les pré-

parations qu'on donne aux graines farineuses lorsqu'on en veut faire du vin de grains ou de la bière ; mais cette fermentation spiritueuse n'est presque rien, et passe tout de suite à l'acide, et de là à la moisissure, à une sorte de putridité, si la matière farineuse à toute sa viscosité, comme on le voit par l'exemple de la colle, de l'empois et de la pâte, qui subissent ces altérations quand un dessèchement assez prompt ou un froid assez grand ne les en garantit pas.

« Lorsqu'on ne délaye la farine qu'avec une quantité d'eau beaucoup moindre, il en résulte une pâte matte et ductile qu'on peut pétrir; et en l'exposant tout de suite à un degré de chaleur convenable pour la cuire, cela forme ce que l'on nomme de la *galette*. Au moyen de cette préparation, la farine acquiert une saveur plus agréable, surtout dans la partie extérieure ou la *croûte* de la galette, parce que cette croûte reçoit par l'action du feu un degré de dessèchement, et même de torréfaction, qui développe et exhale considérablement les parties savoureuses. A l'égard de l'intérieur ou de la *mie* de la galette, on la trouve lisse, compacte, plus transparente que n'était la pâte avant la cuisson ; c'est en un mot une vraie colle de farine, fort épaisse, fort lourde, d'une saveur assez fade, qui se laisse difficilement délayer par la salive, et que l'estomac a beaucoup de peine à digérer.

« Mais lorsqu'avant de faire cuire la pâte de farine, on lui laisse éprouver jusqu'à un certain point le mouvement de fermentation *spirituoso-acide* dont elle est susceptible, ou qu'on détermine plus promptement cette altération, en y mêlant ce qu'on nomme du *levain* ou de la *levûre*, alors la pâte se gonfle par le dégagement de la substance volatile gazeuse de la fermentation, la viscosité diminue par le mouvement intestin et par la division des parties qui en est l'effet ; et en profitant de cet état avantageux de la pâte pour la faire cuire dès qu'elle y est parvenue, on en forme ce que l'on nomme le *pain*, dont la mie, au lieu d'être compacte, lourde et fade comme celle de la galette, est légère, toute poreuse, d'une saveur plus agréable et d'une digestion beaucoup plus facile. L'état de pain est en un mot, et sans contredit, le meilleur et le plus salubre auquel on puisse amener les matières farineuses, pour les rendre propres à la digestion et à la nutrition.

« Toutes ces propriétés de la farine sont si connues de tout le monde et depuis si longtemps, qu'il aurait été inutile de les rappeler, s'il n'était nécessaire de les avoir présentes à l'esprit, pour les lier d'une manière convenable avec les découvertes qui ont été faites depuis un certain temps sur les parties constituantes de la farine. Je ferai seulement observer encore, que si on ajoute à cela quelques autres choses qui étaient connues des chimistes, savoir, que les farines ne sont pas plus dissolubles que les gommes dans les menstrues spiritueux ou huileux, et qu'étant distillées au degré de chaleur supérieur à celui de l'eau bouillante, le seul qui puisse les décomposer, comme toutes les autres matières végétales qui n'ont pas une plus grande volatilité, on n'en retire que les mêmes principes que fournissent tous les corps susceptibles de fermentation spiritueuse, il était assez naturel de croire qu'on connaissait cette sorte de substance à peu près aussi bien qu'on la pouvait connaître. Mais cette matière, que tout ce qu'on en savait pouvait faire regarder comme homogène, ne l'est pas, et c'est à en

avoir distingué et séparé une substance toute différente de la partie blanche féculente qui domine dans la farine, qu'à consisté le découverte.

« On conçoit aisément que cette substance différente de la matière muqueuse et féculente nommée *amidon*, mais qui dans l'état naturel est intimement mêlée avec cet amidon, et qui n'était sensible dans aucune des opérations connues, par les raisons que nous dirons bientôt, ne pouvait en être distinguée et séparée que par quelque opération d'une autre nature ; et c'est aussi ce qui est arrivé.

« Je ne puis dire si c'est M. Beccari qui s'est avisé le premier de laver dans de l'eau froide de la pâte de farine de froment, récemment faite, et qui n'avait subi ni fermentation ni cuisson, et de continuer le lavage en changeant d'eau à plusieurs reprises, et rassemblant toujours le reste de la pâte, jusqu'à ce que l'eau des lavages, qui se blanchit d'abord par la partie amylacée de la farine, restât enfin claire et limpide, et que ce qui restait de cette pâte après ce lavage, pût être reconnu pour une substance toute différente de la partie amylacée que l'eau avait délayée et emportée. Je suis très porté à croire que cette pratique n'était point absolument inconnue, et qu'elle était usitée par quelques particuliers ou gens d'art, qui s'en servaient pour extraire de la pâte de farine une espèce de colle ou de mastic beaucoup plus solide que la colle ordinaire ou l'empois, et qui l'employaient à divers usages, comme, par exemple, à recoller des porcelaines cassées ; mais ce qui me paraît certain, c'est que si cette matière était connue de la sorte avant M. Beccari, ceux qui la préparaient au besoin, ne la regardaient que comme la partie la plus forte et la plus collante de la farine, et ne soupçonnaient pas qu'elle fût d'une nature essentiellement différente. Ce physicien est donc le premier qui ait excité l'attention des chimistes sur cette matière, en publiant dans les Mémoires de l'Institut de Bologne, une suite d'expériences qu'il avait faites pour en reconnaître la nature.

« Quelque temps après, M. Kessel-Meyer en fit le sujet d'une thèse soutenue dans l'Université de Strasbourg (1759) ; et bientôt plusieurs autres chimistes en firent aussi l'objet de leurs recherches. Ces recherches ne pouvaient manquer de nous procurer une analyse beaucoup plus exacte de la farine, que celles qu'on avait faites jusqu'alors. M. Rouelle est un des premiers qui s'en soient occupé, et avec le plus de zèle. Je dois rendre témoignage ici que, comme il le dit dans le *Journal de Médecine*, mars 1773, dès l'année 1770, et ensuite en 1771 et 1772, après avoir changé, de concert avec moi, tout l'ordre du cours de Chimie dont nous sommes chargés tous les ans au Jardin-du-Roi, il donna l'analyse du blé d'après les travaux de MM. Beccari et Kessel-Meyer. J'y vis avec tous nos auditeurs les différents produits de l'analyse du blé faite par M. Rouelle, et en particulier une grande quantité de cette matière glutineuse, différente de l'amidon, qui avait été préparée exprès pour en démontrer les propriétés en public. M. Baumé, M. Malouin et M. Parmentier en ont parlé aussi dans leurs ouvrages.....

« Lorsqu'on lave, par la méthode de M. Beccari, de la pâte de farine de froment nouvellement faite, et avant qu'elle ait subi ni fermentation ni cuisson, après que l'eau n'en retire plus aucune partie blanche de la nature de l'amidon, ce qui reste est la partie glutineuse, nommée le *gluten* ou la matière végéto-animale. »

La farine est donc scindable, comme l'ont constaté les chimistes du XVIIIe siècle, en deux matières parfaitement distinctes : le gluten et l'amidon. L'amidon, dans la farine, est beaucoup plus abondant que le gluten.

M. M''' (Macquer ne nous apprend pas son nom), auteur de l'édition française de la *Pharmacopée de Londres*, reconnut, quelques années avant la publication du *Dictionnaire de Chimie*, un troisième principe dans la farine. « Le mouvement fermentatif que subit l'eau blanche des lavages de la pâte de farine, dit Macquer, n'est dû ni à la matière glutineuse, puisqu'elle en est séparée par ce lavage, ni à la partie féculente amylacée, puisque cette dernière se retrouve intacte après toute cette fermentation. M. M''' a fait évaporer à une douce chaleur une quantité suffisante de cette eau de lavage, après qu'elle a eu formé son dépôt, et avant qu'elle eut commencé à s'aigrir ; le résidu de cette évaporation a été une matière d'un jaune brun, visqueuse, collante, poissante, d'une saveur très faiblement sucrée, laquelle, dans la combustion et dans la distillation, a présenté tous les produits et effets du sucre, et que M. M''' nomme avec raison matière *mucoso-sucrée*.....

« Il résulte de tout cet examen de la farine de froment, que cette matière n'est point du tout homogène, et qu'elle contient trois substances très distinctes et séparables l'une de l'autre.

« La première et la plus abondante est l'amidon pur ; fécule blanche, indissoluble dans l'eau froide, dissoluble dans l'eau chaude, et de la nature des substances muqueuses qui forment des colles aqueuses par leur dissolution ; substance qui est alors susceptible de fermentation, surtout acide, et de moisissure ; qui enfin ne fournit dans l'analyse que de l'esprit acide, et de l'huile empyreumatique pesante et acide.

« La seconde est le gluten ; matière singulière qui, quoique indissoluble dans l'eau froide et dans l'eau chaude, et s'attachant fortement comme les résines, à tous les corps qui ne sont point mouillés, n'a cependant rien autre chose de commun avec les résines ou autres substances huileuses concrètes, et semble se rapprocher de la nature des gommes par la manière dont elle résiste à l'action de l'esprit de vin, des huiles, des menstrues savonneux même, et de l'éther, ainsi que par la propriété qu'elle a de coller fortement, et qui cependant n'est rien moins qu'une gomme, comme cela est prouvé par son indissolubilité absolue dans l'eau, et par les principes tout différents qu'elle fournit dans son analyse à la cornue. Comme ces principes sont exactement les mêmes que ceux des matières parfaitement animalisées, et que d'ailleurs les effets de la fermentation dont elle est susceptible, ont aussi une grande analogie avec ceux que présentent à cet égard les matières animales, c'est sans contredit à ce genre de mixtes qu'on doit rapporter celui-ci ; et parmi ces derniers, c'est, comme l'a fort bien vu M. Rouelle, le fromage ou la partie caséeuse du lait, avec lequel elle a le plus de propriétés communes.

« Enfin la troisième substance qui se trouve dans la farine est douce, poissante, parfaitement dissoluble à l'eau froide, de la nature des matières sucrées extractives et muqueuses, susceptible de la fermentation spiritueuse. Cette dernière substance ne se trouve qu'en quantité assez petite dans la farine, du moins

dans celle de froment; car il est très possible qu'elle soit en plus grande proportion dans les farines de quelques autres grains. »

En 1817, Proust analysa la farine de froment et trouva qu'elle était composée de :

Résine jaune	1
Extrait gommeux et sucré	12
Gluten	12.5
Amidon	74.5
	100.0

Vauquelin obtint ensuite, en analysant comparativement un assez grand nombre de farines, les résultats suivants :

	Farine brute de froment.	Farine de méteil.	Farine de blé dur d'Odessa.
Eau	10.000	6.000	12.000
Gluten	10.960	9.800	14.550
Amidon	71.490	75.500	56.500
Matière sucrée (glucose)	4.720	4.220	8.480
Matière gommo-glutineuse (dextrine)	3.320	3.280	4.900
Son	0.000	1.200	2.300
	100.490	100.000	98.730

INULINE.

Cette fécule, dont les propriétés et la composition sont les mêmes que celles de l'amidon, n'est pas bleuie par l'iode, qui ne lui communique qu'une légère teinte brune. Elle existe dans les racines de l'aunée, dans les topinambours, les tubercules du dahlia, etc. Elle a été découverte, en 1804, par V. Rose.

GLYCOGÈNE.

Le glycogène, qui est un isomère de l'amidon et de la dextrine, a été découvert par Claude Bernard dans le courant de ses travaux sur la fonction glycogénique du foie. Cet amidon animal est contenu à l'état amorphe dans les cellules hépatiques; il est, en moyenne, de 1,5 à 4 p. 100 du poids du foie.

Le glycogène se transforme par l'ébullition avec les acides étendus en dextrine et en glucose; avec les ferments diastatiques (salive, sang, etc.) il subit la même transformation.

Le sucre qui existe dans le sang provient de la matière glycogène transformée par l'action d'un ferment diastatique contenu dans le foie. Ce sucre versé dans la circulation ne tarde pas à disparaître, soit brûlé par les poumons, soit

détruit par oxydation ou par tout autre mode dans un point quelconque de l'économie. Mais lorsque la quantité de sucre est trop considérable et n'est pas entièrement détruite, les reins excrètent du sucre. C'est là l'origine de la *glucosurie* ou *diabète*.

DEXTRINE $(C^{12}H^{10}O^{10})_x$.

La dextrine résulte de la transformation de l'amidon sous l'influence de la chaleur, des acides ou de la diastase. Elle a été découverte par Biot et Persoz, en 1833. « Les phénomènes de la polarisation circulaire ayant fourni à l'un de nous, M. Biot, un caractère sensible qui exprime une condition actuelle de l'état moléculaire des corps dans lesquels on peut reconnaître son existence, il était intéressant de suivre les application d'un pareil indice dans les réactions chimiques où la substance soumise aux expériences éprouve des modifications successives, dont on a ainsi l'espérance d'observer l'accomplissement et les progrès. Pour cela, il fallait évidemment que la substance soumise aux agents chimiques possédât la propriété rotatoire en vertu de sa constitution propre, avant l'intervention de ces agents; et qu'elle continuât de la posséder, seulement avec des variations d'intensité ou de sens, dans toutes les transmutations qu'ils lui feraient subir. Ces conditions se trouvent parfaitement réalisés dans la série des modifications que la fécule et la gomme arabique éprouvent sous l'influence prolongée des acides étendus. En conséquence nous avons choisi ces deux ordres de phénomènes pour le sujet de nos observation.

« L'analyse anatomique de la fécule de pomme de terre, faite par M. Raspail sous le microscope, a constaté que les particules qui la composent ne sont pas de simples poussières informes telles qu'on en obtient par la trituration des corps inorganiques; mais que ce sont de véritables organes, qui consistent en globules de forme ovoïde, transparents, contenant une matière intérieure d'apparence gommeuse que recouvre une enveloppe corticale insoluble dans l'eau. Quelles altérations progressives ou soudaines ce système organique éprouve-t-il lorsqu'il se transforme en sucre sous l'influence des acides étendus? Voilà le point que nous nous proposions d'examiner, et que les caractères donnés par la polarisation nous permettaient le résoudre. Parmi les expériences que nous avons faites dans cette vue, nous citerons la suivante, qui donnera une idée de toutes les autres.

« Nous avons pris 500 gr. de fécule de pomme de terre, 120 gr. d'acide sulfurique du commerce et 1390 gr. d'eau distillée. Ayant mêlé l'acide avec une portion d'eau suffisante pour prévenir la violence de son action, on le chauffa jusqu'à bouillir, et l'on y versa graduellement la fécule étendue avec le reste de l'eau. Cette opération ayant refroidi le mélange, on l'a progressivement chauffé en y tenant un thermomètre centigrade, jusqu'à ce que la température fût revenue à 85°. A ce point, on le sépara en trois parties que nous nommerons A, B, C. La première A fut laissée pour refroidir, mais elle se prit en gelée; et pour la rendre constamment liquide, on fut obligé de la faire chauffer de nouveau

jusqu'à 90°. B fut chauffé jusqu'à 95° ; C jusqu'à 100° avec tendance à s'élever davantage. Mais à ce terme la liqueur commençait à bouillir, et on la retira aussitôt. Ces trois portions étant refroidies, furent filtrées à une température d'environ 22° centésimaux. Elles passèrent limpides, et on les soumit aux épreuves de la polarisation. Toutes trois manifestèrent de vives couleurs, et montrèrent des pouvoirs rotatoires considérables, qui furent mesurés à travers le verre rouge. On en trouvera plus bas les valeurs. Mais pour compléter l'exposition de l'expérience, nous devons ajouter qu'après avoir observé C, qui avait été bouilli à 100°, on en prit une portion que l'on mesura, et que l'on fit ensuite bouillir pendant 2 heures avec une addition d'eau convenable, après quoi elle fut ramenée à son volume primitif, filtrée, et son pouvoir rotatoire observé. Ceci constitue donc une nouvelle liqueur de condition différente des précédents, et que nous désignerons par D. Cela posé, voici le tableau des résultats :

Nature de la liqueur avec les circonstances qui lui sont particulières.	*Sa solution observée dans le tube de 152 millimètres.*	*Rotation vers la droite, observée à travers le verre rouge, exprimée en degrés sexagésimaux.*
A. Chauffée d'abord à 85° se prend en gelée, puis chauffée à 90° reste limpide.	Blanc légèrement verdâtre	+ 66°,083
B. La même chauffée jusqu'à 95°.	Blanc légèrement verdâtre comme A.	+ 62°,250
C. La même chauffée jusqu'à 100°.	Blanc légèrement verdâtre	+ 41°,389
D. Produite par C, bouillie pendant 2 heures, et ramenée à son volume primitif.	Rouge foncé.	+ 25°,750
E. Produite par D, bouillie indéfiniment à volume constant.	Même couleur.	Même rotation.

« Les deux premières rotations 66°,083 et 62°,250 offrent seulement une différence d'un seizième, qui, si elle est réelle, comme nous avons lieu de le croire, peut tenir à un filtrage de durée un peu inégale à travers des filtres plus ou moins serrés. Mais cette différence est sans comparaison avec la réduction soudaine qui se montre à 100° ; non plus qu'avec la dernière produite par la permanence de l'ébullition à volume constant. Aussi les épreuves chimiques s'accordèrent-elles avec cette conséquence. En effet, on prit des trois liqueurs A, B, C, un même volume, égal à 72 ½ cent. cubes; on les mit dans des vases égaux, et l'on y versa des quantités égales d'alcool ; A et B donnèrent aussitôt un précipité blanc et pulvérulent considérable ; mais C se troubla très peu. Les quantités de précipité données par A et B furent soigneusement recueillies par décantation, après plusieurs lavages d'alcool froid, à doses égales : puis on les mit dans des capsules exactement pesées, et on les fit évaporer à côté l'une de l'autre dans une étuve entretenue constamment à une température de 35 à 40°.

Après qu'elles parurent être ainsi suffisamment desséchées, on les pesa de nouveau avec leurs capsules ; et les poids connus de celles-ci étant déduits, les poids des deux précipités se trouvèrent exactement égaux. La liqueur C, traitée par l'alcool, comme les précédentes, ne donna pas de précipité assez sensible pour être recueilli et pesé.

« Il résulte donc de cette expérience que, dans les proportions d'eau, d'acide et de fécule qui s'y sont trouvées en présence, il y a une limite de température comprise entre 90 et 96°, où la force rotatoire est la plus énergique. Au-delà de ce terme, entre 96 et 100°, cette force subit une réduction brusque très considérable. L'ébullition continuée pendant un certain temps lui imprime une autre réduction qui l'affaiblit encore, comme on le voit en D. Après quoi, elle se soutient au même degré d'intensité, quelque temps que l'ébullition se prolonge, pourvu que les portions évaporées soient remplacées à mesure par des additions d'eau qui préviennent une concentration notable de l'acide, et qu'enfin le liquide soit ramené à son volume primitif avant d'observer la rotation. Cette constance nous a été prouvée par plusieurs autres expériences où l'ébullition de la portion analogue à D a été prolongée pendant une journée entière. »

La dextrine a été étudiée ensuite avec détails par Payen, puis dans ces derniers temps par MM. Bondonneau, Musculus, Gruber, Méring, et O'Sullivan.

GOMMES.

Les gommes sont des produits naturels qui découlent de certains arbres sous forme de liquide épais et visqueux, se solidifiant au contact de l'air en larmes ou morceaux arrondis, transparents et rougeâtres, à cassure vitreuse et à saveur fade. Elles forment avec l'eau un liquide épais et mucilagineux ; les unes sont solubles dans l'eau, la gomme arabique en est le type ; les autres sont insolubles dans l'eau qui les fait seulement gonfler, la gomme adragante est le type de ces dernières. Sous l'influence de l'acide azotique, elles se transforment en acide mucique.

D'après M. Guérin-Varry, elles contiennent trois principes immédiats particuliers, présentant la même composition que l'amidon, la dextrine et la cellulose, qui sont : l'*arabine*, soluble dans l'eau ; la *cérasine*, isomère de l'arabine, mais insoluble dans l'eau, qui ne fait que la gonfler ; la *bassorine*, également insolule dans l'eau, dans laquelle elle se gonfle énormément.

Mais, d'après M. Frémy, l'arabine est formée par la combinaison d'un acide, l'acide gommique, avec la chaux et la potasse. Cet acide, sous l'influence de la chaleur ou de l'acide sulfurique concentré, éprouve une modification isomérique, et se change en acide métagommique, insoluble dans l'eau. Certaines gommes, celles des cerisiers et des pruniers par exemple, sont constituées, d'après le même savant, par un mélange de gummates solubles et de métagummates insolubles, qui, par une ébullition prolongée, se convertissent en gummates solubles.

Les résultats des travaux de M. Frémy à ce sujet expliquent pourquoi les diverses gommes laissent par la calcination un résidu de 3 à 4 centièmes de chaux.

PRINCIPES PECTIQUES.

La racine et la pulpe des fruits verts d'un grand nombre de végétaux contiennent une matière insoluble qui, dans l'acte de la maturation, se change en un principe très soluble dans l'eau, lequel se sépare par l'évaporation du dissolvant sous la forme d'une matière présentant l'aspect des gommes. La matière insoluble a été nommée *pectose*, et la matière soluble *pectine*.

La pectine est incolore, inodore, insipide, incristallisable; elle gonfle dans l'eau, et s'y dissout en formant gelée. Le sous-acétate de plomb la précipite, mais elle n'est pas précipitée par l'acétate neutre.

Bouillie pendant plusieurs heures avec de l'eau, elle se transforme en un isomère, la *parapectine*, précipitable par l'acétate neutre de plomb. Si on fait bouillir la parapectine avec des acides étendus, elle se transforme en *métapectine*. La pectine, la parapectine et la métapectine se transforment au contact des alcalis en un acide insoluble, d'apparence gélatineuse, l'*acide pectique*.

Les fruits renferment un principe azoté, véritable ferment, que M. Frémy a nommé la *pectase*. Ce ferment transforme la pectine et ses isomères en un acide insoluble dans l'eau froide, soluble dans l'eau bouillante, qui se précipite par le refroidissement en une substance gélatineuse, nommée *acide pectosique*.

Les fruits verts ne contiennent pas de pectine, mais pendant l'acte de la maturation, la pectose qu'ils renferment se changent graduelleme en pectine, et, même sous l'influence des acides citrique, malique, etc., en parapectine. Si on exprime alors le jus des fruits arrivés à la maturité, et qu'on le fasse bouillir, la pectose réagit sur la pectine et sur la parapectine, et les transforme en acide pectosique, qui se prend en gelée par le refroidissement. Les framboises, contenant une grande quantité de pectose, servent, dans la préparation des confitures, à faire prendre en gelée le suc des groseilles, qui en renferme beaucoup moins; ce ferment agit sur la pectine des groseilles, et le change en acide pectosique, qui devient gélatineux par le refroidissement.

La pectine et l'acide pectique ont été découverts par Braconnot.

« J'ai obtenu d'abord l'acide pectique, dit Braconnot dans ses *Recherches sur un nouvel acide universellement répandu dans tous les végétaux* lu à la Société Royale de Nancy, le 1er juillet 1824, des tubercules de dahlia et de topinambour, en faisant l'analyse de ces derniers; mais, ignorant la plupart de ses propriétés, j'ai négligé de l'inscrire comme un de leurs principes constituants. Quelque temps après, en examinant les racines du céleri cultivé, j'y retrouvai le même principe, et reconnus ses propriétés acides. Depuis il s'est présenté si fréquemment à mes recherches, que je n'ai pu encore rencontrer un seul végétal, une seule racine charnue sans y constater sa présence.

« Je l'ai retrouvé dans les racines de navet, de carotte, de phytolacca, de scorzonère, de pivoine, de phlomide tubéreuse ; dans les racines de patience et de filipendule, où il est uni à un principe colorant ; dans les bulbes, l'ognon ; dans les tiges et les feuilles des plantes herbacées ; dans les couches corticales de tous les arbres préalablement dépouillés de l'écorce colorée extérieure, d'où on l'obtient en grande abondance, tantôt uni à un principe colorant rouge, comme dans le cerisier, l'érable, le coudrier ; d'autres fois presque incolore, comme dans le sureau ; dans la sciure de bois, l'érable ; dans les pommes, les poires, les prunes, les fruits de cucurbitacées, et sans doute dans tous les autres fruits ; dans les graines..... Il est très facile de l'obtenir des diverses parties des végétaux. Si on opère sur des racines qui contiennent de l'amidon, comme celles du céleri ou de la carotte, on les réduit en pulpe à l'aide d'une râpe pour en exprimer le suc ; on épuise le marc par l'ébullition dans l'eau aiguisée d'acide muriatique, puis on le lave et on le fait chauffer avec une dissolution de potasse ou de soude extrêmement étendue : il en résulte une liqueur épaisse, mucilagineuse, peu alcaline, de laquelle l'acide muriatique sépare le nouvel acide sous la forme d'une gelée abondante, qui ne demande plus qu'à être bien lavée ; dans cet état, il est à peine coloré, surtout lorsqu'il provient des parties des végétaux qui ne le sont pas. Cette gelée a une saveur sensiblement acide. »

En 1831, Braconnot découvrit la pectine. « On connaît depuis longtemps, dit-il, l'existence d'une matière gélatineuse dans les fruits, mais on est peu d'accord sur ses propriétés. Vauquelin, qui l'a rencontrée dans la casse et le tamarin, a cru dans ces derniers temps qu'elle ne différait pas de l'acide pectique. John, au contraire, l'a supposée identique avec la bassorine. M. Guibourt a donné le nom de grossuline à un produit qu'il a obtenu du jus de groseille fermenté ; mais comme il est le résultat manifeste d'une altération, on ne sera point surpris de son peu de ressemblance avec le principe dont je vais exposer les propriétés.

« Le principe gélatineux peut être séparé de tous les fruits par le moyen de l'alcool qui le précipite sous la forme d'une gelée. Ainsi obtenu du jus de groseille nouvellement exprimé, il est peu considérable, si on a voulu ménager l'alcool ; mais en abandonnant à lui-même le mélange pendant un ou deux jours, toute la matière muqueuse se coagule en une masse de gelée tremblante qui ne demande plus qu'à être exprimée graduellement et bien lavée avec de l'alcool affaibli pour fournir le principe gélatineux dans un état de pureté suffisant. »

Les principes pectiques ont surtout été étudiés par M. Frémy, qui fit connaître le résultat de ses recherches dans son *Mémoire sur la maturation des fruits*, inséré dans les *Annales de chimie et de physique* de l'année 1848. Voici les conclusions de son mémoire :

« 1° Il existe dans le tissu des végétaux, et principalement dans les pulpes de fruits et de racines, une substance insoluble dans l'eau que j'ai nommée *pectose* ; sa propriété caractéristique est de se transformer en pectine, sous l'influence des acides les plus faibles. Elle diffère essentiellement de la cellulose par toutes ses propriétés.

« 2° La pectine existe dans les sucs des fruits mûrs ; on peut l'obtenir artificiellement en faisant réagir des liqueurs faiblement acides et bouillantes sur la pectose. La pectine doit être considérée comme un acide faible ; elle ne précipite pas l'acétate neutre de plomb, et se change en acide pectique sous l'influence des bases solubles.

« 3° La pectine, soumise pendant un certain temps à l'action de l'eau bouillante, acquiert la propriété de précipiter l'acétate neutre de plomb, et se transforme en un nouveau corps que j'ai nommé *parapectine*. La parapectine est neutre aux réactifs colorés ; elle se trouve dans les sucs des fruits arrivés à un état complet de maturation.

« 4° La parapectine se transforme, sous l'influence des acides, en une substance que j'ai nommée *métapectine*. La métapectine présente les propriétés d'un acide faible ; elle rougit la teinture de tournesol, précipite le chlorure de baryum : on pourrait lui donner le nom d'*acide métapectinique*.

« 5° Les corps précédents forment des composés solubles avec un certain nombre d'acides, et principalement avec les acides sulfurique et oxalique. Ces combinaisons sont incristallisables, et précipitables en gelée par l'alcool.

« 6° On trouve dans le tissu des végétaux, à côté de la pectose, un ferment particulier que j'ai nommé *pectase*, et qui a la propriété de transformer successivement la pectine en deux acides gélatineux, qui sont l'acide pectosique et l'acide pectique ; ce phénomène se produit à l'abri de l'air sans dégagement de gaz, et constitue la *fermentation pectique*, qui peut être comparée à la fermentation lactique. La pectase existe dans les végétaux sous deux états : à l'état soluble et à l'état insoluble.

« 7° Lorsque la pectine est soumise à l'action de la potasse, le premier acide qui se forme est un acide nouveau, je l'ai nommé *pectosique ;* il diffère de l'acide pectique par sa solubilité complète dans l'eau bouillante.

« 8° L'acide pectosique se transforme en acide pectique par l'action prolongée de la pectase ; les deux acides pectosique et pectique prennent encore naissance lorsque la pectine est mise en présence d'un alcali libre ou carbonaté, ou bien sous l'influence de la chaux, de la baryte et de la strontiane.

« 9° L'acide pectique se dissout en quantité considérable dans les sels alcalins neutres, et surtout dans les sels ammoniacaux qui contiennent un acide organique : il forme alors des sels doubles gélatineux à réaction acide, et précipitables en gelée par l'alcool.

« 10° L'acide pectique, maintenu pendant plusieurs heures dans l'eau bouillante, se dissout complètement et se transforme en un acide nouveau, l'*acide parapectique*.

« 11° L'acide parapectique se change, sous l'influence prolongée de l'eau, en un acide énergique, l'*acide métapectique*. Ces deux derniers acides prennent naissance dans plusieurs circonstances, et principalement dans la réaction des acides, des alcalis, ou de la pectase sur la pectine et l'acide pectique ; ils jouissent de la propriété de décomposer par l'ébullition le tartrate double de potasse et de cuivre, comme la glucose.

« 12° Les substances gélatineuses, exposées à une température de 200°, dé-

gagent de l'eau et de l'acide carbonique, et se transforment en un acide noir, pyrogéné, que j'ai nommé *acide pyropectique*.

« 13° Les substances gélatineuses présentent toutes les caractères génériques des acides; leur capacité de saturation et leur énergie augmentent à mesure qu'elles s'éloignent de la pectose; elles paraissent toutes dériver d'une molécule ternaire $C^8H^3O^7$, et ne diffèrent entre elles que par de l'eau.

« 14° Les propriétés des substances gélatineuses des végétaux permettent d'expliquer les altérations qu'un fruit éprouve lorsqu'on le soumet à l'action de la chaleur, ainsi que la formation des *gelées végétales*. Les gelées végétales peuvent être produites : 1° par la transformation de la pectine en acides pectosique et pectique sous l'influence de la pectase; 2° par la combinaison de l'acide pectique avec les sels organiques contenus dans les fruits.

« 15° La pectose, contenue dans les fruits verts, se transforme successivement, pendant la maturation, en pectine, en métapectine et en acide métapectique. Ces changements se déterminent sous l'influence des acides et de la pectase. »

CELLULOSE. $C^{12}H^{10}O^{10}$

La partie la plus solide des plantes, celle qui en forme en quelque sorte le squelette, a reçu de Fourcroy le nom de *ligneux*. Elle est formée de deux tissus élémentaires : 1° L'un d'eux est constitué par des cellules contiguës les unes aux autres, fermées de toutes parts, affectant assez ordinairement une forme à peu près hexagonale, dans l'intérieur desquelles s'élaborent les différents matériaux nécessaires au développement des organes; on lui a donné le nom de *tissu cellulaire*; 2° le second tissu se compose de tubes ou vaisseaux, ouverts à leurs extrémités, pénétrant dans tous les organes et y apportant l'air et les sucs indispensables à la végétation; c'est le *tissu vasculaire*.

Fourcroy le premier appela l'attention sur le ligneux, non qu'il fût parvenu dès lors à aucune donnée précise sur ses propriétés ou sur sa composition, mais parce que du moins il avait démontré que cette substance constituait une matière organique, décomposable au feu, laissant un charbon non déformé, donnant des gaz et un acide dont l'identité avec l'acide acétique fut plus tard démontré par Vauquelin.

« Il n'y a pas longtemps encore, dit Fourcroy dans son *Système des connaissances chimiques* (1801), que les chimistes commencent à regarder la matière ligneuse comme un principe particulier des végétaux; ils croyaient auparavant que c'était une espèce de terre, et ils le traitaient ou plutôt le délaissaient comme tel dans toutes leurs expériences. C'est ainsi qu'après avoir épuisé les matières végétales solides par la décoction dans l'eau et par l'action de l'alcool, ce qui restait intact et indissoluble après ce mode d'analyse était pour eux une substance terreuse, un *caput mortuum*, qu'ils négligeaient absolument. Cependant sa propriété combustible aurait dû les détourner de cette idée, et les engager à examiner cette substance particulière. »

On considéra alors le ligneux comme un principe immédiat constituant les quatre-vingt-seize centièmes environ du poids de tous les bois.

Cette substance fut soumise à de nombreuses analyses; mais comme on n'opérait pas sur le ligneux parfaitement pur, mais bien sur le ligneux contenant encore des incrustations, les résultats obtenus différaient beaucoup les uns des autres.

Après avoir successivement traité la sciure de bois ou des écorces, à la température de l'ébullition, par l'alcool, l'eau, la potasse en solution dans douze fois son poids d'eau, l'acide chlorhydrique étendu, puis l'eau pure, Thénard, Gay-Lussac et Proust sont arrivés aux résultats suivants :

	Carbone.	Eau.
Bois de hêtre	51.45	48.55
Bois de chêne	52.55	47.45
Ecorce de hêtre	52.22	47.78
Ecorce de chêne	51.04	49.66
Bois de Cormona	55.0	45.0
		(Gay-Lussac et Thénard).
Ligneux du buis	50.0	50.0
Ligneux du saule	49.8	50.2
		(Proust)

Payen fit voir ensuite que toute plante, depuis les classes inférieures des cryptogames jusqu'aux familles les plus élevées parmi les ordres des phanérogames, dès que leur organisation est nettement perceptible à nos yeux, se compose de cellules arrondies ou allongées qui peuvent beaucoup varier dans leur configuration, mais qui, dans leur partie solide, contiguë, membraniforme, présentent toujours à l'analyse la composition chimique suivante :

Carbone	44.8
Hydrogène	6.2
Oxygène	50.0
	100.0

Payen donna à cette substance le nom de *cellulose*.

Papier. — M. Schültzenberger, dans son article sur le papier du *Dictionnaire de chimie* de Wurtz, a donné d'intéressants détails sur l'historique de cette substance ; nous lui demandons l'autorisation de les reproduire ici.

« Avoir à sa disposition une surface plane sur laquelle il est possible de déposer en caractères plus ou moins indélébiles l'expression de la pensée ou les conceptions de l'art, dit le savant professeur du Collège de France, a été un besoin qui se fit sentir à l'homme dès qu'il fut sorti des premières phases de l'état sauvage ; mais avant d'arriver aux procédés modernes, par lesquels on obtient le papier proprement dit, on a imaginé divers moyens de résoudre la question.

« Les anciens ont employé successivement : des feuilles de palmier, des tablettes de cire, d'ivoire et de plomb ; des étoffes de lin et de coton, des boyaux ou des peaux, ainsi que l'écorce interne de diverses plantes. Les peaux de poissons, de

couleuvre, les écailles de tortue ou d'huître ont tour à tour servi aux mêmes usages. De là le nom de biblos, codex, charta, exprimant les diverses substances sur lesquelles on écrivait.

« Le papier dont les Grecs et les Romains ont fait usage pendant longtemps s'obtenait au moyen de l'écorce d'une plante aquatique d'Egypte, appelée papyrus, à tige triangulaire. Les parties intérieures de l'écorce étaient seules employées ; les bandelettes ou rubans de diverses longueurs, obtenues par l'enlèvement de cette écorce, étaient blanchies au soleil, puis étendues et entrelacées sur une table ; on posait en travers et par dessus d'autres bandelettes ; puis au moyen de l'eau et d'une presse on déterminait la soudure des bandelettes par l'intermédiaire du mucilage végétal contenue naturellement dans l'écorce. On obtenait ainsi des feuilles que les Romains collaient avec de l'empois d'amidon ou de farine.

« L'emploi du papyrus dans la fabrication du papier se perpétua jusquau Xe siècle environ, époque à laquelle on voit apparaître des papiers faits avec du coton pilé. On ignore quel est l'auteur de cette invention et à quelle époque exacte elle fut faite. Le plus anciens manuscrit daté, sur papier-coton, est de 1050, et se trouve à la Bibliotbèque nationale n° 2889. D'après le père Montfaucon, on doit même faire remonter au IXe siècle l'emploi de cette préparation. L'impératrice Irène, femme d'Alexis Comnène, dit, dans les règles d'un couvent de religieuses fondé par elle à Constantinople, qu'elle leur laissait trois copies de la règle, dont deux sur parchemin et une sur papier-coton, (de Martin, *Essai chimiques sur les arts et manufactures*, t. III, p. 161). En Chine, le papier-coton était employé longtemps avant ; on y fabrique du reste diverses espèces de papier Les uns sont faits avec des écorces du mûrier, d'orme, de bambou, de cotonnier. On emploie la seconde écorce du bambou ou liber, qui est douce et blanche, on la réduit en pulpe avec de l'eau que l'on met dans de grands moules de manière à obtenir des feuilles d'environ douze pieds de long. La feuille est ensuite plongée dans une eau alunée qui produit l'effet de notre collage ; il faut ajouter que l'on augmente la consistance de la pâte en se servant d'une eau mucilagineuse ou d'extraits gélatineux de riz.

« L'emploi du coton pilé qui pénétra en Europe par l'Orient, grâce aux relations commerciales de Venise, de Naples et de la Sicile, fut un perfectionnement notable sur celui du papyrus, mais il ne remplissait pas le but de donner à bon marché des feuilles se prêtant à l'impression.

« Les vieux chiffons de chanvre, de lin et de coton entrèrent, on ne sait trop grâce à qui, dans la fabrication du papier et suffirent pendant longtemps à la consommation.

« D'après les ouvrages de M. Stanislas Julien, la fabrication du papier remonterait, en Chine, à l'an 152 de notre ère. Les matières premières qu'on employa d'abord et qu'on emploie encore sont : les écorces d'arbres (mûrier, *morus Broussonetia*, *papyrifera*, chanvre, bambou, paille, vieille toile). Le papier le plus employé s'obtient avec des tiges de bambou débitées en menus morceaux. Les fibres sont désagrégées au bout de quelques semaines par l'eau de chaux. Après quoi on pile énergiquement et on chauffe la pâte avec une lessive alcaline.

La pâte lavée est transformée en feuilles au moyen de formes analogues à celles qui servaient autrefois en Europe. Après dessiccation à l'air, on sèche sur des plaques chaudes. Ces feuilles servent à faire le papier à lettres, les livres de commerce, les emballages. Roulé en cylindre et pourvu qu'il présente à l'étincelle une partie déjà carbonisée, ce papier s'allume et brûle comme de l'amadou ; sous cette forme, il sert d'allumettes.

« Dans le nord de la Chine, où ne croît pas le bambou, on fait usage de l'écorce de Broussonetia, dont on a soin de désagréger assez peu les fibres, pour qu'elles puissent se feutrer. On obtient ainsi des feuilles larges, assez transparentes, d'épaisseur variable, qu'on emploie pour l'emballage, la fabrication des parapluies et des carreaux de fenêtre. Le papier dit improprement *papier de riz* s'obtient avec la moëlle de l'*Æralia papyrifera*. L'ouvrier fait rouler de la main gauche le rouleau de moëlle sur une surface plane, tandis que de sa droite il engage presque tangentiellement dans la moëlle une lame mince et tranchante. Par le mouvement de rotation égal et continu, il découpe une feuille plus ou moins mince et plus ou moins longue. Ce papier blanc et doux à l'œil sert à fabriquer ces dessins coloriés qui sortent des ateliers de Canton. (Champion, *L'Orient, Archives de l'industrie au XIXe siècle*, t. V, p. 297).

« D'après Edrisi, qui écrivait en 1150, on fabriquait à Xativa, ancienne ville du royaume de Valence, de l'excellent papier que l'on expédiait en Orient et en Occident. Au commencement du XIVe siècle il existait à Fabriano, dans le Picénum, et à Colle, en Toscane, des fabriques de papier ayant des cours d'eau pour moteurs. C'est de Fabriano que Bodoni tirait, au commencement de ce siècle, le papier de ses belles éditions.

« La fabrication du papier en France date aussi du XIVe siècle. Troyes et Essonnes sont les plus anciens centres de cette industrie.

« En 1390 il existait une fabrique à Nuremberg. En Angleterre, on ne commença à fabriquer du papier que sous le règne d'Élisabeth, en 1588 ; les papiers employés auparavant venaient de France.

« Au moment où l'art de fabriquer le papier fut introduit en Europe, on écrivait et on imprimait sur du parchemin (peau de mouton) et sur vélin (peau de veau). Aussi, pour concourir avantageusement avec les peaux, le nouveau produit dut-il offrir une grande solidité. On employait à cet effet d'excellents chiffons de lin et de chanvre non blanchis ni lessivés. La pâte préalablement fermentée en tas était lentement triturée au moyen de pilons, et le papier fabriqué à la forme par la main de l'ouvrier était fortement collé à la gélatine. Aussi ces papiers ont-ils gardé jusqu'à nos jours leurs qualités primitives.

« En 1750, Baskerville fit entrer dans la consommation un papier, dit *vélin*, obtenu avec des formes d'un tissu plus serré et qui n'offrait plus les rugosités du papier de cette époque. M. Ambroise Didot engagea, en 1757, MM. Johannot, d'Annonay, à imiter ce produit.

« Peu de temps après, la Hollande, privée de cours d'eau et de force motrice, remplaçait les batteries de pilons par des cylindres armés de lames tranchantes en acier, pour déchirer promptement les chiffons. De là l'appareil connue aujourd'hui sous le nom de *pile*.

« Les premiers essais de la machine à papier continue, dont l'idée est due à M. Robert, furent faits à Essonnes, chez M. François Didot ; mais ce ne fut que plus tard, après de longs et coûteux essais, que M. Didot fils, associé à M. Gamble, et grâce au concours de l'ingénieux mécanicien Donkin, parvint à faire triompher la machine continue dans la papeterie de M. Frondriner, à Darfort. A partir de 1803, elle donna des résultats sérieux en Angleterre. La première machine continue fonctionna en France en 1811, à St-Roch, près Anet.

« En 1809, M. John Dickenson imagina un autre système de machine continue, se composant d'un cylindre recouvert d'une toile métallique soutenue par des traverses en cuivre et tournant dans une pile remplie de pâte, où il plongeait à moitié. Au moyen d'un système spéciale d'aspiration, on fait un vide partiel dans le cylindre, sous l'influence duquel la pâte s'applique aux parois de la toile et forme la feuille. Celle-ci, détachée à mesure de sa formation, passe sur un cylindre garni de feutre. Le papier Dickenson est plus nébuleux, mais, offrant des pores plus ouverts, il est plus propre à l'impression. Plus tard, M. Canson, d'Annonay (1826), appliqua les pompes aspirantes à la machine Didot et détermina une aspiration au-dessous de la toile métallique où se forme la feuille ; il réunit ainsi à cette machine les seuls avantages du procédé Dickenson. Ce perfectionnement important fait encore à l'heure qu'il est partie constitutives des machines continues (*Rapport de la commission française de l'Exposition de 1851*). »

La cherté des chiffons, produite par la grande consommation du papier à imprimer et à écrire, fit déjà, vers 1820, diriger les efforts des inventeurs vers la découverte d'une autre substance pouvant remplacer en tout ou en partie le chiffon.

On avait déjà établi, quelques années auparavant, une grande manufacture de papier de paille à Mill-Bank, mais cette entreprise échoua. En 1802, Séguin prit une patente pour le travail de la paille. Pour chaque livre de paille ou de foin préalablement hachés, on délaye 1 livre à 1 livre $^1/_2$ de chaux vive dans 4 à 6 litres d'eau. On commence par faire bouillir la paille hachée dans 8 litres d'eau par livre de produit, pendant trois quarts d'heure, puis on laisse macérer pendant plusieurs jours dans une solution d'eau de chaux, que l'on retire ensuite pour laver et faire bouillir avec de l'eau de rivière additionnée de cristaux de soude. La substance ainsi obtenue est convertie en papier par les procédés ordinaires. On a aussi employé les chardons que l'on coupait après floraison et qu'on travaillait comme la paille.

Aux exposition françaises de 1839 et 1844, on vit paraître des papiers obtenus au moyen de lianes d'Amérique et de feuilles de bananier. A l'exposition de Londres, M. Fléchey a montré des échantillons de papier fabriqués avec le palmier nain (*Chamærops humilis*) si commun en Algérie. Le rendement serait de 35 p. 100 de pâte humide et de 50 p. 100 de pâte défilée. La matière brute revenait à 2 fr. les 100 kilogr. Depuis cette époque, l'industrie des succédanés du chiffon a fait de grands progrès. La pratique a successivement éliminé un grand nombre de matières premières qui ne remplissaient pas les conditions économiques désirables, pour s'arrêter aux substances réellement utilisables

dans la grande industrie, la paille, le sparte, le bois et l'alfa (roseau d'Algérie).

Parchemin végétal. — Le papier non collé, trempé pendant une demi-minute dans l'acide sulfurique étendu de son volume d'eau, lavé immédiatement à grande eau, puis placé dans une eau à peine ammoniacale, et ensuite séché, devient très résistant, translucide, et ressemble au parchemin, d'où son nom de *Parchemin végétal*. La cellulose, qui a conservé sa composition, a pris dans cette opération un état isomérique différent.

Le parchemin végétal a été découvert par MM. L. Figuier et Poumarède, qui firent connaître son mode de préparation dans un *Mémoire sur le ligneux et sur quelques produits qui lui sont isomères*, présenté à l'Académie des sciences le 14 novembre 1846.

« Nous avons été amenés, disent-ils dans ce Mémoire, à découvrir une substance nouvelle qui constitue une modification très curieuse des tissus ligneux. C'est le résultat de la première action de l'acide sulfurique sur le ligneux, ou le produit qui prend naissance avant sa transformation en dextrine.

« Si l'on plonge, pendant une demi-minute au plus, du papier Joseph dans l'acide sulfurique monohydraté, qu'on le lave aussitôt dans une grande quantité d'eau pour arrêter l'action de l'acide et qu'on l'abandonne ensuite quelques instants dans l'eau contenant quelques gouttes d'ammoniaque, on obtient une substance qui présente tous les caractères physiques d'une membrane animale humectée d'eau. Elle donne au toucher l'impression molle et grasse des membranes animales ramollies dans l'eau, Elle jouit enfin, lorsqu'elle est lissée à la manière du papier, d'une assez grande transparence.

« L'industrie tirera probablement un parti avantageux de cette nouvelle substance.

« L'analyse a démontré l'identité de composition chimique de ce produit, que nous appelons *papyrine*, avec le ligneux. L'acide sulfurique, en agissant sur lui, le fait passer à un état isomérique nouveau ; l'action est donc toute semblable à celle qui se produit dans sa conversion en dextrine.

« C'est ce qui résulte des analyses suivantes :

I.

Matière.....	0.695	ce qui donne :	Carbone.....	0.301	ou en cent.	43.30
Acide carbonique.	1.100	—	Hydrogène...	0.043	—	6.28
Eau.....	0.393	—	Oxygène.....	»	—	50.42
						100.000

II.

Matière.....	0.590	ce qui donne :	Carbone.....	0.259	ou en cent.	43.30
Acide carbonique.	0.951	—	Hydrogène...	0.037	=	6.27
Eau.....	0.034	—	Oxygène.....	»	—	49.84
						100.000

III.

Matière.....	0.545	ce qui donne :	Carbone.....	0.242	ou en cent.	44.40
Acide carbonique.	0.890	—	Hydrogène...	0.034	—	6.23
Eau.....	0.307	—	Oxygène.....	»	—	49.37
						100.00

« Dans son état de pureté complet, le ligneux présente donc une résistance régulière à l'action de l'acide sulfurique, pourvu que cette action ne soit pas prolongée. Cette résistance est telle, d'ailleurs, qu'elle persiste jusque dans l'acide sulfurique porté à la température de 60°. D'un autre côté, les alcalis caustiques employés au plus haut degré de concentration n'exercent sur lui aucune action sensible à froid, comme nous l'avons déjà indiqué.

« Enfin, nous nous sommes assurés que le chlore et les chlorures alcalins, mis à froid en contact avec lui pendant 24 heures, changent très peu son poids. Cette inaltérabilité singulière du ligneux, cette résistance énergique qu'il oppose à l'influence des agents chimiques qui, dans les mêmes circonstances, modifieraient si profondément la plupart des autres substances végétales, se trouve intimement liée avec la nature de ses fonctions physiologiques. Pour résister à l'action des liquides de toute espèce qui doivent agir sur le ligneux durant les phases diverses de la végétation, pour ne pas s'altérer sous l'influence des produits de nature si variable qui doivent se trouver en contact avec lui au sein des vaisseaux de la plante, il fallait que la substance qui constitue la trame de ces vaisseaux fût douée à un haut degré de la propriété de résister avec énergie à l'action de ces causes diverses d'altération. Fourcroy semble avoir eu la conscience de ce fait remarquable lorsqu'il a signalé le ligneux « comme la ma-« tière la plus fortement liée dans sa composition intime, la plus inaltérable, « la plus permanente de de toutes celles qui se forment dans les plantes. »

Plus tard, M. Louis Figuier se plaignit avec raison de l'appropriation de cette découverte, pour nous servir d'un mot convenable, par un Anglais.

« Nous disions, Poumarède et moi, que le parchemin végétal ou *papyrine* pourrait recevoir dans l'industrie des applications avantageuses. Nous aurions pu prendre un brevet pour nous assurer le privilège de l'exploitation de cette substance, mais nous étions tous les deux ennemis des brevets d'invention. Nous pensions que le savant qui a été assez heureux pour découvrir un fait nouveau ou l'application nouvelle d'un fait utile à l'industrie ou aux arts, est sans doute libre de s'assurer, au moyen d'un brevet, le monopole de son exploitation industrielle, mais qu'il est plus digne et plus louable de s'élever au-dessus de toute considération d'intérêt, et de laisser libre l'expoitation de sa découverte.

« Ce raisonnement aurait porté ses fruits sans un évènement que nous n'avions pu prévoir.

« Le brevet d'invention que nous nous étions interdit de prendre, un autre le prit, et ce fut un Anglais, un Anglais, parfaitement inconnu d'ailleurs du monde savant. En 1857, un certain M. Gaine fit breveter le parchemin végétal, non seulement en Angleterre, mais en France, en Belgique et en Allemagne ; puis il vendit son brevet à un papetier de Londres, M. Warren de la Rue, le même qui, joignant à sa profession de papetier un certain goût pour les sciences, s'est fait connaître dans ces derniers temps par des photographies de planètes et autres corps célestes.

« En possession du brevet de M. Gaine, M. Warren de la Rue commença à

exploiter en Angleterre le papier-parchemin. Il créa le matériel mécanique, fort simple d'ailleurs, nécessaire pour exécuter les opérations de l'immersion du papier dans l'acide sulfurique, de son lavage dans l'eau pure et l'eau ammoniacale, de sa dessiccation et de son glaçage. Par les moyens de publicité en usage, il répandit en Angleterre la connaissance de ce nouveau produit, et lui trouva de nouveaux débouchés. Le rapport de M. Hoffmann, qui fut entrepris sur la demande de M. Warren de la Rue, ne contribua pas peu à propager la connaissance et l'emploi du parchemin végétal, en mettant hors de doute ce fait, que l'on n'aurait pas soupçonné sans les expériences et mesures du chimiste anglais, que le parchemin végétal a toutes les propriétés, la cohésion et la consistance du parchemin animal, et peut, par conséquent, vu son bas prix, remplacer le parchemin ordinaire.

« Nous n'aurions pas vu grand mal à ce que l'industrie anglaise s'emparât de notre découverte pour l'exploiter dans tous les pays. Nous n'avions pas voulu prendre de brevet pour le parchemin végétal ; un étranger l'avait pris, et il avait, enfin de compte, fait une chose utile, en répandant dans l'industrie une substance nouvelle, en faisant une matière commerciale et pratique d'un produit qui serait probablement resté, sans son intervention, dans le domaine du laboratoire. Mais ce que je suis en droit de reprocher à M. Warren de la Rue, c'est d'avoir mis la plus singulière obstination à nier ou à chercher à amoindrir le mérite des inventeurs du produit qu'il exploite. Lorsque le rapport de M. Hoffmann parut, en 1859, dans les journaux français, je publiai dans le *Journal de Pharmacie*, une réclamation de priorité. Le texte de notre mémoire sur le ligneux est si net et si clair qu'il nous assure d'une manière absolue la découverte de cette matière, et que nier ce point, c'était nier l'évidence. Or, M. Warren de la Rue n'a jamais voulu nous accorder cette pure satisfaction scientifique. Et vous ne devineriez jamais quelle fut sa séponse à notre réclamation.

« MM. Figuier et Poumarède, dit M. de la Rue, dans une lettre au *Cosmos*, « ont fait usage, pour préparer le papier-parchemin, d'acide sulfurique du com- « merce à 66°. M. Gaine a trouvé qu'on obtient un produit meilleur, en ajoutant « à l'acide sulfurique $^1/_{10}$ de son volume d'eau. Cette addition constitue une mo- « dification au procédé de MM. Figuier et Poumarède ; par conséquent, M. Gaine « peut revendiquer le perfectionnement de cette découverte. »

« Il était difficile de faire une réponse plus pitoyable. J'ai préparé du papier-parchemin avec de l'acide sulfurique du commerce à 66° et avec de l'acide étendu d'une certaine quantité d'eau, sans constater la moindre différence dans le produit. L'addition d'une faible quantité d'eau à l'acide est, en effet, chose insignifiante. Dans la pratique quand on a fait passer dans l'acide sulfurique quelques kilogrammes de papier, l'eau hygrométrique, ou de constitution, que l'acide a enlevé au papier, a affaibli cet acide au point de l'amener à contenir 5 à 6 pour 100 d'eau de plus qu'au commencement de l'opération.

« La preuve que M. Gaine n'a rien inventé et n'a fait que reproduire servilement les indications de notre mémoire de 1847, c'est que je défie qu'on établisse la moindre différence entre le papier-parchemin que vend en Angleterre M. Warren de la Rue et les échantillons de cette même matière que je conserve

depuis 1846, époque à laquelle notre travail fut exécuté! Il est de toute évidence que M. Gaine n'avait fait autre chose que demander et obtenir en 1857 un brevet pour la préparation du papier-parchemin, en suivant à la lettre le procédé que nous avions découvert et décrit dix ans auparavant, Poumarède et moi.

« M. Warren de la Rue eut donc grand tort de repousser la réclamation, toute scientifique, des véritables inventeurs. Il craignait sans doute que cette réclamation de priorité ne fût le prélude de l'attaque de ses brevets devant les tribunaux anglais ou français.

« Mais combien cette idée était loin de notre esprit! Il n'y avait dans notre réclamation qu'une question de science, et la juste susceptibilité de savants qui veulent bien consentir à laisser exploiter par l'industrie une découverte qui leur appartient, mais qui ne peuvent tolérer que, dans un intérêt purement mercantile, on cherche à amoindrir le mérite de leur travail. »

Après la lecture de ces documents, la cause est entendue.

Coton-poudre. — En 1832, Braconnot découvrit que l'amidon, les fibres ligneuses et autres substances analogues, peuvent se changer, par l'action de l'acide nitrique concentré, en un corps léger et combustible auquel il donna le nom de *xyloïdine*.

« On a vu qu'en général, dit-il dans son mémoire *sur la transformation de plusieurs substances végétales en un principe nouveau*, l'acide nitrique concentré agit moins énergiquement sur les corps inorganiques que lorsqu'il est affaibli. Il m'a paru qu'il en était de même à l'égard des substances végétales, et alors on peut obtenir avec la même matière organique des produits fort différents, comme si on avait affaire à deux acides très distincts. Il me suffira pour le prouver de faire connaître une nouvelle substance, que j'ai obtenue par la réaction de l'acide nitrique concentré sur plusieurs principes immédiats des plantes.

« On sait que l'acide nitrique affaibli dissout la fécule de pommes de terre en un liquide mucilagineux très soluble dans l'eau. On obtient un tout autre résultat avec l'acide nitrique concentré.

« J'ai délayé cinq grammes de fécule avec une suffisante quantité de cet acide, et après avoir agité de temps en temps ce mélange, il a offert aussi une dissolution mucilagineuse parfaitement transparente ; mais celle-ci a été entièrement coagulée par l'eau en une masse blanche caséiforme, laquelle écrasée, bien lavée et desséchée, pesait exactement cinq grammes comme la quantité d'amidon employée...

« Si on expose cette matière à la chaleur, elle s'enflamme avec beaucoup de facilité ; il suffit même de la chauffer sur une carte pour qu'elle se charbonne rapidement aussitôt qu'elle commence à se liquéfier, sans que la partie de la carte exposée à la chaleur soit sensiblement endommagée. »

En 1838, Pelouze reprit ces expériences et constata que, si au lieu de dissoudre les matières cellulosiques (coton, chanvre, lin, papier, etc.), dans l'acide azotique monohydraté, on les immerge pendant quelques minutes dans cet acide, et si on les retire ensuite pour les laver à grande eau, on obtient une matière qui a conservé la forme même des matières cellulosiques, et qui est d'une excessive combustibilité.

Dumas obtint également, à l'aide du papier ou du carton, un composé explosif qu'il appela *nitramidine*, et qu'il proposa d'utiliser pour la confection des gargousses.

Vers la fin de 1845, M. Schœnbein annonça qu'il avait trouvé une nouvelle poudre beaucoup plus énergique que la poudre à canon ; mais il n'indiqua ni sa nature, ni son mode de préparation ; il se borna à signaler les effets balistiques de cette matière inflammable, à laquelle il donna le nom de *coton-poudre*. En 1846, Böttger, de Francfort, trouva, de son côté, la préparation du coton-poudre. Les deux savants s'associèrent alors et soumirent leur découverte commune à la Confédération germanique. Le prix proposé par celle-ci devait s'appliquer à un produit explosif qui non seulement pût remplacer la poudre sous les diverses formes de son emploi, mais encore présentât sur elle des avantages marqués; une commission fut nommée pour essayer le coton-poudre de Schœnbein et de Böttger, mais la publication de la nouvelle méthode de préparation fut encore ajournée.

Pendant ce temps, Otto, de Brunswich, publiait dans l'*Allgemeine Zeitung* d'Augsbourg (5 oct. 1846) la description d'un procédé de fabrication qu'il venait de découvrir, et qui consistait à plonger, pendant une demi-minute environ, du coton purifié dans l'acide azotique très concentré, puis à le laver et à le dessécher avec soin; le produit obtenu à l'aide de ce procédé présentait les plus grandes analogies avec celui de Schœnbein. Presque en même temps (1847) W. Knopp, à Leipzig, Hieren et Karmarsch, à Hanovre, Taylor en Angleterre, découvraient le mode de préparation par le mélange des acides azotique et sulfurique. Schœnbein et Böttger annoncèrent alors que c'était précisément là leur mode de préparation.

Milton et Gaudin proposèrent plus tard une simplification consistant à employer un mélange fraîchement préparé de salpêtre et d'acide sulfurique.

Le coton-poudre a été surtout étudié par MM. Abel, Berthelot, Sarrau et Vieille.

L'acide concentré et froid donne, d'après M. Béchamp, suivant les conditions de l'expérience, les combinaisons suivantes :

Celluloside hexanitrique $C^{18}H^{28}O^{28}(AzHO^6)^6$.
— octonitrique $C^{48}H^{24}O^{24}(AzHO^6)^8$.
— décanitrique (coton-poudre) $C^{18}H^{20}O^{20}(AzHO^6)^{10}$.

La cellulose octonitrique se dissout facilement dans l'éther mélangé à un tiers de son poids d'alcool. Cette solution visqueuse, appelée *collodion*, est employée en chirurgie et en photographie.

Cette dissolution a été préparée pour la première fois par M. Maynard, médecin de Boston.

Celluloïde. — Depuis quelques années, on prépare un produit, désigné sous le nom de celluloïde, en mélangeant, soit du papier transformé en pyroxyline, soit du coton-poudre, avec du camphre.

Cette invention est due à deux Américains, les frères Hyatt, qui la firent connaître en 1869. Pour obtenir le papier destiné à cette fabrication, on fait tom-

ber sur une feuille, qui se déroule d'une manière continue, un liquide formé de 5 parties d'acide sulfurique et de 2 parties d'acide azotique; on le presse pour enlever l'excès d'acide et on le lave jusqu'à l'élimination de toute trace d'acide. La masse desséchée est broyée dans un moulin, mêlée avec du camphre, puis broyée de nouveau, comprimée fortement et séchée entre des feuilles de papier buvard sous une presse hydraulique. On la coupe, on la broie, on la lamine et on la comprime de nouveau dans des appareils spéciaux convenablement chauffés.

Sucre de chiffons. — L'action prolongée de l'acide sulfurique concentré sur la cellulose la tranforme d'abord en dextrine, puis en glucose, ainsi que l'a constaté Braconnot en 1819 (voir *Glucoses*).

CHAPITRE VIII

PHÉNOLS ET LEURS DÉRIVÉS.

PHÉNOLS.

La classe des phénols a été instituée par M. Berthelot, en 1860.

M. Berthelot, ayant étudié l'éthérification de l'acide phénique et de l'acide thymique, arriva à des résultats si différents de ceux qu'il avait observés avec les alcools ordinaires, qu'il rangea dans un groupe spécial l'acide phénique ou phénol, ainsi que les corps analogues intermédiaires entre les acides et les alcools, groupe auquel il donna le nom générique de *phénols*.

Les phénols ont une fonction chimique distincte de celle des alcools et de celle des acides. Le type de ces composés est le phénol $C^{12}H^6O^2$, qu'on rencontre dans le goudron de houille. Il se combine directement aux bases en formant des composés salins, aussi a-t-il été désigné sous le nom d'acide phénique. Il s'unit avec les acides à la façon des alcools pour former des éthers, et donne, avec l'ammoniaque, une ammoniaque composée, l'aniline ; cette propriété lui a valu le nom d'alcool phénylique. Cependant le phénol ne fournit par son oxydation ni aldéhyde normal, ni acide, ni aucun des composés engendrés par les alcools véritables, mais, par contre et par opposition avec les alcools ordinaires, il peut échanger par substitution régulière une partie de son hydrogène contre du chlore, du brome, de la vapeur nitreuse, etc. C'est donc avec raison que M. Berthelot a rangé ce compose, ainsi que quelques autres qui présentent avec lui les plus grandes analogies, dans une classe spéciale. On connaît des phénols monoatomiques, diatomiques et triatomiques.

Phénols monoatomiques.

PHÉNOL ORDINAIRE. $C^{12}H^6O^2$

Le phénol a été découvert, en 1834, par Runge ; il ne l'obtint qu'à l'état impur et le désigna sous le nom d'acide carbolique. En 1841, ce corps devint l'objet de la part de Laurent d'une étude très remarquable. Ce chimiste le prépara à l'état

de pureté, l'analysa, décrivit des propriétés et prépara un grand nombre de ses dérivés; c'est donc à Laurent qu'on doit la connaissance exacte de ce composé.

Sa synthèse a été fait d'abord par M. Church, puis par Dusart, Wurtz et M. Kékulé.

Acide picrique. — En faisant agir l'acide nitrique sur le phénol, il se produit des dérivés nitrés, variables avec la concentration de l'acide et la durée de la réaction ; ces composés sont :

Phénol nitré	$C^{12}H^{5}(AzO^{4})O^{2}$
Phénol dinitré	$C^{12}H^{4}(AzO^{4})^{2}O^{2}$
Phénol trinitré	$C^{12}H^{3}(AzO^{4})^{3}O^{2}$

Le phénol trinitré est connu sous le nom d'acide picrique.

L'acide picrique a été découvert, en 1738, par Haussmann, qui l'obtint par l'action de l'acide azotique sur l'indigo. Velter le prépara ensuite en traitant la soie par l'acide azotique concentré ; aussi fut-il longtemps connu sous le nom d'*amer de Welter*. Fourcroy et Vauquelin étudièrent, les premiers, sa nature, et le distinguèrent de l'acide oxalique avec lequel Haussmann l'avait confondu ; ils indiquèrent, en outre, le moyen de l'obtenir régulièrement par l'indigo. Bartholdi, professeur à l'école de Colmar, obtint également l'acide picrique en traitant l'extrait de saule blanc par l'acide azotique. Chevreul, en 1809, reprit l'étude de cet acide obtenu à l'aide de l'indigo, étudia l'action de la chaleur sur lui et décrivit ses combinaisons avec la potasse, l'ammoniaque, les oxydes terreux et métalliques. Liebig, en 1837, l'étudia de nouveau et lui donna le nom d'acide carbazotique ; il décrivit ses sels et fit connaître sa composition centésimal. Dumas l'analysa aussi et fixa sa formule, ainsi que celles des picrates d'argent, de baryum et de potassium.

Les relations de l'acide picrique avec le phénol ont été établies par les travaux de Laurent ; il prouva que l'acide picrique est du phénol trinitré.

CRÉSYLOLS OU CRÉSOLS. $C^{14}H^{8}O^{2}$

MM. Williamson et Fairlie ont signalé, dans les huiles lourdes provenant de la distillation du goudron de houille, la présence d'un corps homologue du phénol, qui a été désigné sous le nom de phénol crisylique. Il est formé par le mélange de deux homologues du phénol, l'orthocrésylol et le paracrésylol.

Phénols diatomiques.

RÉSORCINE. $C^{12}H^{6}O^{4}$

La résorcine a été découverte par MM. Hlasiwetz et Barth, par l'action de la potasse fondante sur le galbanum.

HYDROQUINON. $C^{12}H^6O^4$

Ce composé, isomère de la résorcine, a été découvert par Wöhler dans les produits de la distillation sèche de l'acide quinique.

ORCINE. $C^{14}H^8O^4$

L'orcine a été découverte, en 1829, par Robiquet, dans les lichens.

Phénols triatomiques.

PYROGALLOL $C^{12}H^6O^6$

Ce composé, connu également sous le nom d'acide pyrogallique, a été découvert par Schéele, qui le confondait avec l'acide gallique. Il a été distingué plus tard de ce dernier acide par Gmelin. Son histoire est surtout connue par les travaux de Braconnot et de Pelouze.

PHLOROGLUCINE $C^{12}H^6O^6$

Ce composé, isomère du pyrogallol, a été découvert, en 1855, par Hlasiwetz, qui l'obtint en chauffant la phlorétine avec une solution très concentrée de potasse :

$$\underset{\text{Phlorétine}}{C^{42}(H^2O^2)^2(C^{18}H^{10}O^6)} + H^2O^2 = \underset{\text{Phloroglucine}}{C^{12}H^6O^6} + \underset{\text{Ac. phlorétique.}}{C^{18}H^{10}O^6}$$

Acides phénols

De même que les alcools donnent, par leur oxydation, naissance à des acides, les phénols engendrent également des acides dans les mêmes conditions.

ACIDE SALICYLIQUE $C^{14}H^5(H^2O^2)O^4$

L'acide salicylique a été découvert, en 1838, par Piria, qui l'obtint en fondant l'hydrure de salicyle avec la potasse.

Gerhardt montra ensuite qu'il se forme en soumettant la salicine à l'action de la potasse.

On le prépara ensuite pendant longtemps, comme l'a indiqué M. Cahours, par la distillation de l'huile de *gaulteria procumbens* avec de la potasse ; on ob-

tient ainsi du salicylate de potasse, qu'on décompose ensuite par l'acide chlorhydrique.

Aujourd'hui on le prépare par le procédé indiqué par Kolbe et Lautemann, en soumettant le phénol à l'action simultanée de l'acide carbonique et du sodium.

HYDRURE DE SALICYLE $H^{14}H^{6}O^{4}$

L'hydrure de salicyle est un aldéhyde-phénol dérivant par oxydation de l'alcool salicylique. Il a été découvert, en 1835, par Pagenstecher dans l'essence de reine des prés. Il a été reproduit trois ans plus tard par Piria en oxydant la salicine.

ACIDE GALLIQUE $C^{14}H^{6}O^{10}$

Les premières recherches exactes sur les propriétés de l'acide gallique ont été faites par les Commissaires de l'Académie de Dijon (Morveau, Maret et Durande), et le résultats de leurs expériences ont été publiées, en 1777, dans le 3e volume de leurs *Eléments et Chimie*; mais dans ces expériences ils avaient employé l'infusion de noix de galle, et, par conséquent, ils obtinrent l'acide gallique en combinaison avec le tannin.

Schéele l'obtint pur en 1785. Il avait remarqué que, dans une infusion de noix de galle dans l'eau froide, il s'était formé un sédiment qu'il trouva être, par l'examen qu'il en fit, de forme cristalline et d'une saveur acide. En abandonnant pendant longtemps à l'air une infusion de noix de galle, et en enlevant de temps en temps la moisissure qui se produisait à la surface, il obtint une grande quantité de ce sédiment qui, lavé à l'eau froide et redissous dans l'eau chaude, lui donna, par l'évaporation très lente de la liqueur, des petits cristaux grenus d'acide gallique.

Braconnot a indiqué le meilleur procédé pour préparer l'acide gallique. On expose les noix de galle à une température de 20 à 25° pendant un mois, en ayant soin de les humecter de temps en temps : elles se gonflent beaucoup, se couvrent de moisissures et se convertissent en une bouillie blanche. On les exprime fortement pour en retirer le liquide qui les mouille, liquide coloré qui ne renferme que fort peu d'acide gallique, et on épuise le résidu par l'eau à l'ébullition ; la solution abandonne par le refroidissement des cristaux colorés, qu'on redissout dans 8 parties d'eau bouillante, et qu'on purifie par le charbon animal.

Robiquet a reconnu que cette formation d'acide gallique est due à l'action d'un ferment azoté sur l'acide tannique. D'après Larocque, elle est déterminée par un ferment quelconque, levûre de bière, chair putréfiée ou toute autre substance putrescible. Robiquet a reconnu que le ferment qui existe dans la noix de galle est de la pectase.

L'acide gallique a surtout été étudié par Pelouze, Strecker, Liebig, Stenhouse, Robiquet, etc.

TANNIN.

Le tannin est, d'après Hugo Schiff, un éther digallique $C^{14}(C^{14}H^6O^{10})(H^2O^2)^2(O^4)$, provenant de la combinaison de l'acide gallique avec lui-même, avec élimination des éléments de l'eau.

Le Dr Lewis essaya, le premier, de soumettre à un examen régulier les propriétés des noix de galle, en s'occupant d'une suite d'expériences sur la meilleure méthode de fabrication de l'encre. Il découvrit ainsi qu'elles contiennent une substance qui donne un précipité noir avec les oxydes de fer et qui se coagule avec la colle de poisson. Mais la chimie n'avait pas encore fait assez de progrès pour lui permettre d'isoler et d'examiner cette substance. Deyeux fut le premier chimiste qui reconnut la nature particulière du tannin. Dans son *Mémoire sur la noix de galle*, lu à l'Académie des sciences en 1793, il considéra le tannin comme un corps résineux particulier, mais sans lui assigner aucun nom. En 1797, Séguin, en s'occupant de recherches sur l'art de tanner les cuirs, découvrit que cette substance a la propriété de précipiter la colle-forte de ses dissolutions dans l'eau et de se combiner avec la peau des animaux. Il supposa qu'elle devait constituer la partie essentielle des liquides employés au tannage des peaux ; c'est pour cette raison que les chimistes français lui donnèrent le nom de *tannin* ou *principe tannant*. C'est à Proust que l'on est redevable des premières recherches sur la nature et les propriétés du tannin, ainsi que sur les moyens de l'obtenir à l'état isolé (1798). Pour obtenir le tannin, Proust versait une dissolution de chlorure d'étain dans une décoction de noix de galle ; il se formait ainsi un précipité jaunâtre et abondant, qu'il lavait par décantation et qu'il recueillait ensuite sur un filtre. Le tannate d'étain, mis en suspension dans l'eau, était décomposé par un courant d'hydrogène sulfuré ; le tout était abandonné pendant quelques jours à la lumière solaire, afin que l'excès d'hydrogène sulfuré se dissipât ou se décomposât. La liqueur filtrée était ensuite évaporée dans une bassine en argent, puis abandonnée au refroidissement : le tannin se déposait.

Le tannin a été étudié par Bouillon-Lagrange, Pelletier, Berzélius, Robiquet, Chevreul et Pelouze.

ANTHRAQUINONE. $C^{28}H^8O^4$

L'anthraquinone ou oxanthracène a été découvert par Laurent, et étudié ensuite par MM. Grœbe et Lieberman.

Amines correspondant aux phénols

Les phénols donnent, comme les alcools, des amines, ou ammoniaques composées, par la substitution de l'ammoniaque aux éléments de l'eau.

ANILINE. $C^{12}H^7Az$ ou $(C^{12}H^4)AzH^3$

L'aniline a été découverte par Unverborben, en 1826, dans les produits de la distillation sèche de l'indigo ; il lui donna le nom de *cristalline*, à cause de la tendance cristalline de la plupart de ses combinaisons avec les acides.

En 1834, Runge la retira des huiles du goudron de houille, et la désigna sous le nom de *kyanol* (κυανος, bleu), en raison de la coloration bleue violacé que lui communique le chlorure de chaux en présence des acides. Il décrivit ses propriétés et quelques-unes de ses combinaisons salines. Fritzsche, en 1840, dans ses recherches sur l'acide anthranilique, qu'il produisait en soumettant à la distillation un mélange d'indigo et de potasse caustique, obtint une substance basique comme produit de la décomposition de l'acide anthranilique. Il détermina sa composition et lui donna le nom d'*aniline*. L'identité de la *cristalline* et de l'aniline fut constatée par Erdman.

Vers 1842, Zinin, en faisant réagir le sulfhydrate d'ammoniaque sur la nitrobenzine obtint une base qu'il nomma *benzidam*. Fritzsche démontra que le benzidam et l'aniline provenant de l'acide anthranilique étaient un seul et même corps. Enfin, en 1843, Hofmann reprit l'étude de l'aniline et montra son identité avec la cristalline, le kyanol et le benzidam.

On prépare aujourd'hui l'aniline par la méthode indiquée par Béchamp, qui consiste à réduire la nitrobenzine par un mélange de fer métallique et d'acide acétique.

TOLUIDINES. $C^{14}H^9AzH^3$

La toluidine a été découverte, en 1845, par MM. Muspratt et Hofmann, qui l'obtinrent en réduisant par l'hydrogène sulfuré le nitrotoluène provenant de l'attaque par l'acide nitrique du toluène retiré du baume de Tolu. M. Chautard l'obtint ensuite en traitant par la potasse la résine azotée qui résulte de l'action de l'acide nitrique sur l'essence de térébenthine.

COULEURS D'ANILINE.

« La propriété que possède l'aniline de se colorer sous l'influence de certains réactifs, disent MM. Charles Girard et de Laire, a été connue de bonne heure. Runge, dès 1835, signala la coloration violette que produit l'hypochlorite de chaux au contact des sels d'aniline. En 1853, Beissenhirtz appela l'attention sur la teinte bleue développée par le mélange du sulfate d'aniline et du bichromate de potasse. Dans l'intervalle, tous les chimistes qui étudièrent les propriétés et les réactions de l'aniline, tous ceux qui manipulèrent ses sels, observèrent des colorations plus ou moins persistantes, et parfois même la naissance de matières colorant soit en rouge, soit en bleu, en violet ou en pourpre, en

vert, en jaune, les différents dissolvants des produits de la réaction. Ces colorations, connues et reproduites, servirent à caractériser analytiquement l'aniline et ses homologues. Elles sont à ce titre relatées par tous les auteurs.

« Mais les recherches de ces savants ne se portèrent pas sur les produits mêmes qui étaient la cause de ces colorations, et, jusque dans ces derniers temps, la nature, la constitution, les propriétés de ces corps et, dans une certaine mesure, leur existence elle-même restèrent complètement ignorées.

« En 1856, un chimiste anglais, M. H. W. Perkin, dans le but d'arriver à la reproduction artificielle de la quinine et d'autres alcaloïdes naturels, étudia l'action de certains agents d'oxydation sur les sels d'aniline en dissolution aqueuse. Son attention fut attirée et bientôt captivée entièrement par les corps colorés qui se forment dans ces conditions. Il prépara des quantités relativement considérables du produit qui prend naissance lorsqu'on traite, en présenee de l'eau, le sulfate d'aniline par le bichromate de potasse. Il fit voir que cette substance était une véritable matière colorante violette capable de se fixer sur les tissus, et le premier il en fit l'application à la teinture. La beauté, la richesse du violet d'aniline ou *mauvéine*, sa solidité plus grande que celle des autres violets alors connus, vulgarisèrent rapidement son emploi, tandis que son origine, son mode de production, sans précédent dans l'histoire des arts chimiques, produisirent une véritable sensation dans l'industrie. On était encore loin cependant de prévoir et de mesurer cette découverte, qui allait avoir pour conséquence presque immédiate la création de toute une industrie nouvelle. A partir de ce moment, l'attention fut appelée sur l'aniline et les matières colorées et colorantes auxquelles elle pouvait donner naissance. Chacun repéta l'expérience initiale due à M. Perkin; le savant dans son laboratoire, l'industriel dans son usine; chacun avec sa tournure d'esprit particulière et ses connaissances spéciales. Plusieurs procédés furent successivement trouvés tant en France qu'en Angleterre pour la production de la mauvéine. Publiés aussitôt, ils devinrent à leur tour le point de départ de nouvelles recherches et d'expériences variées qui amenèrent la découverte de nouvelles matières colorantes.

« En 1859. M. Verguin, examinant l'action des corps déshydrogénants sur l'aniline chauffée à l'ébullition, obtint une matière colorante rouge. MM. Renard frères, teinturiers à Lyon, appliquèrent cette substance, qu'ils nommaient *fuschine*, à la teinture et brevetèrent sa préparation. Douée d'un éclat et d'une richesse incomparables, la fuschine causa plus encore que sa devancière, la mauvéine, une véritable révolution dans l'industrie de la teinture. Les investigations dans la voie nouvelle que venait d'ouvrir cette découverte reçurent une impulsion d'une intensité extraordinaire. Les recherches se multiplièrent; dans l'espace de quelques mois, de nouveaux modes pour préparer la fuschine furent trouvés, décrits, brevetés et appliqués de tous côtés.

« M. Verguin avait produit la fuchsine au moyen du bichlorure d'étain, M. Gerber Keller bréveta l'action du nitrate de mercure. Successivement MM. Dépouilly, Medlock, Nicholson, Ch. Girard et de Laire, indiquèrent l'emploi de l'acide nitrique et celui de l'acide arsénique. Nous ne citons que les brevets les plus importants, ceux qui réalisèrent de véritables progrès, car, pour les mentionner

tous indistinctement, il nous faudrait un volume, tant brevets et additions pullulèrent à cette époque. Ils ne furent point inutiles cependant pour l'avancement général de cette industrie. Les uns et les autres, reproduits aussitôt par les revues scientifiques ou industrielles, reçurent une large publicité. — Dans ces brevets et additions, la plupart des brevetés, excités plus encore par le désir de s'assurer un monopole que par l'amour des recherches scientifiques, donnaient une longue liste de corps pouvant produire également la précieuse matière colorante. Certains même, pour aller plus vite et plus sûrement, embrassaient dans leur énumération la presque totalité des corps de la chimie.

« Vues à distance, cette ardeur de découvertes, cette fougue d'inventions souvent imaginaires, les luttes qu'elles engendrèrent ne laissent pas que de présenter quelque ridicule ; pour beaucoup d'inventeurs ou prétendus tels, ce fut à peu près tout ce qu'ils en retirèrent, mais le public tout entier, l'industrie, la science même en recueillirent des avantages positifs et considérables.

« Au bout d'un an à peine, en effet, il se trouva que cette fuchsine, ce rouge d'aniline si longtemps ignoré, que tant d'illustres savants et d'expérimentateurs habiles avaient rencontré en passant sans le voir, ou regardé sans s'y arrêter, pouvait être produit abondamment, facilement, en faisant réagir sur l'aniline commerciale presque tous les agents oxydants dont dispose la chimie. Il se trouva que cette matière n'était pas seulement une matière colorante douée d'un pouvoir tinctorial prodigieux, d'une beauté de nuance sans égale, d'une facilité d'application singulière, mais qu'elle était encore une véritale source de nouvelles couleurs, aussi riches, aussi tinctoriales qu'elle-même, aussi nombreuses, aussi variées que les couleurs du spectre solaire.

« En effet, vers la fin de 1860, nous parvenions à transformer le rouge d'aniline en matières colorantes, violettes et bleues par l'action de l'aniline sur la rosaniline. En 1862, MM. Usèbe et Cherpin la convertissaient en matière colorante verte, au moyen de l'action successive de l'aldéhyde et de l'hyposulfite de soude. En 1863, M. Hofmann produisait par son moyen de magnifiques matières violettes, violet-bleu et vertes. Quoique vieille de dix ans à peine, l'industrie des couleurs d'aniline était désormais définitivement fondée : ses méthodes, ses procédés essentiels étaient trouvés et n'avaient plus qu'à recevoir du temps et du travail de chaque jour les développements et les perfectionnements qu'ils comportaient. »

GARANCE.

La garance est une plante originaire de l'Asie ; on la cultive en France, surtout en Provence, dans le Languedoc, l'Alsace et l'Auvergne.

Cette culture a pris de grands développements en Algérie.

La racine de garance se compose de trois parties distinctes : une partie ligneuse centrale jaunâtre, une partie corticale rouge, une pellicule légère et rougeâtre. La partie corticale est la seule qui fournisse la matière colorante. La garance du commerce est la racine réduite en poudre.

D'après les travaux de MM. Kopp, Schültzenberger et Schiffert, il existe, tant dans la garance fraîche que dans la garance moulue, des matières colorantes solubles qui, sous l'influence d'une matière azotée jouant le rôle de ferment, se dédoublent en glucose et en principes colorants divers, tels que :

L'alizarine, d'un rouge orangé. La purpurine, d'un rouge pourpre. La pseudo-purpurine, d'un rouge brique.	Teignant les mordants d'alumine en rouge.
Une matière orangée.	
Une matière jaune (xantho-purpurine).	

Ces corps bien définis sont liés entre eux, d'après M. Schültzenberger et Schiffert, par les relations très simples suivantes :

Alizarine.	$C^{28}H^{8}O^{8}$.
Xantho-purpurine.	$C^{28}H^{8}O^{9}$ (isomère).
Purpurine.	$C^{28}H^{8}O^{10}$.
Matière orangée.	$C^{28}H^{10}O^{12}$.
Pseudo-purpurine.	$C^{28}H^{8}O^{12}$.

Le seul principe colorant ayant de l'importance au point de vue pratique est l'alizarine, car tous les autres se transforment en alizarine pendant les opérations de la teinture.

Purpurine $C^{28}H^{8}O^{10}$. — La purpurine existe avec l'alizarine dans la garance, où elle a été découverte par Robiquet et Colin. Sa synthèse a été effectuée par M. de la Lande au moyen de l'anthracène tribromé fondu avec de l'hydrate de potasse :

$$C^{28}H^{5}Br^{3}O^{4} + 3KO^{3} = C^{28}H^{8}O^{10} + 3KBr.$$

La purpurine est une quinone triphénol.

Alizarine $C^{28}H^{8}O^{8}$. — L'alizarine, ou principe colorant de la garance, a été découverte, en 1826, par Robiquet et Colin. Lorsqu'on ajoute dans une infusion de garance un acide minéral ou de l'alun, on obtient un précipité de flocons gélatineux d'une teinte fauve; c'est de ce précipité que Robiquet et Colin retirèrent l'alizarine. « Après des essais multipliés, disent-ils dans leurs *Nouvelles recherches sur la matière colorante de la garance*, nous nous trouvions tellement rebutés par ce long et inutile travail que nous étions, comme il est arrivé à tant d'autres, sur le point de tout abandonner, alors qu'il nous vint dans l'idée d'étudier l'action de la chaleur sur notre précipité, et cette fois nous eûmes le bonheur inattendu d'obtenir un résultat qui vint ranimer et notre zèle et nos espérances. Voici le fait :

« En soumettant la substance dont nous venons de faire mention, à l'action d'une chaleur modérée et longtemps soutenue dans un tube de verre, on voit surgir de ce produit, qui d'abord se ramollit et se fond en répandant une odeur de matière grasse chauffée, une vapeur d'un jaune doré formée de particules brillantes qui viennent se condenser à la partie mitoyenne du tube, et donner naissance à une zone distincte, laquelle se trouve bientôt toute tapissée de lon-

gues et belles aiguilles brillantes, qui s'entrelacent dans tous les sens et réfléchissent une couleur rouge tout à fait semblable à celle du plomb chromaté natif. »

Robiquet et Colin cherchèrent ensuite à obtenir ces cristaux par la voie humide, en employant l'éther. « On sait que ce véhicule n'a point la propriété comme les autres de dissoudre collectivement un grand nombre de produits ; il ne les admet point aussi facilement les uns à la faveur des autres, et son action est beaucoup plus spéciale. C'est donc en traitant par le dissolvant le même précipité fauve qui nous avait fourni nos cristaux par sublimation, que nous sommes parvenus à extraire cette même substance, et qu'il nous a été possible de la recueillir sous la forme de petites aiguilles brillantes ou de plaques micacées, d'un jaune doré, tout à fait semblable à l'or mussif, et qui laissent comme lui des traces durables sur le papier ou sur la peau. Les premières teintures éthérées donnent, par leur évaporation, des cristaux plus aiguillés ; mais à mesure qu'on épuise davantage, la cristallisation devient plus micacée, et ce n'est bientôt plus qu'une espèce de poussière brillante, qui tache les doigts comme celle qu'on trouve sur les ailes de certains papillons.

« Une chose que nous devons faire remarquer ici, c'est que les premiers cristaux aiguillés qu'on obtient paraissent tout-à-fait identiques avec ceux qui proviennent de la sublimation, mais il n'en est pas de même pour les autres, et le produit des dernières cristallisations semble ne presque plus contenir de matière colorante ; ils se teignent à peine quand on les projette dans un eau ammoniacale. Mais on les voit se résoudre immédiatement en une espèce de liquide huileux qui reste à la surface, en sorte qu'il paraît que ces derniers cristaux sont presque entièrement formés d'une matière grasse que l'éther dissout, et qui nous a semblé être acide.

« Nous pensons donc qu'on demeurera bien convaincu avec nous que les cristaux que nous avons obtenus, soit par voie de sublimation, soit par voie de dissolution, ne sont autre qu'une substance colorante particulière contenue dans la garance, et comme désormais elle doit prendre rang au nombre des principes immédiats des végétaux, nous proposons de la nommer *alizarine*, que nous tirons du mot *ali-zari*, usité d'abord dans le Levant, et qui est maintenant consacré dans le commerce pour désigner la racine de garance entière. »

On prépare aujourd'hui artificiellement l'alizarine en suivant une méthode indiquée d'abord par M. Graebe et Lieberman, mais légèrement modifiée. On oxyde l'oxanthracène-monosulfate de soude par trois fois son poids de soude caustique. On facilite l'oxydation en ajoutant un autre réactif oxydant, soit 14 parties de chlorate de potasse pour 100 parties de sel de soude (Koch). On opère dans de grandes chaudières en tôle, munies d'agitateurs et chauffées vers 170°. La réaction dure deux jours. On reprend par l'eau qui dissout l'alizarate de soude, puis on précipite l'alizarine par l'acide sulfurique et on la lave à l'eau.

Cette fabrication de l'alizarine artificielle fait aujourd'hui une concurrence redoutable à la culture de la garance.

L'alizarine est une quinone du phénol.

INDIGO.

L'indigo est un produit tinctorial bleu que l'on retire des plantes cultivées principalement dans les Indes Orientales, à Java, dans l'île de Ceylan, dans l'Amérique du nord, au Bengale, en Chine, au Japon, à Manille, à l'île de France, au Mexique, en Egypte, au Brésil, etc. Les plus importantes appartiennent à la famille des *Légumineuses* et au genre *indigofera*. Ce sont des plantes herbacées à tiges ligneuses peu élevées, à feuilles simples ou pennées, à fleurs réunies en grappes naissant à l'aisselle des feuilles et colorées en rouge, bleu ou blanc. Ces feuilles renferment un grand nombre de principes immédiats, parmi lesquelles s'en trouve un qui, incolore tant qu'il est contenu dans le tissu végétal, devient à l'air, lorsqu'on écrase les feuilles, d'abord vert, puis bleu, et se précipite du liquide dans lequel il était dissous.

C'est ce principe qui constitue l'indigo du commerce.

Indigotine $C^{16}H^5AzO^2$.

L'indigotine a été isolée par Dumas, en chauffant de l'indigo en poudre dans un têt à rôtir recouvert d'un autre têt semblable ; il trouva à la surface du résidu charbonneux une couche d'aiguilles entrelacées d'indigotine, qu'il enleva au moyen d'une pince.

Pour obtenir l'indigotine, Laurent se procura d'abord de l'indigo purifié par voie de réduction et le distilla dans le vide en opérant dans une cornue de la grosseur d'un œuf. Les cristaux se déposèrent sur le haut de la cornue ; il les lava à l'éther pour enlever un peu d'huile empyreumatique.

M. Baeyer a effectué la synthèse de l'indigotine en partant de l'acide cinnamique extrait du styrax ou préparé artificiellement. L'acide cinnamique $C^{18}H^8O^4$ est changé par l'acide nitrique en acide orthonitrocinnamique $C^{18}H^7(AzO^4)O^4$ qui, traité par le brome, fixe deux équivalents de ce métalloïde et devient $C^{18}H^7Br^4(AzO^4)O^4$.

En faisant agir la potasse en solution alcoolique sur ce composé, on obtient l'acide phénilpropionique nitré $C^{18}H^5(AzO^4)O^4$, lequel, chauffé avec un mélange de glucose et de carbonate alcalin perd de l'oxygène et de l'acide carbonique, et donne l'indigotine :

$$C^{18}H^5(AzO^4 + H^2 = C^2O^4 + H^2O^2 + C^{16}H^5AzO^2$$

ISATINE $C^{16}H^5AzO^4$

Lorsqu'on chauffe de l'indigotine avec de l'acide azotique étendu, elle prend deux équivalents d'oxygène et se change en isatine.

Cette substance a été découverte simultanément, en 1884, par Laurent et par Erdman.

« On réduit en poudre, dit Laurent, 1kil. d'indigo du commerce de bonne qualité; on le met dans une grande capsule de porcelaine avec assez d'eau pour obtenir une bouillie très liquide. La capsule étant placée sur un feu modéré, on y verse peu à peu de l'acide nitrique ordinaire, en agitant de temps en temps la bouillie. Il se produit une assez vive effervescence, qui n'est cependant presque pas accompagné de vapeurs nitreuses.

« On continue d'ajouter l'acide et de faire bouillir le tout, jusqu'à ce que la couleur bleue ait disparu. Il faut environ 6 à 700 gr. d'acide nitrique pour détruire complétement l'indigo. La liqueur est colorée en jaune, et l'isatine est mêlée avec une grande quantité d'une matière brune soluble dans les alcalis. On verse plusieurs litres d'eau dans la capsule, et l'on porte le tout à l'ébullition. L'isatine est assez soluble dans l'eau chaude, mais très peu dans l'eau froide ; il faut donc filtrer la liqueur bouillante et sur du papier qui lui permette de passer rapidement. Au bout de 12 heures, l'isatine se dépose sous la forme de petits cristaux mamelonnés rougeâtres. On verse l'eau-mère dans le résidu, on fait de nouveau bouillir, on filtre, et l'on recommence deux ou trois fois cette opération. L'eau-mère concentrée donne encore un peu d'isatine. Pour purifier celle-ci, on la jette dans un entonnoir auprès duquel se trouvent quelques fragments de verre, puis on l'arrose avec de l'eau dans laquelle on a versé un peu d'ammoniaque. Cette dissolution passe rapidement en enlevant une matière brune résineuse. Il ne faudrait pas y verser de l'ammoniaque concentrée, puis la laver avec de l'eau, car cet alcali décompose l'isatine. On lave une dernière fois avec de l'eau pure. »

CHAPITRE IX

LES PRINCIPAUX ALCALOÏDES.

ALCALOÏDES OU ALCALIS ORGANIQUES NATURELS

On a donné le nom d'*alcaloïdes* à une classe de substances extraites des végétaux, jouissant de propriétés spéciales, dont la principale est de s'unir aux acides, à la façon de l'ammoniaque, pour former des sels. Les alcaloïdes existent combinés avec des acides végétaux dans les *papaveracées*, les *solanées*, les *ombellifères*, les *rubiacées*, les *strychnées*, etc. Ce sont eux qui constituent les principes actifs des plantes.

Seguin, Derosne en 1803, Sertuerner en 1804, retirèrent presque simultanément de l'opium une substance cristalline, la *morphine*; ils en décrivirent les principales propriétés, mais aucun d'eux ne la considéra comme une base; leurs mémoires n'attirèrent que peu l'attention des chimistes. Ce n'est qu'en 1816 que Sertuerner, après avoir repris et étendu ses premières expériences, affirma que la morphine, qu'il appelait *morphium*, possédait toutes les propriétés qui caractérisent les substances basiques et devait être rangée parmi elles. C'est donc à lui qu'appartient l'honneur d'avoir découvert ce nouveau genre de substances. L'annonce de ce fait remarquable fit une vive sensation. « Je vais, dit-il au commencement de son mémoire *sur l'analyse de l'opium*, exposer mes observations, dont j'ose me flatter que les chimistes et les médecins tireront quelque profit. Elles répandront de la lumière sur les caractères principaux de ces deux corps (morphine et acide méconique) et sur les parties constituantes de l'opium, et je crois avoir enrichi la chimie de la connaissance d'un nouvel acide (acide méconique), et de la découverte d'une nouvelle *base alcaline*, la morphine, substance très singulière, qui semble se rapprocher de l'ammoniaque, et qui répandra quelque jour sur les autres bases salifiables. »

Cependant il est de toute justice de rappeler que c'est Vauquelin qui signala, le premier, l'existence d'un alcali végétal, ainsi que le prouve le passage suivant de ses *Expériences sur le Daphné*.

« Nous étant aperçu que le principe acre du daphné ne s'évaporait point avec l'alcool, et qu'il s'évaporait, au contraire, avec de l'eau, nous avons distillé la dissolution de ce principe dans l'alcool, jusqu'à ce qu'il ne restât plus de

ce dernier, et après avoir étendu le résidu avec de l'eau, et filtré la liqueur pour en séparer la résine verte, nous avons distillé de nouveau cette liqueur jusqu'à ce qu'elle fût réduite en consistance sirupeuse. Cette substance n'avait plus alors de saveur âcre; mais l'eau distillée que nous avons obtenue en avait une très marquée, qui ne se faisait sentir qu'une heure après l'avoir mise dans la bouche, mais dont l'intensité croissait pendant plusieurs heures, et ne cessait entièrement qu'au bout de 24 à 30 heures. Voici les phénomènes que cette eau a présenté aux réactifs : 1° elle rétablit la couleur du tournesol rougi par un acide : ce qui prouve qu'elle contient un *alcali*, ou une autre substance *qui agit de même ;* cependant elle ne verdit point le sirop de violette.

« 2° Elle précipite en blanc l'acétate de plomb, et ce précipité prend, quand on l'agite, un aspect brillant satiné, comme une ancienne dissolution de savon de suif.

« 3° L'eau de chaux, ni l'eau de baryte n'en éprouvent aucun changement ; ce qui prouve que cette liqueur ne contenait pas de carbonates alcalins.

« 4° Elle précipite le sulfate de cuivre en flocons blanchâtres tirant un peu sur le vert.

« 5° Elle trouble légèrement le nitrate d'argent ; mais la liqueur devient rose au bout d'un certain temps. Sont-ce quelques traces d'ammoniaque contenues dans cette eau qui produisent les effets qui viennent d'être exposés, ou serait-ce la matière âcre elle-même ? *Je serais assez disposé à le croire.* » (*Annales de chimie* 1812).

A partir de cette époque, c'est-à-dire après 1816, un grand nombre de savants entreprirent des recherches analogues, et ne tardèrent point à acquérir la conviction que la plupart des végétaux doués d'action énergique sur l'économie, devaient leurs propriétés actives à la présence de bases salifiables particulières. Parmi les chimistes qui se sont occupés avec le plus de succès de ce genre de recherches, il faut surtout citer Pelletier et Caventou.

Les alcaloïdes naturels sont solides ou liquides.

Les alcaloïdes liquides sont volatils ; ils ne renferment pas d'oxygène, et sont composés seulement de carbone, d'hydrogène et d'azote ; c'est la cicutine, la nicotine et la spartéine.

Les alcaloïdes solides sont fixes, à l'exception de la cinchonine et de la caféine qui se volatilisent à une faible température ; ils sont formés de carbone, d'hydrogène, d'oxygène et d'azote.

Les alcaloïdes ramènent au bleu la teinture de tournesol rougie par les acides, et verdissent le sirop de violette. Ils s'unissent aux acides pour former des sels, sans élimination des éléments de l'eau.

Les alcaloïdes solides et fixes sont incolores et cristallisent pour la plupart avec une grande netteté ; ils sont doués d'une saveur amère et sont insolubles ou peu solubles dans l'eau, mais solubles dans l'alcool. Quelques-uns sont solubles dans l'éther, d'autres dans le chloroforme.

Les sulfates, azotates, acétates et chlorhydrates des alcaloïdes sont solubles. La décomposition des alcaloïdes par la chaleur, les agents réducteurs, les acides et les acalis, donne naissance à de l'ammoniaque.

Ils exercent tous une action sur la lumière polarisée et dévient tous le plan de polarisation vers la gauche, à l'exception de la cinchonine et de la quinidine qui le dévient à droite.

Ce sont des poisons très violents.

Jusqu'à présent on n'a pu effectuer la synthèse des alcaloïdes.

Les procédés généraux d'extraction des alcaloïdes varient selon que la base se trouve à l'état de sel soluble ou à l'état de sel insoluble.

Si l'alcaloïde est engagé dans une combinaison insoluble, il faut traiter le végétal par l'acide chlorhydrique étendu qui l'entraînera à l'état de chlorhydrate soluble. En saturant ensuite par la chaux, l'alcaloïde sera précipité; on le purifiera en le dissolvant dans l'alcool et en le faisant cristalliser ensuite.

Lorsque l'alcaloïde se trouve à l'état de combinaison soluble, il faut épuiser le végétal par l'eau; en traitant ensuite la liqueur par une solution de carbonate de soude, l'alcali se précipitera. On le purifiera, comme dans le cas précédent, en le dissolvant dans l'alcool.

ALCALOÏDES DU QUINQUINA

Le quinquina est l'écorce des arbres du genre *cinchona (rubiacées)*. Ces plantes, originaires de l'Amérique méridionale, croissent surtout à une altitude qui varie de 1.200 à 3.000 mètres ; elles sont abondantes dans la Bolivie, le Pérou, l'Equateur et la Nouvelle-Grenade.

Le quinquina fut introduit en Europe, vers 1640, par la comtesse del Cinchon, femme du vice-consul du Pérou, qui avait été guérie d'une fièvre opiniâtre par la poudre de cette écorce. Cette poudre, d'abord connue sous le nom de *poudre de la comtesse*, fut ensuite désignée sous le nom de *poudre des Jésuites*, car ceux-ci favorisèrent la propagation de ce remède, tout en tenant cachée son origine. En 1679, Louis XIV, guéri par une préparation contenant du quinquina, que lui avait donnée un anglais nommé Talbot, lui acheta son secret et ordonna sa divulgation. Mais l'arbre qui produit cette écorce resta inconnu jusqu'au moment où La Condamine en donna la description.

Les espèces commerciales du quinquina sont fort nombreuses ; mais elles ont été divisées en trois grands groupes : 1° les quinquinas gris ; 2° les quinquinas jaunes ; 3° les quinquinas rouges.

Les écorces de quinquina renferment plusieurs alcalis naturels, qui sont :

La quinine	$C^{10}H^{24}Az^2O^4$.
La cinchonine	$C^{40}H^{24}Az^2O^2$.
La quinidine	Isomène de la quinine.
La cinchonidine	Isomène de la cinchonine.

Les quinquinas gris renferment principalement de la cinchonine, avec ou sans quinine ; les quinquinas jaunes contiennent, au contraire, de la quinine et peu de cinchonine, tandis que ces deux bases sont également réparties dans les quinquinas rouges.

Cinchonine. — Duncan, d'Edimbourg, parvint à retirer de quelques espèces de quinquina une substance cristalline, que Gomez décrivit, en 1811, sous le nom de *cinchonin*, et que Lambert, plus tard, obtint assez pure. Mais aucun de ces chimistes n'en soupçonna la nature alcaline.

Houdou-Labillardière, en préparant du cinchonin pour une leçon de Thénard, fut frappé de l'analogie que cette substance avait avec les alcalis végétaux déjà connus, mais ses occupations particulières ne lui permirent pas d'entreprendre un travail suivi sur ce sujet. Ce furent Pelletier et Caventou qui caractérisèrent la cinchonine comme une base salifiable, analogue à la morphine. Ils entreprirent alors l'analyse des quinquinas, en s'attachant particulièrement à la recherche et à l'étude du principe amer, qu'ils reconnurent consister en deux bases salifiables organiques, l'une qu'ils appelèrent *cinchonine*, et l'autre *quinine*.

Voici la méthode employée par Pelletier et Caventou pour obtenir la cinchonine :

« Nous avons traité à chaud 2 kilog. de quinquina gris concassé par 6 kilog. d'alcool fort ; nous avons répété quatre fois cette opération ; les teintures alcooliques ont été réunies et distillées pour retirer tout l'alcool. Nous avons eu soin d'y ajouter 2 kilog. d'eau distillée, afin que la matière dissoute dans l'alcool fut garantie de l'action immédiate du calorique après la séparation de l'alcool. Cette substance, reçue sur un filtre qui donna passage à la liqueur aqueuse, était d'une couleur rougeâtre, d'apparence résineuse ; dans cet état, elle fut lavée sur le filtre même avec de l'eau légèrement alcalisée par de la potasse. La liqueur qui était passée à travers le filtre servit de première eau de lavage, après avoir été préalablement alcalisée ; après plusieurs jours de lavage, les liqueurs alcalines passant limpides et sans couleur, la matière restée sur le filtre fut lavée avec une masse assez considérable d'eau distillée ; elle était alors d'un blanc verdâtre, très fusible, soluble dans l'alcool, et donnait des cristaux : c'était le cinchonin du Dr Gomès ; elle avait, dans cet état, quelques caractères des substances résineuses : mais, en la dissolvant dans un acide très étendu d'eau, elle abandonnait une quantité considérable de matière grasse de couleur verte qui avait tous les caractères de la matière grasse verte obtenue pour la première fois par M. Lauber, en faisant immédiatement agir l'éther sulfurique sur le quinquina. Nous remarquerons ici que si on employait un acide trop concentré, une grande quantité de matière grasse resterait en dissolution dans la liqueur, et le cinchonin qu'on retirait postérieurement s'en trouverait souillé.

« La liqueur acide (c'est l'acide hydro-chlorique que nous employions) était d'un jaune doré. Evaporée, elle donnait des cristaux solubles dans l'alcool et dans l'eau. Sa saveur était très amère ; elle précipitait abondamment par les solutions alcalines, les gallates, les oxalates alcalins, y laissant des précipités solubles dans l'alcool, etc. Sans nous arrêter davantage à ces propriétés, que nous ne pouvions expliquer dans ce moment, nous avons traité la dissolution par de la magnésie bien pure et à l'aide d'une légère chaleur : le mélange a alors été jeté sur un filtre après son entier refroidissement, et le précipité magnésien a été lavé avec de l'eau. Les premières eaux de lavage étaient jaunes ; elles ont fini par être incolores. Le précipité magnésien, suffisamment lavé et desséché au bain-marie, a été traité à trois reprises par de l'alcool à 40°. Les liqueurs alcooliques,

très amères, légèrement jaunâtres, ont donné, par évaporation, des cristaux en aiguilles d'un blanc sale. Ces cristaux, redissous dans de l'alcool, et remis à cristalliser, ont donné une matière cristalline très blanche et très brillante. On peut aussi obtenir des cristaux très blancs en les lavant à fond avec un peu d'éther sulfurique. Ces cristaux sont de la cinchonine très pure.

« Nous allons maintenant considérer la cinchonine sous le point de vue de l'alcalinité que nous lui avons reconnue. La cinchonine ramène au bleu le tournesol rougi par un acide ; elle s'unit à tous les acides, et paraît former des combinaisons neutres et sans action aucune sur le tournesol, avec les acides minéraux les plus énergiques..... etc. »

Quinine. — « La meilleure manière d'examiner les diverses espèces de quinquina consiste à les considérer sous les mêmes rapports, et, autant que possible, à les traiter par les mêmes méthodes. M. Vauquelin nous avait déjà donné l'exemple de cette marche dans l'examen qu'il fit, il y a quelques années, d'un grand nombre d'écorces de ce genre. Nous avons donc pensé qu'il fallait, avant tout, nous assurer si la cinchonine existait dans le quinquina jaune, si elle pouvait être obtenue par les méthodes employées pour l'extraire du quinquina gris, et si elle était identique dans ces deux écorces. Nous avons donc préparé des teintures de quinquina jaune, pour en extraire la matière résinoïde : celle-ci, traitée par la potasse, a laissé une substance jaunâtre qui s'est dissoute, en grande partie, dans de l'acide hydrochlorique étendu d'eau, en abandonnant une matière grasse qui ne différait de celle du quinquina gris que par sa couleur jaune. La liqueur acide était colorée en jaune ; elle avait une très forte amertume, et ressemblait beaucoup à une dissolution hydro-chlorique de cinchonine. Dans cet état, nous y avons ajouté de la magnésie en quantité plus que suffisante pour s'emparer de l'acide hydrochlorique. La liqueur s'est, en grande partie, décolorée. Le précipité magnésien a été lavé, desséché au bain-marie et traité par l'alcool.

« Les liqueurs alcooliques ont d'abord été distillées, puis abandonnées à une évaporation lente ; nous nous attendions alors à avoir une belle cristallisation de cinchonine : quelle a été notre surprise de n'obtenir qu'une substance jaunâtre transparente et nullement cristalline !

« La substance obtenue devait être, selon nous, de la cinchonine, mêlée de quelque matière étrangère et particulière au quinquina jaune : tous nos soins se sont donc portés à séparer de la cinchonine prétendue la matière étrangère que nous supposions devoir y être unie ; la dissolution dans de nouvelles quantités d'acide ne nous a rien offert de particulier : seulement on séparait quelquefois un peu de matière grasse, encore cela n'avait-il lieu que dans le cas où la substance soluble dans l'acide hydro-chlorique avait été dissoute par un acide trop concentré, parce que, dans ce cas, un peu de matière grasse avait été entraîné. Supposant la présence d'une matière colorante jaune, nous avons eu recours au sous-acétate de plomb. La petite quantité de précipité obtenu par ce moyen n'a pas répondu à notre attente, et cette prétendue cinchonine s'est encore présentée sous forme de plaques non cristallisées. Sachant enfin que l'éther ne dissolvait la cinchonine que dans certaines limites, nous avons recouru

à cet agent; mais notre substance s'y est dissoute entièrement, avec la plus grande facilité, et par l'évaporation lente de l'éther, nous n'avons obtenu aucune marque de cristallisation. Enfin, ayant dissous notre matière dans l'acide acétique, nous y avons versé de l'oxalate d'ammoniaque; sur-le-champ il s'est formé un précipité d'un blanc éclatant qu'on aurait pris pour de l'oxalate de chaux, s'il n'eut été soluble dans l'alcool. Ce précipité, traité par de la magnésie, et ensuite par de l'alcool, a encore fourni une substance non cristallisée. Enfin, chose remarquable ! cette matière, ainsi traitée, se dissolvait dans tous les acides (quelques-uns seulement devant être en excès), et formait des sels très blancs qui semblaient être plus facilement cristallisables que les sels de cinchonine, dont ils différaient aussi par la forme et par l'aspect. C'est ainsi que, par la force des choses, nous avons été amenés à considérer la matière amère du quinquina jaune comme une base salifiable particulière et différente de la cinchonine. Nous déclarons en même temps que ce n'est qu'après de mûres réflexions, par suite de nombreux essais, et après avoir fait un grand nombre de sels, que nous nous sommes décidés à distinguer l'alcali du quinquina jaune de celui du quinquina gris; mais ce qui nous a surtout déterminés à faire cette distinction, c'est l'existence simultanée de ces deux substances dans quelques espèces de quinquina, et la possibilité de les séparer l'une de l'autre. En effet, si la matière amère du quinquina jaune n'était que de la cinchonine unie à une autre substance, comment pourrait-on séparer la cinchonine pure de la cinchonine impure lorsqu'elles seraient réunies? Autant dire qu'on pourrait en même temps purifier et ne pas purifier la cinchonine des matières dont elle serait souillée..... Comme, d'ailleurs, cette substance, bien caractérisée, mérite aussi bien un nom particulier que sa congénère dans le quinquina gris, nous avons cru devoir la nommer *quinine*, pour la distinguer de la cinchonine, par un nom qui indique également son origine. »

Quinidine. — La quinidine a été caractérisée, pour la première fois, comme alcaloïde distinct du quinquina par O. Henry et Delondre, en 1833. M. Pasteur, en 1853, dans son travail sur les alcaloïdes des quinquinas, a prouvé que le produit complexe connu dans le commerce sous le nom de quinoïdine était un mélange en proportions variables des alcaloïdes du quinquina, tels que cinchonine, quinidine, cinchonidine et quinidine.

Cinchonidine. — Ce composé, isomère de la cinchonine, a été découvert, en 1844, par Winckler. Le nom de cinchonidine lui a été donné, en 1853, par M. Pasteur, pour indiquer qu'il y a entre cette base et la cinchonine le même rapport qu'entre la quinidine et la quinine.

Cinchonicine. — La cinchonicine, isomère de la cinchonine et de la cinchonidine, a été découverte par M. Pasteur. Elle n'existe pas dans le quinquina à l'état naturel; elle est le résultat d'une transformation isomérique de la cinchonine et de la cinchonidine sous l'influence de la chaleur dans certaines conditions.

Quinicine. — La quinicine a été découverte par M. Pasteur; elle n'existe pas à l'état naturel dans les écorces de quinquina. Elle a été obtenue par M. Pasteur en soumettant la quinine à l'influence de la chaleur, dans des conditions iden-

tiques à celles qui lui ont servi à produire la cinchonicine au moyen de la cinchonine.

ALCALOÏDES DES STRYCHNOS.

Les deux principaux alcaloïdes des strychnos sont la strychnine et la brucine; on les extrait de la *noix vomique*, de la *fève de St-Ignace*, du *bois de couleuvre*, de la *fausse angusture*, de l'*upas tieuté* ou matière toxique employée par les Indiens pour empoisonner leurs flèches.

La noix vomique est la semence du vomiquier (*strychnos nux vomica*), arbre de la famille des *logniacées*, croissant dans l'Inde; la semence de l'ignatia amara ou strychnos Ignatii, plante grimpante des îles Philippines transportée dans l'Inde et la Cochinchine, porte dans le commerce le nom de *fève de St-Ignace;* l'écorce du vomiquier est appelée *fausse angusture*. Une espèce voisine, le *vomiquier tieuté*, arbrisseau qui croît à Java, donne une écorce dont la décoction aqueuse sert à empoisonner les flèches. Les Indiens des bords de l'Orénoque et du Rio-Negro extrayent de l'écorce des *strychnos Guianensis* et des *strychnos toxifera* un suc qu'ils mélangent avec diverses substances âcres et stupéfiantes, et dont ils empoisonnent leurs flèches.

Les fèves de St-Ignace contiennent de la strychnine, de la brucine et de l'igasurine; ce dernier corps est, d'après M. Schültzenberger, non pas un alcaloïde particulier, mais un mélange de plusieurs bases.

L'écorce du vomiquier contient presque exclusivement de la brucine; l'upas-tieuté renferme beaucoup de strychnine et deux matières colorantes, l'une jaune et l'autre brun rougeâtre.

STRYCHNINE. $C^{44}H^{22}Az^2O^4$

Cet alcaloïde a été découvert par Pelletier et Caventou, en 1818; ils firent connaître leur découverte dans une note lue à l'Académie des Sciences, le 10 août 1818. Le 14 décembre de la même année, ils lurent devant la même assemblée leur *Mémoire sur un nouvel alcali végétal*.

« Linnée pensait, disent ces deux chimistes dans leur Mémoire, que les plantes d'une même famille et, à plus forte raison, celles d'un même genre, étaient le plus souvent douées de propriétés médicales analogues. Murray et Gmelin partageaient cette opinion : c'est encore la doctrine que professent les plus célèbres botanistes de nos jours.

« Si, comme l'on n'en peut douter d'après de telles autorités, l'action que les végétaux peuvent exercer sur l'économie animale est en rapport avec leurs formes essentielles, de sorte que les plantes d'une même famille possèdent généralement les mêmes propriétés médicales, n'est-ce pas parce qu'elles contiennent les mêmes *matériaux immédiats*, et avec ceux-ci un même principe dont l'action sur l'économie animale, plus forte, plus énergique, semble imprimer un caractère à toutes les parties du végétal qui le renferment? Et si Gledisch, Cul-

len et plusieurs autres ont assuré qu'on ne pouvait juger des vertus des plantes d'après leurs formes extérieures et leurs caractères botaniques, c'est qu'ils attachaient un sens trop littéral aux expressions dont se servaient leurs adversaires. Mais en posant ainsi la question :

« *Les végétaux doivent leurs propriétés médicales aux matériaux immédiats qui les constituent ; les végétaux d'une même famille contiennent le plus souvent les mêmes matériaux ou principes immédiats ; la propriété médicale caractéristique, dans chaque végétal, est principalement due à l'un de ces corps ; l'intensité de cette propriété est proportionnelle à la quantité du principe qui la détermine, et si ce principe vient à manquer dans une espèce, la propriété médicale caractéristique de la famille manque avec lui ;* alors l'accord le plus parfait touchant ce sujet régnera parmi les botanistes.

« C'est dans le but d'établir ces vérités d'une manière incontestable que nous avons entrepris des recherches chimiques sur les végétaux les plus actifs de la matière médicale.

« Parmi ceux-ci, on a signalé avec raison plusieurs espèce du genre *strychnos*, et particulièrement la noix vomique et la fève de St-Ignace. Ces deux graines ont, dans ces derniers temps, attiré toute l'attention des physiologistes, et la première a donné lieu à de savantes dissertations lues dans le sein de l'Académie. Les effets de la seconde ont aussi été observés ; mais les difficultés de se procurer cette semence ont rendu les observations moins nombreuses. Plusieurs travaux chimiques avaient aussi été entrepris sur la noix vomique, et il existait deux analyses de cette semence : l'une publiée par M. Desportes, et l'autre, peu différente, par M. Braconnot. L'on ignorait, au contraire, entièrement la composition de la fève de St-Ignace, jusqu'à l'époque où nous étant procuré une certaine quantité de cette substance, nous l'avons soumise à l'examen. C'est en nous occupant de ce travail que nous sommes parvenus à isoler le principe actif de cette matière et des autres *strychnos* vénéneux. Nous l'avons obtenu sous forme cristalline, parfaitement blanc, et avec tous les caractères d'une substance pure et toute particulière, douée des propriétés distinctives et caractéristiques des bases salifiables, c'est-à-dire de la faculté de s'unir aux acides, de les saturer en formant avec eux de véritables sels neutres, solubles, transparents et cristallisables.

« Encouragés par ce succès, nous avons repris l'analyse de la noix vomique, et nous n'avons pas tardé à retrouver dans cette matière le principe alcalin de la fève de St-Ignace. Dans la noix vomique, il constitue, par sa combinaison avec un acide et son mélange avec une matière colorante, le *principe jaune amer* décrit par MM. Desportes et Braconnot. Il existe enfin dans un bois connu sous le nom de *bois de couleuvre*, et que les naturalistes rapportent à un *strychnos* (*strychnos colubrina*)....

« La présence d'une matière active dans trois espèces de plantes d'un même genre nous autorise à faire dériver le nom qu'il est nécessaire de lui imposer comme substance nouvelle, du nom même de ce genre : en conséquence nous proposons d'appeler *strychnine* cette substance.

« Nous l'avions d'abord nommée *vauqueline*, en l'honneur du célèbre chimiste qui le premier a signalé un *alcali organique* ; mais nous nous sommes rangés à

l'avis de MM. les Commissaires de l'Académie, qui ont pensé *qu'un nom chéri ne pouvait être appliqué à un principe malfaisant.* »

Voici comment Pelletier et Caventou préparèrent la strychunine :

« La texture cornée de la fève de St-Ignace, et la quantité de matière grasse qu'elle contient, n'ayant pas permis de la réduire en poudre, nous l'avons divisée au moyen de la râpe. Dans cet état, elle a été soumise à l'action de l'éther sulfurique dans le digesteur à soupape. Nous avons, par ce moyen, obtenu une sorte de beurre ou d'huile de consistance épaisse, d'une couleur légèrement verdâtre, transparente, lorsqu'elle est à l'état de fusion. Cette huile que nous regardions d'abord comme un principe pur, avait sur l'économie animale l'action caractéristique de la fève de St-Ignace, et faisait périr les animaux dans les accès du tétanos. Nous verrons plus bas que cette propriété n'appartient pas à l'huile, mais à un corps qu'elle renferme, et que nous n'y soupçonnions pas alors.

« La fève de St-Ignace, ne cédant rien de plus à l'éther, fut traitée par l'alcool bouillant. Les nombreuses décoctions alcooliques que nous avons été obligés de faire pour enlever à la fève de St-Ignace tout ce qu'elle contenait de soluble dans ce menstrue, ont été réunies après avoir été filtrées deux fois : la première fois, bouillante, pour les séparer de la semence ; la seconde fois, après être entièrement refroidies, pour obtenir une petite quantité de matière circuse qui s'était séparée par le refroidissement. Alors elles ont été soumises à l'évaporation, et ont laissé une matière d'un brun jaunâtre, très amère, soluble dans l'eau et dans l'alcool. Cette matière avait sur l'économie animale l'action la plus vive et la plus énergique.

« Jusqu'ici notre analyse marchait parallèlement avec l'analyse de la noix vomique, telle qu'elle avait été faite par MM. Desportes et Braconnot. Comme ces deux chimistes, nous trouvions une matière grasse très active et une matière jaune brunâtre, très amère, non moins active que cette dernière. Cependant il nous répugnait d'admettre que deux corps si différents par leurs propriétés chimiques, que la matière grasse et la matière jaune amère, eussent une action semblable sur l'économie animale ; et regardant toujours la matière grasse comme une substance homogène et pure : ayant au contraire de fortes raisons pour considérer le principe amer coloré comme un composé plus ou moins complexe, notre attention se porta sur ce dernier, et supposant qu'il retenait de la matière grasse en combinaison, nous variâmes nos essais pour l'en séparer entièrement. Nous parvînmes, il est vrai, par plusieurs moyens, à en séparer encore une petite quantité de matière grasse ; mais il conservait toujours son activité. Les solutions dans l'eau et l'acool, l'action de l'éther, des sels, des oxydes métalliques, furent en vain éprouvées, et nous restions toujours dans la même incertitude. Enfin, nous étant aperçus que la matière grasse était susceptible d'être saponifiée, nous tentâmes de l'attaquer dans la matière amère colorée, en employant les alcalis, espérant trouver plus de facilité à opérer la séparation de la matière grasse lorsqu'elle serait dans l'état de saponification. Ayant donc mêlé une solution de potasse caustique avec une solution assez concentrée de la matière jaune amère obtenue de la fève de St-Ignace, il se fit sur le champ un précipité

abondant. Ce précipité, lavé à l'eau froide, dans laquelle il était insoluble, a offert une matière blanche cristalline, d'une excessive amertune ; la liqueur alcaline retenait toute la matière colorante, et un acide ». Ce précipité était la strychnine.

BRUCINE. $C^{46}H^{26}Az^2O^8$

La brucine a été découverte, en 1819, par Pelletier et Caventou. « Encouragés, disent-ils dans leur *Mémoire sur une nouvelle base salifiable trouvée dans la fausse angusture*, par l'approbation que l'Académie a daigné accorder à nos précédents travaux, nous prenons la liberté de lui soumettre les nouveaux résultats que nous avons obtenus en continuant l'examen des substances végétales reconnues comme ayant une action énergique sur l'économie animale. Parmi ces substances, une a principalement fixé notre attention : c'est l'écorce de l'angusture fausse (*brucœa anti-dyssenterica*). Nous espérions y trouver la substance particulière que nous avions découverte dans la noix vomique, et que nous avions nommée *strychnine*.

« En effet, les observations médicales et physiologiques du professeur Emmert et du Dr Marc, rapportées dens le *Traité des Poisons* de M. Orfila, indiquent une sorte d'identité entre le mode d'action de l'angusture pseudo-ferrugineuse et celui des strychnos, puisque, administrée à la dose de quelques grammes, cette écorce détermine, chez l'homme et les animaux, de violentes attaques de tétanos, et que, comme les strychnos, elle agit sur le système nerveux sans porter au cerveau et sans affecter les facultés intellectuelles. Cette écorce est d'ailleurs douée d'une excessive amertume et a la propriété de rougir par l'acide nitrique concentré. Tout se réunissait donc pour nous faire soupçonner la strychnine dans la fausse angusture, et nous engager à l'y rechercher. On verra quel a été le résultat de ce travail.

« Pour obtenir la strychnine que nous présumions devoir exister dans l'écorce de fausse angusture, nous avons cru devoir employer la méthode qui nous avait réussi dans le traitement de la noix vomique. En conséquence, un kilogramme d'écorce de fausse angusture réduite en poudre grossière a été d'abord soumis à l'action de l'éther sulfurique, pour lui enlever la plus grande partie de la matière grasse qui s'y rencontre aussi en quantité notable. A l'action de l'éther sulfurique, nous avons fait succéder celle de l'alcool rectifié. Les diverses teintures alcooliques, dont les premières étaient d'un jaune rougeâtre, et les dernières presque incolores, ont été évaporées au bain-marie pour chasser l'alcool ; la matière extractiforme obtenue a été dissoute dans l'eau distillée et traitée par le sous-acétate de plomb, qui a précipité la plus grande partie de la matière colorante, puisqu'après le traitement la liqueur était presque décolorée. Cependant, par l'évaporation, une partie de la couleur a reparu. L'excès de plomb a été séparé par l'hydrogène sulfuré.

« Si la liqueur eût contenu de la strychnine, c'eût été le moment de l'obtenir, et nous aurions dû y parvenir en y versant de l'ammoniaque ou une solution de sous-carbonate de potasse ; mais ces réactifs n'y produisaient d'autre changement que de foncer la couleur jaune. Cependant l'ammoniaque déterminait dans

la liqueur des propriétés alcalines, indépendantes de l'ammoniaque elle-même, qu'on pouvait chasser par l'évaporation à siccité. Substituant à l'ammoniaque de la magnésie calcinée et lavée à l'eau bouillante, nous avons produit les mêmes effets ; les liqueurs filtrées étaient non seulement alcalines, mais elles semblaient encore ramener la couleur primitive du tournesol rougie par un acide, avec plus d'énergie que n'aurait pu faire, dans les mêmes circonstances, une solution qui aurait contenu de la strychnine. Nous continuâmes alors à laver sur le filtre le précipité magnésien, jusqu'à ce que les eaux de lavage fussent tout à fait incolores ; alors nous substituâmes à l'eau de l'alcool déflegmé et bouillant, afin d'enlever à la magnésie la strychnine que nous présumions devoir y être mélangée ; mais par l'évaporation de l'alcool nous n'obtînmes aucune trace de strychnine. Nous commençâmes alors à soupçonner fortement dans la fausse angusture la présence d'une substance alcaline différente de la strychnine, et beaucoup plus soluble.

« Cette substance devait alors avoir été dissoute et enlevée par les eaux de lavage : en effet, par l'évaporation de ces eaux nous obtînmes une masse colorée, mais grenue et très alcaline. C'est sur cette matière que nous avons fait nos premières expériences ; c'est en la traitant par des acides que nous avons obtenu des sels particuliers, différents de ceux de la strychnine, et qui nous ont entièrement convaincus que nous avions obtenu une matière alcaline différente de celle des strychnos.

« Il s'agissait d'obtenir la matière alcaline de la fausse angusture à l'état de pureté. Cette condition était nécessaire pour qu'on pût prononcer d'une manière affirmative sur sa nature, et constater ses propriétés ; c'était d'ailleurs dans cet état que nous voulions la présenter à l'Académie. De grandes difficultés se rencontraient dans cette purification. La principale consistait dans la solubilité de la matière alcaline dans l'eau et dans l'alcool ; ce qui nous empêchait d'employer ces agents pour en séparer la matière colorante qui passait avec elle dans toutes les combinaisons que nous en pouvions former ; nous employâmes en vain, dans le même but, l'éther, le charbon, et l'alumine en gelée, dont nous nous étions servis avec succès dans d'autres circonstances pour nous emparer des matières colorantes de plusieurs décoctions végétales. Dans le cas présent, ces matières ne nous offraient aucun avantage. Enfin, après un grand nombre de tentatives infructueuses, nous sommes parvenus au but désiré en employant le procédé suivant :

« Nous avons remarqué que, parmi les sels que forme avec les acides la substance alcaline de la fausse angusture, il y en avait un, sinon insoluble, du moins moins soluble à froid que les autres dans l'alcool absolu : ce sel était l'oxalate. Cette remarque nous donna l'idée d'employer l'alcool pour la purification de notre matière alcaline, en ayant soin de la combiner d'abord avec l'acide oxalique. Nous obtînmes, par ce moyen, un sel parfaitement incolore. Ce sel traité par de la chaux ou de la magnésie, se décompose en cédant son acide ; l'alcali végétal est mis à nu, on le redissout dans de l'alcool bouillant, et on l'obtient enfin cristallisé par l'évaporation lente de l'alcool....

« Cette matière, jouissant de propriétés toutes particulières, et ne pouvant

être rapportée à aucune autre substance connue, doit être désignée par un nom propre ; nous avions d'abord pensé au nom d'*angusturine* ; mais il existe une autre espèce d'angusture (le *bomplandia trifolia*), dans laquelle nous n'avons pas trouvé la même substance. Le nom de *brucine* nous a donc semblé plus convenable ; il désigne le nom du végétal qui fournit notre substance, et rappelle le voyageur célèbre *Jacques Bruce*, qui nous a fait connaître cet arbre en rapportant d'Abyssinie des graines qui ont levé dans les jardins botaniques de l'Europe. »

ALCALOÏDES DE L'OPIUM

L'opium est fourni par le pavot (*paparer somniferum*), de la famille des papavéracées. Après la chute des pétales, on incise la capsule, et il s'écoule des vaisseaux laticifères du mésocarpe un suc blanc, qui se dessèche au bout d'un jour ou deux. Ce suc solidifié constitue l'opium.

L'opium se trouve dans le commerce sous forme de masses se ramollissant entre les doigts, dont la couleur varie du brun clair au rouge noir. Leur structure est opaque, homogène ou granuleuse ; leur odeur est forte et vireuse, leur saveur âcre et amère. L'opium exposé à la flamme d'une bougie brûle avec éclat. Il est presque entièrement soluble dans l'eau, et plus soluble dans l'alcool.

La composition de l'opium est fort complexe ; la morphine, la codéine, la narcotine, la narcéine sont les alcaloïdes les plus importants contenus dans ce suc végétal ; il en renferme environ les proportions suivantes :

Morphine, de 3 à 21 p. 100 ;
Narcotine, de 1 à 10 ;
Codéine, de 0,25 à 0,85 ;
Narcéine, 0,02.

L'opium provient surtout de Smyrne, de Constantinople, d'Égypte, de Perse, du Bengale et de Malwa.

Dès le XVIe siècle, on eut l'idée de cultiver le pavot en France ; cette culture fut reprise depuis, et on a pu constater que l'opium indigène ne le cédait en rien comme teneur en morphine aux opiums étrangers.

MORPHINE $C^{34}H^{19}AzO^{6}$

En 1803, Seguin et Derosne retirèrent de l'opium des composés cristallisés ; en 1805, Sertuerner, pharmacien à Eimbech, fit connaître le résultat de ses travaux sur la même substance.

En 1817, Sertuerner publia une nouvelle *Analyse de l'opium*, dans laquelle il fit connaître le moyen de retirer de l'opium une substance particulière, à laquelle il donna le nom de *morphine* ; il établit, en outre, l'alcalinité de celle-ci.

« Huit onces d'opium desséché, dit-il, ont été digérées à chaud à plusieurs reprises avec de l'eau distillée, jusqu'à ce qu'elle ne fût plus colorée. Après avoir évaporé les teintures, on obtint un extrait translucide, qui se troublait

fortement en le délayant dans l'eau ; mais à l'aide de la chaleur ou en ajoutant une plus grande quantité d'eau, on rétablissait la transparence de la liqueur.

« On satura la dissolution aqueuse de l'extrait par un excès d'ammoniaque, et il se précipita une substance d'un blanc grisâtre, qui se formait en cristaux grenus et translucides. Ces cristaux étant lavés par l'eau à plusieurs reprises, sont la *morphine*, la partie efficace de l'opium, combinée avec un peu d'extractif et d'*acide méconique*.

« Cette substance pesa 16 gros après le desséchement. On la satura par l'acide sulfurique étendu d'eau en léger excès ; on la précipita de nouveau par l'ammoniaque, et on la traita plusieurs fois par cet alcali pour en séparer l'extractif. Mais comme on ne pouvait pas y parvenir, on traita le précipité réduit en poudre impalpables à plusieurs reprises par un peu d'alcool, qui s'en colorait fortement. J'obtins de cette manière à peu près 8 gros de morphine presque incolore.

« On sépara par la cristallisation la petite quantité de morphine qui était dissoute par l'alcool. La substance extractive qui était avec la morphine dans l'alcool comme dans les liqueurs ammoniacales, n'était pas l'extractif pur, mais une combinaison de l'extractif avec la morphine dont celle-ci était la base. Elle était bien soluble dans les acides et dans l'alcool, mais difficilement dans l'eau, et elle colorait en vert les sels de fer par son extractif, et en séparait une partie de l'oxyde par sa morphine. Comme la morphine pure est précipitée de ses dissolutions dans les acides en forme d'une poudre nacrée, et qu'elle cristallise en parallélipipèdes à faces obliques, je présumai que c'était l'extractif qui, combiné avec la morphine, en changeait la forme en une cristallisation grenue presque cubique. Cette présomption fut confirmée en traitant cette substance par l'ammoniaque : celle-ci dissolvit une partie de l'extractif, qui a la nature d'un acide, et retint toujours de la morphine ; mais elle ne put l'en séparer entièrement. L'alcool finit la séparation et dissolvit l'extractif qui restait avec la morphine. Il y a une assez grande différence entre la substance extractive qui est séparée par l'ammoniaque et celle qui est séparée par l'alcool. La première se dissout dans l'eau avec facilité, parce qu'elle contient moins de morphine que la substance *brune* obtenue par l'alcool : dans l'une c'est l'extractif qui prédomine ; dans l'autre, c'est la morphine ; c'est pour cela que l'on peut donner à la première, par une dissolution de la morphine dans l'alcool, l'aspect du corps résineux où la morphine prédomine et fait les fonctions d'une base. L'extrait aqueux d'opium concentré donne toujours par l'ammoniaque ces deux combinaisons.

« Pour avoir la morphine dans toute sa pureté, je la fis dissoudre de nouveau plusieurs fois dans l'alcool, et je l'obtins, par voie de cristallisation, tout à fait incolore et en parallélipipèdes réguliers à faces obliques. La substance qu'on obtient en traitant l'opium par l'alcool, d'après Derosne, cristallise en prismes à angles de 30 à 40°, et rougit fortement les dissolutions de fer.

« La morphine pure a les propriétés suivantes : elle est incolore, soluble dans l'eau bouillante en faible proportion, très soluble dans l'alcool et dans l'éther, principalement à l'aide de la chaleur ; ses dissolutions sont d'une saveur très

amère, et la morphine y cristallise dans la forme ci-dessus mentionnée. Les dissolutions aqueuse et alcoolique brunissent le papier de curcuma, et rétablissent la couleur bleue du papier de tournesol rougi par les acides. Ce n'est pas l'ammoniaque qui produit cet effet, car la morphine pure n'en contient pas. Elle se dissout facilement dans les acides, et forme des sels neutres fort remarquables. »

Depuis la morphine a été étudiée par de nombreux chimistes, notamment par Robiquet, Pelletier, Liebig et Matthiessen.

NARCOTINE $C^{44}H^{23}AzO^{14}$

La narcotine a été découverte par Derosne, pharmacien à Paris, en 1803. « Je fis évaporer, dit-il dans son *Mémoire sur l'opium*, ma dissolution aqueuse d'opium à une douce chaleur, et je l'amenai à la concentration d'un sirop un peu épais. Jusque là, elle n'avait offert rien de particulier ; il s'y était seulement fait un léger dépôt résineux. Mais l'ayant laissé refroidir en cet état, je remarquai qu'elle avait un aspect grenu, qui annonçait évidemment la présence d'un sel qui n'était plus en dissolution dans la liqueur. Je délayai alors mon extrait dans quatre fois son poids d'eau ; la dissolution se troubla sur-le-champ, et il se fit bientôt au fond du vase un dépôt considérable. Je décantai la liqueur ; je la fis évaporer de nouveau, et je l'étendis, comme la première fois, dans l'eau : il s'y forma encore un dépôt, mais moins abondant que le premier. Je les réunis et je les recueillis sur un filtre. Cette matière, bien égouttée, était d'une couleur brune foncée, et ne paraissait, au premier coup d'œil, être composée que de résine et d'extractif oxygéné ; mais en l'examinant plus attentivement, je distinguai une infinité de petits cristaux brillants, répandus dans toute la masse. Je crus qu'il me serait facile de séparer le sel de la résine et de l'extrait oxygéné, en traitant le tout par l'eau bouillante qui dissolverait le sel et laisserait les deux dernières substances intactes. Je versai en conséquence de l'eau bouillante sur ce précipité ; l'eau se colora, et il se sépara beaucoup de flocons rougeâtres qui nageaient dans son milieu. Je filtrai la dissolution et je la fis évaporer dans l'espérance d'en obtenir le sel dont je la croyais chargée. Mais je fus trompé dans mon attente, et je n'obtins, par évaporation, qu'une petite quantité de matière extracto-résineuse. Je repris alors le filtre sur lequel étaient les flocons que j'avais séparés de la liqueur, et je remarquai qu'ils étaient brillants et satinés. Je m'imaginai d'essayer l'action de l'alcool bouillant sur eux, et j'eus lieu d'être satisfait, en voyant une prompte dissolution qui donna ensuite, en refroidissant, beaucoup de cristaux colorés par la résine. L'alcool, en s'évaporant à l'air libre, en déposa encore un peu, puis après la résine qu'il tenait en dissolution. »

La narcotine, dont la nature était inconnue, fut longtemps désignée sous le nom de *sel de Derosne*. Elle n'est bien caractérisée que depuis les travaux de Robiquet qui, le premier, s'éleva contre l'opinion soutenue par Sertuerner, que le sel de Derosne était du méconate de morphine.

La narcotine a été étudiée par Pelletier, puis par Wöhler, Blyth, Anderson, Matthiessen et Foster.

NARCÉINE. $C^{16}H^{29}AzO^{18}$

La narcéine a été découverte, en 1832, par Pelletier, de la manière suivante :

L'opium est traité par de l'eau froide, et les liqueurs sont évaporées au bain-marie en consistance d'extrait ; cet extrait est ensuite repris par l'eau distillée, la solution est filtrée, puis traitée par l'ammoniaque qui élimine la narcotine et la morphine. On filtre et on évapore la liqueur à la moitié de son volume ; on y ajoute ensuite de l'eau de baryte qui enlève l'acide méconique. « La solution d'extrait d'opium, dit Pelletier, dont j'ai déjà séparé trois principes cristallisables, la narcotine, la morphine et l'acide méconique, a été traitée par le sous-carbonate d'ammoniaque pour séparer la baryte en excès qu'on y avait introduite. En élevant la température de la liqueur, l'excès de sous-carbonate d'ammoniaque s'est volatilisé ; la liqueur a été évaporée à consistance de sirop épais, qu'on a abandonné pendant plusieurs jours dans un lieu frais : elle s'est alors prise en masse pulpeuse sur laquelle on remarquait des cristaux. La masse pulpeuse a été mise à égoutter et ensuite a été fortement exprimée entre des linges. Dans cet état elle a été traitée par de l'alcool à 40 degrés et bouillant qui l'a en partie dissoute ; il est seulement restée une matière noire visqueuse.

« Les liqueurs alcooliques ont été soumises à la distillation, et, par cette opération, réduites à un petit volume ; par le refroidissement, j'ai obtenu une matière cristalline qu'il m'a été très facile de purifier et d'avoir d'une blancheur éclatante en la faisant dissoudre et cristalliser plusieurs fois. Cette substance, que j'ai reconnue pour être entièrement nouvelle, étant assez soluble dans l'eau bouillante, peut se purifier très facilement par dissolution et cristallisation dans l'eau ; on parvient à l'avoir facilement très blanche en la traitant par le charbon animal purifié, c'est à cette matière que j'ai donné le nom de *narcéine*. »

CODÉINE. $C^{36}H^{21}AzO^{6}$

La codéine a été découverte, en 1832, par Robiquet. « J'ai été chargé, dit-il dans ses *Nouvelles observations sur les principaux produits de l'opium*, il y a peu de temps, par la Société de pharmacie, d'examiner un procédé qui a été proposé par M. William Grégory, d'Edimbourg, pour extraire la morphine. Ce procédé consiste à faire dissoudre, comme d'habitude, l'opium dans l'eau, à rapprocher la dissolution en consistance convenable, et à décomposer par une dissolution de muriate de chaux. Il se forme un précipité de méconate de chaux, et la morphine est retenue dans la liqueur à l'état de muriate ; on rapproche pour faire cristalliser le sel, et on réitère les cristallisations pour l'obtenir parfaitement blanc ; puis on décompose le muriate pour isoler la morphine.

« La première fois que je repétai ce procédé, j'en fus peu satisfait et je n'obtins guère que la proportion ordinaire de morphine, tandis que l'auteur l'annonçait devoir être plus élevée d'un bon tiers; présumant que cette différence pouvait dépendre des qualités d'opium employées de part et d'autre, j'écrivis à M. Grégory pour le prier de me céder quelques lives de son opium ; il eut l'obligeance de m'en envoyer un échantillon, et il me fit observer qu'il ne décomposait point son muriate, attendu que ce sel avait été substitué en Ecosse, avec le plus grand avantage, à toutes les autres préparations d'opium : je fis donc un nouvel essai, et je partageai cet échantillon en deux parties égales ; l'une fut traitée par la méthode de Grégory, pour en obtenir le muriate; l'autre fut soumise au traitement habituel, pour en extraire immédiatement la morphine.

« Je reconnus bientôt que l'opium de M. Grégory était supérieur à celui que nous trouvons ordinairement dans le commerce ; mais la quantité de morphine que j'obtins de l'un des deux essais était loin de représenter la proportion de muriate recueillie dans l'autre, bien que ce sel, parfaitement blanc, ne retînt aucune portion d'eau de cristallisation. Je soupçonnai donc que le muriate de Grégory renfermait quelque chose d'étranger ; je le soumis à différents essais qui ne me firent rien découvrir. Je supposai d'abord que ce muriate s'était trisulé avec la chaux; mais la calcination n'y décelait pas la plus légère trace de matière inorganique; une dernière expérience me parut propre à obtenir quelque certitude à cet égard.

« Je pris poids égaux de muriate de Grégory et de muriate fait directement avec la morphine très pure ; je les décomposai l'un et l'autre par l'ammoniaque, en me mettant rigoureusement dans les mêmes circonstances pour les deux cas. J'avais agi sur 5 gr. Le muriate de Grégory me fournit 4 gr.,10 de morphine, et l'autre 4 gr., 55.

« Frappé de cette différence, et n'en pouvant trouver la cause, ayant opéré sur une trop petite quantité, je résolus d'en répéter l'expérience en grand. 100 livres d'opium furent mises en traitement à ma fabrique, et l'opération fut confiée à M. Berthemot, jeune chimiste qui s'est déjà fait connaître avantageusement par plusieurs observations intéressantes qui ont été publiées dans les recueils périodiques; elle fut conduite avec tout le soin possible et eut un plein succès.

« Ce fut à cette époque que MM. Pelletier et Couerbe firent connaître les intéressantes découvertes de la narcéine et de la méconine ; c'était un motif de plus pour éveiller mon attention et rechercher ces nouveaux produits, que je n'avais pas encore eu le bonheur de rencontrer. L'occasion était belle ; le procédé de Grégory étant d'une extrême simplicité, on avait droit de s'attendre à obtenir tous les produits sans altération, et j'avais fondé les plus grandes espérances sur nos prochains résultats.

« Cependant l'opération touchait à son terme, sans que nous eussions aperçu la moindre particularité. Enfin il ne nous restait plus qu'à décomposer le muriate pour rechercher la cause du déchet observé primitivement. Je fis opérer sur un kilog. seulement, et le poids de morphine obtenue fut encore cette fois inférieur à ce que comportait la proportion de muriate employé. Les eaux-mères réunies

aux eaux de lavages furent évaporées, et après concentration convenable, nous obtînmes une masse cristalline, qui, soumise à la presse, présenta les caractères de l'union triple d'une matière organique, de l'acide hydrochlorique et de l'ammoniaque.

« Brûlés sur une lame de platine, ces cristaux ne laissaient aucun résidu ; l'ammoniaque ne formait pas de précipité dans leur solution. Cependant si on broyait ces cristaux avec une dissolution de potasse caustique un peu étendue, il s'en exhalait une forte odeur d'ammoniaque, et on voyait se réunir au fond du vase une petite masse translucide et visqueuse qui semblait être une matière grasse. Je crus enfin avoir rencontré la *méconine*, mais en poursuivant l'examen je reconnus bientôt que c'était un corps tout différent ; en effet, le globule visqueux qui s'était réuni au fond de la capsule perdit peu à peu sa transparence, et tout en devenant opaque il augmenta de volume et acquit une telle consistance, qu'une fois séparé de la liqueur surnageante, et lavé avec une petite quantité d'eau froide, je pus le réduire en poudre ; une portion de cette matière, qui paraissait s'être transformée en une espèce d'hydrate, fut soumise à l'action de l'eau bouillante ; elle fut dissoute en partie et communiqua à l'eau une alcalinité très prononcée ; ce n'était donc point de la méconine, du moins à s'en rapporter à ces simples essais ; mais pour acquérir plus de conviction à cet égard, je cherchai à obtenir ce produit dans son plus grand état de pureté, et mon premier soin fut de soumettre la masse cristalline, dont j'ai déjà fait mention, à une nouvelle cristallisation. J'obtins cette fois de petites houppes soyeuses et mamelonnées parfaitement blanches qui ne contenaient plus d'ammoniaque. L'eau-mère en fut soustraite à l'aide de papier Joseph, et je traitai une certaine quantité de ces cristaux par une solution de potasse caustique. Les mêmes phénomènes déjà indiqués se reproduisirent, et je recueillis tout l'hydrate pulvérulent qui s'était déposé au fond de la capsule ; je le lavai en l'arrosant de temps à autre avec de petites quantités d'eau froide, puis je laissai sécher et je traitai par de l'éther bouillant, que l'expérience m'avait démontré être son meilleur dissolvant. Une partie seulement fut dissoute, l'autre résista. La dissolution qui ramenait au bleu le tournesol rougi fut abandonnée à une évaporation spontanée ; il se forma bientôt sur les parois supérieures du vase, et à une assez grande distance du niveau du liquide, de petites plaques radiées dures et transparentes qui devenaient autant de centres de cristallisation alimentés par des stries ascendantes ; cette altération était fort limitée, et l'évaporation ne semblait plus faire de progrès ; le résidu liquide avait acquis une consistance presque sirupeuse. Pensant que l'eau était probablement nécessaire à la formation des cristaux, j'en ajoutai et je vis immédiatement se précipiter une foule de petites aiguilles très blanches, dont le nombre augmenta à tel point que la masse en fut solidifiée ; j'ajoutai encore un peu d'eau, et je jetai le tout sur un filtre ; ces cristaux une fois séchés ont présenté les caractères suivants :

« Exposés à la chaleur sur une lame de platine, ils brûlent avec flamme et ne laissent aucun résidu. Chauffés dans un tube recourbé, ils n'entrent en fusion qu'à 150° environ ; si on laisse refroidir immédiatement après la fusion, le tout ne présente qu'une masse cristalline ; mais si on continue l'action de la chaleur,

le liquide oléagineux grimpe le long des parois, semble fuir la chaleur, mais ne se volatilise cependant pas ; délayés dans l'eau, ils manifestent une alcalinité très sensible, même à froid :

1000	parties	d'eau	à	15°	en dissolvent	12,6
1000	—	—	à	43°	—	37
1000	—	—	à	100°	—	58,8

« Cette matière à laquelle j'ai donné le nom de *codéine*. est insoluble dans les solutions alcalines ; elle se combine bien avec les acides et forme de véritables sels ».

ALCALOIDES DES SOLANÉES VIREUSES.

La belladone (*atropa belladona*) et la pomme-épineuse (*datura stramonium*) donnent, d'après certains chimistes, un même alcaloïde, l'atropine ou daturine; suivant d'autres, ces alcaloïdes seraient différents.

ATROPINE. $C^{34}H^{23}AzO^6$

L'atropine existe dans toutes les parties de la belladone. Vauquelin a fait quelques recherches analytiques sur cette plante ; plus tard, Brandes, Pauquy, Runge, Tillay, etc., publièrent quelques travaux sur la belladone, sans avoir pu prouver l'existence de l'atropine. En réalité, cet alcaloïde a été isolé en 1833, et presque simultanément, par MM. Geiger et Hess, d'une part, et par M. Mein, pharmacien à Neustadt-Goders, de l'autre, qui l'a obtenu le premier à l'état de pureté.

CAFÉINE OU THÉINE. $C^{16}H^{10}Az^4O^4$

La caféine a été découverte, en 1821, par Robiquet, en cherchant la quinine dans le café, parce que cette plante est de la même famille que le quinquina et qu'on lui avait reconnu des propriétés fébrifuge.

A la même époque, Pelletier et Caventou, ainsi que Runge, obtinrent également la caféine.

En 1827, Oudry retrouva cette substance dans le thé et la prit pour un corps nouveau, auquel il donna le nom de *théine*. En 1838, Jobst et Mulder montrèrent que la théine et la caféine sont un seul et même corps.

La caféine fut analysée pour la première fois, en 1823, par Dumas et Pelletier.

En 1840, Martins trouva la caféine dans le guarana (*Paullinia sorbilis*) ; Stenhouse constata sa présence, en 1843, dans le thé du Paraguay.

NICOTINE. $C^{20}H^{14}Az^2$

Sous le nom de tabac, on désigne les feuilles du *nicotiana tabacum*, plante de la famille des solanées, découverte en 1520 par les Espagnols dans l'une des Antilles, l'île de Tabajo, et introduite en France par Jean Nicot, ambassadeur de François II à la cour de Portugal.

Le tabac contient un alcaloïde, la nicotine, découvert par Vauquelin, en 1809, Après avoir traité le suc de tabac, obtenu par l'expression des feuilles, au moyen de l'acétate de plomb, Vauquelin soumit la liqueur à l'action de l'hydrogène sulfuré. « Nous avons, dit-il, obtenu un liquide bien transparent, de couleur citrine, qui conservait la même odeur et toute l'âcreté du suc entier. Soupçonnant que cette saveur dépendait de la présence d'une huile volatile, nous avons distillé la liqueur, et nous avons obtenu un produit qui avait une légère odeur herbacée et peu de saveur.

« La portion concentrée qui restait dans la cornue, mêlée avec un peu de potasse ou d'ammoniaque, exhalait une odeur vive et tellement pénétrante, qu'en la respirant un peu fortement, elle faisait éternuer et couler les larmes; nous répétâmes cette expérience en employant la potasse sur une quantité plus considérable de matière, et nous distillâmes après avoir étendu d'un peu d'eau. Le nouveau produit que nous obtinmes dans cette deuxième opération, avait la même odeur que la fumée de tabac, était extrêmement âcre, et produisait une sensation semblable à celle qu'on éprouve lorsque la poudre de tabac, respirée trop fortement, tombe dans la gorge.

« Comme ce produit était alcalin, nous avons soupçonné que ce principe, quel qu'il fût, ne se volatilisait qu'à la faveur de l'ammoniaque provenant de la décomposition d'un sel ammoniacal contenu dans le tabac, puisque quand la liqueur était avec excès d'acide, nous n'obtenions pas le même résultat. Cependant dans une opération semblable, faite à la vérité sur un tabac sec, nous avons obtenu un produit dont l'odeur et la saveur étaient pour le moins aussi prononcées, quoique la liqueur d'où il provenait contînt un acide libre. Au reste, par la distillation, nous ne sommes jamais parvenu à isoler parfaitemen cette substance âcre, et même la plus grande partie restait dans la cornue : il paraît d'après cela que l'acide malique diminue la volatilité de ce principe âcre.

« Pour tâcher d'obtenir séparément ce principe, nous avons évaporé à une très douce chaleur la liqueur qui le contenait, et nous l'avons traité par l'alcool à 40 degrés qui, en effet, l'a séparé des autres matières : en faisant ensuite évaporer l'alcool, nous avons remarqué à la surface du liquide, quelques traces d'huile brune, et la portion qui passait à la distillation, acquérait d'autant plus d'âcreté, que l'opération arrivait plus près de sa fin. Cette huile presque solide répandait, lorsqu'on la mettait sur un charbon allumé, une fumée épaisse et une si forte odeur de tabac, qu'elle en était insupportable. »

La nicotine a été préparée à l'état de pureté par Posselt et Reimann, qui cons-

tatèrent ses propriétés alcalines ; elle a été plus tard l'objet des étude de MM. Boutron, Ortigosa, Henry, Barral et Melsens.

CONICINE $C^{16}H^{15}Az$

La conicine existe dans toutes les parties du *conium maculatum* (ciguë) et dans les semences de l'*æthusa cynapium*. Elle a été découverte, en 1827, par Giesecke dans la grande ciguë. et étudiée par Geiger. « Avant eux, disent Boutron-Charlard et Henry, MM. Peschier et Brandes avaient cru devoir attribuer les vertus énergiques de la ciguë à la présence d'un alcaloïde, mais les matières qu'ils ont désignées comme jouissant de cette propriété, nous ont paru d'une nature complexe et ne ressemblant en rien à celle que MM. Giesecke et Geiger nous ont fait connaître depuis. Le procédé suivi par ces chimistes, et notamment celui que M. Geiger a indiqué pour obtenir la *conéine*, nom que M. Berzélius a changé en celui de *conicine* que nous adoptons d'une manière définitive, consiste à distiller la plante fraîche avec de la potasse caustique et de l'eau aussi longtemps que le produit de la distillation a de l'odeur. On neutralise ce produit avec de l'acide sulfurique, on évapore les liqueurs en consistance sirupeuse, et on ajoute de l'alcool anhydre tant que celui-ci en précipite du sulfate d'ammoniaque. On sépare par le filtre le sel précipité, on distille pour retirer l'alcool, on mêle le résidu avec de la potasse caustique très concentrée et on distille de nouveau. La conicine passe mêlée à une certaine quantité d'eau, mais elle surnage sous forme d'une huile jaunâtre, très inflammable, d'une odeur forte et désagréable qui rappelle celle des souris et du tabac, d'une saveur âcre, caustique et amère. La conicine ramène fortement au bleu le papier de tournesol rougi, sature les acides et produit, comme l'ammoniaque, une fumée ou vapeur blanche à l'approche d'un tube imprégné d'acide hydrochlorique. Elle est très vénéneuse. »

ÉMÉTINE $C^{30}H^{40}Az^2O^{10}$

L'émétine est le principe émétique des divers *Ipecacuanha*. Elle a été découverte, en 1817, par Pelletier et Magendie : « Ces chimistes, dit Robiquet, se sont d'abord occupés de la partie corticale de l'ipécacuanha brun, et l'ont traitée par l'éther sulfurique à diverses reprises ; ils ont même eu recours à une légère chaleur, afin d'enlever toutes les portions solubles dans ce véhicule. A l'éther, ils ont fait succéder l'alcool très rectifié, et l'ont renouvelé jusqu'à ce qu'il fût sans action, même à l'aide de l'ébullition. La poudre d'ipécacuanha, ainsi traitée et épuisée par ces réactifs, a été séchée de nouveau et soumise à l'action successive de l'eau froide et de l'eau bouillante. Enfin ils ont regardé comme une substance inerte et ligneuse ce qui avait résisté à toutes ces épreuves. Chacun des produits obtenus dans les diverses opérations a été l'objet d'un examen particulier.

« Les teintures éthérées étaient d'un beau jaune doré ; on les a distillées ; les premiers produits obtenus étaient inodores ; les derniers avaient sensiblement

l'odeur de l'ipécacuanha. Le résidu de l'évaporation a fourni une matière grasse, d'une couleur jaune brunâtre lorsqu'elle est en masse, mais en se dissolvant dans l'alcool ou l'éther, elle communiqua à ces liqueurs une couleur jaune dorée. Elle n'a presque pas de saveur; mais son odeur est très forte, et se rapproche de celle de l'huile essentielle de raifort. Elle devient insupportable quand on l'exhalte par la chaleur. Affaiblie par la division dans un véhicule, elle est analogue à celle de l'ipécacuanha : c'est donc à cette matière que l'on doit rapporter l'odeur de cette racine. La matière grasse est plus pesante que l'alcool, et sa pesanteur diffère peu de celle de l'eau. Lorsqu'on la chauffe elle fond aussitôt. L'action de la chaleur en sépare une huile extrêmement fugace, d'une odeur très pénétrante ; mais la plus grande partie de la matière s'altère avant de se volatiliser, et fournit les produits de la décomposition des substances végétales très hydrogénées exposées à l'action de la chaleur. L'huile qu'on obtient n'a plus alors les propriétés et l'odeur de celle dont nous avons parlé; elle est entièrement empyreumatique. Si d'un autre côté on distille de l'eau avec de la matière grasse, l'eau acquiert fortement l'odeur de l'ipécacuanha. Des iris formés par un excès d'huile volatile paraissent à sa surface.

« On voit donc qu'on doit admettre dans l'ipécacuanha deux sortes d'huile : une volatile, très fugace, qui est le principe de l'odeur; l'autre fine, grasse, peu ou point odorante par elle-même, insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'éther et dans l'alcool.

« Les teintures alcooliques avaient laissé déposer par leur refroidissement quelques flocons légers, qui, réunis sur le filtre, ont été reconnus pour de la cire. Ces teintures étaient d'un jaune brun ; évaporées en vaisseaux clos et à la chaleur du bain marie, elles ont fourni un résidu consistant et d'un rouge safrané ; ce résidu a été repris par de l'eau froide, et s'est dissous pour la plus grande partie ; un peu de cire a encore été séparée par ce moyen. Cette nouvelle solution aqueuse a été également évaporée ; le produit était très déliquescent, légèrement acide, d'une saveur amère et un peu âcre, et n'avait d'ailleurs aucune odeur. On a tenté, au moyen du carbonate de baryte, d'en isoler l'acide : on est bien parvenu à l'enlever de la solution ; mais la trop petite proportion a empêché qu'on ne le séparât de la masse totale du carbonate de baryte employé. Les auteurs pensent que c'est de l'acide gallique, parce que la liqueur acide avait la propriété de faire virer en vert la solution d'acétate de fer. Cette même solution, après avoir été traitée par le carbonate de baryte, a été précipitée par une proportion convenable d'acétate de plomb, qui l'a presque complètement décolorée. Le sous-acétate la décolore tout à fait. Le précipité grisâtre qu'on obtient ainsi, ayant été bien lavé, a été délayé dans de l'eau distillée, et exposé à un courant d'hydrogène sulfuré pour en séparer le plomb. Après cette série d'opérations, la matière restée en dissolution a été reconnue pour être essentiellement vomitive et comme possédant seule la principale propriété de l'ipécacuanha. » Cette matière est l'émétine.

VÉRATRINE $C^{44}H^{49}AzO^{18}$ (?)

La vératrine a été découverte presque simultanément par Meissner dans les semences de cévadille (1818), et par Pelletier et Caventou dans les semences de cévadille, dans la racine de l'ellébore blanc (*veratrum album*) et dans celle du colchique commun (*colchicum autumnale*) (1819).

Meissner épuisait les semences de cévadille par l'alcool, évaporait, épuisait l'extrait par l'eau, précipitait la vératrine par le carbonate de soude et la lavait à l'eau.

Pelletier et Caventou, après avoir débarrassé les mêmes semences des matières grasses à l'aide de l'éther tiède, les épuisaient par l'alcool bouillant. Il se déposait par le refroidissement une matière cireuse qu'ils séparaient et évaporaient l'alcool ; l'extrait était dissous dans l'eau, la solution, partiellement évaporée et séparée du dépôt formé, était traitée par l'acétate de plomb et filtrée ; ils se débarrassaient de l'excès de plomb par l'hydrogène sulfuré et faisaient bouillir la liqueur filtrée avec de la magnésie. Ils lavaient le précipité à l'eau, puis le traitaient par l'alcool chaud ; celui-ci se chargeait de vératrine qu'ils isolaient par l'évaporation ou la précipitation par l'eau.

MÉNISPERMINE

La ménispermine a été retirée de la coque du Levant par Pelletier et Couerbe, en 1833. Ils l'obtinrent en épuisant les enveloppes de l'amande du *menispermum cocculus* par l'alcool, distillant ensuite l'alcool, reprenant l'extrait par l'eau bouillante et filtrant ; par le refroidissement de la liqueur, la picrotoxine se précipitait. Ils reprenaient la partie insoluble dans l'eau bouillante par de l'eau acidulée, et précipitaient la solution par un alcali. Le précipité obtenu était repris d'abord par un peu d'alcool qui enlevait une matière jaune, puis par l'éther qui laissait déposer la ménispermine à l'état cristallin.

CHAPITRE X

LES FERMENTATIONS

« Les phénomènes de fermentation sont aussi anciens que le monde, dit M. Duclaux dans sa *Chimie biologique* (*Encyclopédie chimique*, tome IX) et ont dû être observés par les premiers hommes qui ont eu entre les mains le jus exprimé de certains fruits, par exemple celui du raisin. L'espèce de bouillonement qui s'y produit spontanément, le soulèvement que subit la masse entière, la production continue de petites bulles gazeuses qui viennent crever à la surface, leur ont rappelé l'état d'un liquide placé sur le feu. Il est curieux de voir cette analogie entre l'ébullition et la fermentation alcoolique se traduire dans les langues les plus anciennes. Le nom hébreux du vin (*yine*) vient d'un verbe qui signifie faire effervescence, se soulever, bouillir, et il doit avoir des racines profondes dans les âges, car il a donné le nom du vin à presque tous les peuples de l'Occident. De son côté, le mot fermentation plus récent, vient de *fervere*, bouillir. Le nom allemand de la levûre, *hefe* vient de *heben*, s'élever, et les mots gallo-latins, de *levure* et de *leaven*, expriment les mêmes relations.

« Le changement de goût qui se produit dans le liquide fermenté n'a pas dû paraître moins surprenant que la fermentation elle-même, et les noms de Noé, d'Osiris, de Bacchus, témoignent de la reconnaissance des populations pour ceux qui leur ont donné les boissons alcooliques. La fabrication de la bière, sans doute postérieure à celle du vin, parce qu'elle exige davantage l'intervention de l'homme, était cependant connue de la plus haute antiquité, chez les Egyptiens, les Espagnols et les Gaulois.

« Quant au pain, il a fallu sans doute encore plus longtemps pour apprendre comment on pouvait l'obtenir avec le grain de blé, si difficile à digérer à l'état brut. La mouture, la cuisson, ont dû constituer des découvertes successives, et il semble que la mise en levain n'ait été connue qu'après. Abraham sert du pain sans levain aux deux anges qui lui apparurent dans la vallée de Mambré, et ce n'est guère que du temps de Moïse qu'on voit apparaître le pain fermenté, qui a été et devait être, dès l'origine, considéré comme impur.

« Pendant de longs siècles, on en est resté à ces notions simples. La pratique

se perfectionnait peu à peu ; on apprenait à conserver le vin en y mélangeant de la résine ou des essences ; on le couvrait d'huile à sa surface pour en empêcher l'acétification. Caton connaissait et pratiquait le soufrage des tonneaux. On améliorait en même temps la fabrication du pain. Celui qu'on mangeait dans la Gaule jouissait, par exemple, de la réputation d'être léger et facile à digérer, parce qu'on le faisait lever au moyen de levûre de bière, au lieu de levain ou de farine aigrie. Mais l'étude des phénomènes théoriques de la fermentation a sommeillé jusqu'à la fin du XVIe siècle.

« Elle a résisté, en effet, au réveil des études chimiques produit au XIe siècle sous l'influence des écrivains arabes, qui, ayant conservé le dépôt des traditions scientifiques des Grecs, le rendirent à l'Occident lorsqu'il s'y fut rétabli un peu de calme. L'alchimie, naissante alors, avait emprunté à l'art sacré du premier millénaire ses mots et ses problèmes, et se proposait un but trop élevé pour s'occuper de phénomènes vulgaires comme la fabrication du pain ou du vin. C'était de l'ingratitude, car l'alchimie toute entière procédait de l'idée de fermentation, surtout de la fermentation panaire. Une masse de pâte qui, cuite immédiatement, n'aurait donné qu'un pain azyme, difficile à digérer, pouvait, mélangée à du levain, s'échauffer, se boursoufler et fournir alors à la cuisson un pain léger et agréable. Or, ce levain était lui-même une portion de pâte levée, fermentée, qui disséminée dans le reste de la farine, lui communiquait ses propriétés. On comprend alors pourquoi dans les écrits de Geber, d'Avicenne et de leurs successeurs, la pierre philosophale était assimilée à un ferment. Pourquoi ? « Parce que le ferment ou levain est ce qui ramène à sa nature, et couleur, et « saveur, les choses à quoi on le mêle. Si on met comme levain un mauvais « corps dans un bon, le bon ne deviendra pas mauvais ; si on met un corps bon « dans un mauvais, le mauvais deviendra bon. » C'était ce que devait faire la poudre de transmutation, qui ajoutée à un métal vil, devait le transformer en un métal noble, et de là cette assimilation qui nous paraît aujourd'hui si singulière.

« Jusqu'au XIIIe siècle, on ne trouve rien de nouveau sur ces questions. Elles se posent pourtant peu à peu et on essaie une classification des phénomènes, ce qui est le premier pas dans une étude. Pendant que certains alchimistes confondent ensemble la digestion, la putréfaction et la fermentation, d'autres, comme Libavius, les distinguent. Mais tout cela se fait sans raisons solides.

« Ce n'est pas qu'il soit difficile de trouver, dans les écrits publiés à cette époque, des phrases où l'on peut voir, avec un peu de bonne volonté, comme l'aurore et quelquefois l'énoncé de découvertes récentes. Mais il ne faut jamais oublier, en lisant ces vieux auteurs, le monde où ils vivaient, et les conditions dans lesquelles ils écrivaient. Le moyen-âge a échappé à la loi générale qui veut que chez les peuples qui s'ouvrent à l'intelligence, l'imagination et la poésie précèdent le raisonnement et la philosophie. Les circonstances ont fait qu'il n'a eu, pour se façonner l'esprit, que les creuses spéculations de la théologie scolastique qu'il avait empruntée aux Grecs d'Orient, ou la métaphysique d'Aristote, que les arabes d'Espagne et d'Afrique lui avait transmise après avoir renchéri sur ces subtilités. Même dans les sciences qu'ils avaient cultivées avec le plus

d'ardeur et de succès, la géométrie, l'astronomie, et surtout la médecine, les Arabes avaient introduit cet esprit de spéculation raffinée, ce goût de la dialectique et de la controverse qui les distingue encore. Or, ils ont été directement, par leurs écoles d'Espagne ou par leurs écrits, les éducateurs de tous les hommes marquants des XIIe, XIIIe et XIVe siècles, et, par eux, ceux du moyen-âge tout entier. Aussi ne faut-il pas s'étonner de la place que tient la dissertation dans tous les livres de science écrits à cette époque. Elle est le vêtement naturel du fait. Pour Raymond Lulle, l'eau-de-vie n'est pas l'eau-de-vie, c'est la quintessence du vin, une espèce d'un genre qui en comptait plusieurs, et parmi elles des propriétés divines. De là naturellement des spéculations et des discussions sans objet et sans fin, dans lesquelles il serait bien étonnant que ne soient pas entrées de temps en temps des parcelles de vérité. En disputant le vrai avec du faux, le faux avec du vrai, il est impossible de ne pas dire quelquefois juste; mais qu'importe, si on ne sait pas où est l'erreur et où est la vérité.

« En resumé, à raison du mode général d'éducation des esprits au moyen âge, le mot a souvent chez eux précédé l'idée, et l'idée a presque toujours, dans les sciences, précédé le fait. Le mot n'a aucune valeur par lui-même; une idée tant qu'elle reste une vue de l'esprit, est toujours en balance avec une idée contraire; seul, le fait est probant et entraîne la conviction. Or, des faits, les alchimistes n'en ont guère trouvés sur la question de la fermentation. Les définitions qu'ils en donnent ne sont que des paraphrases obscures et prétentieuses des phénomènes que l'on peut observer dans la fabrication du vin ou dans celle du pain. Ils font allusion tantôt au dégagement du gaz (*exaltatio*), tantôt à ce que le pain fermenté peut à son tour servir de levain (*immutatio*), et comme ils ne savent rien ni sur la nature de la substance qui fermente, ni sur celle des produits (sauf pour l'alcool, connu depuis longtemps), il leur est difficile de sortir des généralités sans portée.

« C'est à Paracelse (1493-1541) qu'il faut rapporter l'honneur d'avoir provoqué des études sérieuses, en montrant la vanité du peu que l'on savait. Bien qu'il ait apporté par lui-même peu de faits nouveaux, ses allures militantes, son grand esprit, son dédain pour les connaissances de tradition et les spéculations philosophiques introduites dans la science, devaient exercer une action puissante sur ses contemporains. A l'attrait des études en elles-mêmes, il ajoutait l'appât d'un intérêt immédiat. Pour lui, l'homme est un composé chimique; les maladies ont pour cause une altération quelconque de ce composé; les fièvres putrides, par exemple, sont dues à des substances excrémentielles qui, au lieu d'être rejetées, sont retenues dans l'économie. De là l'utilité de rechercher les médicaments chimiques qui peuvent combattre efficacement la maladie.

« Aussi le XVIIe siècle ouvre-t-il l'ère des découvertes.

« Van Helmont distingue, pour la première fois, l'acide carbonique des autres gaz, et voyant qu'il s'en dégage dans la fermentation des vins, que c'est lui qui les rend pétillants et mousseux, qu'il s'en dégage aussi dans la digestion, la putréfaction, l'action des acides sur les carbonates, il est conduit à assimiler tous ces phénomènes. Dans son enthousiasme de chercheur heureux, il pousse même son idée jusqu'à l'exagération, en prétendant que toute modification dans l'organisme, y compris la génération, provient d'un ferment.

« Cette idée de corrélation entre la fermentation et les phénomènes normaux et pathologiques de l'être vivant a plus ou moins préoccupés tous ceux qui ont écrit sur ces matières. On la retrouve, sous une forme nette, chez un contemporain de Van Helmont, expérimentateur habile comme lui, mais plus original et plus fécond, R. Boyle, qui, dans un *Essai sur la partie pathologique de la physique*, écrit la phrase remarquable qui suit : « Je dis de nouveau que je ne prétends « pas que la chimie vulgaire peut permettre à un médecin d'expliquer tout ou « partie des phénomènes pathologiques, mais que la vraie chimie peut lui ser- « vir à comprendre quelques-uns d'entre-ceux que l'on ne peut guère expliquer « sérieusement sans elle, et j'ajoute que celui qui comprendra entièrement la « nature des ferments et des fermentations sera probablement, bien plus que « celui qui l'ignore, en mesure de rendre compte d'une manière satisfaisante de « divers phénomènes présentés par plusieurs maladies (les fièvres aussi bien « que les autres), phénomènes qui ne seront probablement jamais bien compris « sans une connaissance intime de la doctrine de fermentation. »

« Nous savons combien l'avenir a justifié la prédiction de Robert Boyle. Passons rapidement sur Kunckel (1630-1702), qui prétend que les maux d'estomac ont pour cause des impuretés qui fermentent, en s'appuyant sur ce que les acides et les plantes amères qui arrêtent la fermentation servent aussi à guérir les maladies de l'estomac ; et arrivons au savant qui a le mieux résumé les connaissances et les idées de son époque sur les fermentations. Bécher (1628-1685) avait étudié ce sujet plus qu'aucun de ses contemporains. « J'ai passé, dit-il, « quelques années dans la pratique des fermentations, de façon à bien tout voir « et ce n'est pas d'après Angelo Sala et d'autres compilateurs que j'écris. »

« De fait, il a sur l'ensemble et les détails du phénomène des idées assez justes et bien développées. Pour lui : « la fermentation est un acte dans lequel le mixte « tout entier ou quelques-unes de ses parties semblables se raréfient, et en s'u- « nissant donnent un nouveau mixte capable de servir à d'autres usages. Les « végétaux ne se putréfient qu'après avoir fermenté ; mais chez les animaux, il « peut y avoir des fermentations sans putréfaction, par exemple, dans le sang. « On distingue deux espèces de fermentations : la fermentation propre et l'acé- « tification. La première est particulière aux moûts sucrés. Les décoctions de « certaines plantes, comme l'orge germé, peuvent aussi l'éprouver, mais après « avoir subi une opération qui y développe le principe sucré. Elle a pour cause « catharctique le ferment. Trop d'alcool l'arrête en précipitant le ferment ou « bien les parties les plus lourdes fermentiflantes. Elle est aussi empêchée « par la chaleur, et du moût évaporé, puis étendu d'eau de façon à être « ramené à son état primitif, fermente beaucoup plus mal que le moût normal. « Enfin, la raréfaction subie par les constituants du mixte provient de la cha- « leur interne du ferment, car on voit toutes les petites bulles gazeuses qui se « dégagent provenir de celui-ci. »

« Cette dernière remarque, interprétée avec nos idées actuelles, peut revêtir un sens très profond, mais à la condition d'y ajouter ce que Becher n'y a jamais mis, car il veut dire simplement que les bulles de gaz proviennent du ferment, comme les bulles de vapeur, dans un liquide en ébullition, proviennent du point

le plus chauffé du vase. Cependant l'observation n'en est pas moins juste et fait reconnaître un homme qui a regardé de près les fermentations. Pourquoi Stahl, son élève, qui l'admirait tant, qui a donné une édition de ses œuvres, ne l'a-t-il pas imité ? Sa haute intelligence et son esprit fécond et généraliteur eussent fait rapidement avancer la science sur ce point important, s'il eût consentit à l'étudier.

« Malheureusement Stahl était un théoricien. Il avait découvert un fait important, c'est que le charbon, corps combustible, pouvait, lorsqu'on le chauffait avec une terre (oxyde métallique), transmettre à cette terre la propriété de brûler, tout en la perdant lui-même, et sur ce fait très général il avait bâti une théorie plus générale encore, et qui a longtemps eu cours, mais si peu solide qu'il a suffi, pour la renverser, d'une expérience bien faite, celle de Lavoisier. Moins solide encore était sa théorie de la fermentation, où il introduisit, en les appuyant de sa grande autorité, des idées professées avant lui par Willis. Pour Stahl : « tout corps amené à l'état de putréfaction transmet très facilement cet « état à un autre corps exempt encore de corruption. C'est ainsi qu'un pareil « corps, entraîné déjà dans un mouvement intérieur, peut entraîner avec la plus « grande facilité, dans un semblable mouvement intérieur, un autre corps encore « en repos, mais disposé par nature à un pareil mouvement. » Il y a deux périodes dans la fermentation. Dans la première, les différentes molécules de la matière fermentescible s'agitent doucement, et les parties plus ou moins atténuées s'unissent ensemble. Dans la seconde, les parties se séparent du mixte en vertu du mouvement qui les anime, et les parties analogues se réunissent à l'exclusion des autres.

« Le ferment n'intervient que pour communiquer son mouvement aux parties analogues de la liqueur fermentescible. Son action est donc, dirions-nous aujourd'hui, purement dynamique. Hâtons-nous de nous rappeler pourtant qu'il ne faut pas interpréter les théories anciennes avec nos idées modernes. L'idée de Stahl tire son origine profonde de deux sortes de faits, de la fabrication du pain et de celle du vin, la première correspondant à la période initiale de la fermentation, pendant laquelle l'agitation est faible, et où les parties analogues au ferment deviennent ferment à leur tour ; la seconde, caractérisée au contraire par le mouvement violent d'ébullition que communique au liquide le gaz, l'*esprit* qui s'en dégage. Généralisez ces deux phénomènes et vous avez la définition de Stahl, et aussi celle de ses prédécesseurs. Si elle a fini par prendre chez Stahl une forme plus précise, c'est que les théories atomiques de Descartes avaient pénétré en chimie, et que, antérieurement à Stahl, cette science était déjà encombrée d'explications où les atomes pointus de certains corps et les parties pliantes de certains autres jouaient constamment un rôle. Pour en prendre un exemple, dans le sujet qui nous occupe, voici ce qu'écrivait Léfèvre dans son *Traité de chimie*, trente ans avant Stahl (1669) : « La fermentation est un « mouvement de l'acide et de l'urineux ou alcali, qui combattent ensemble et « donnent du mouvement aux particules qui composent le mixte. » Quinze ans après Lefèvre, Lemery donnait à son tour la définition suivante : « La fermenta- « tion est une ébullition causée par des esprits qui, cherchant issue pour sortir

« de quelque corps, et rencontrant des parties terrestres et grossières qui s'op-
« posent à leur passage, font gonfler et raréfier la matière jusqu'à ce qu'ils soient
« détachés. Or, dans ce détachement, les esprits divisent, substilisent et séparent
« les principes, de sorte qu'ils rendent la matière d'une autre nature qu'elle était
« auparavant. »

« Il nous est impossible de voir dans la théorie de Stahl autre chose que ce qui se trouvait renfermé dans les définitions de Lefèvre et de Lemery, et probablement des autres chimistes. On a dit que cette théorie était philosophique et séduisante : nous ne discuterons pas la question de savoir si elle mérite ces deux qualifications. Le propre d'une théorie n'est pas d'être philosophique ou séduisante, elle n'a pas même besoin d'être vraie au sens absolue du mot, il lui suffit d'être féconde. Or, la théorie de Stahl ne l'a pas été.

« Le progrès dans la question est venu du dehors et a eu pour origine des faits nouveaux observés dans l'étude des gaz par des savants contemporains de Stahl. Moitrel d'Élement (1719) apprend à rendre les gaz visibles en les faisant passer au travers de l'eau ; Hales (1677-1761) enseigne à les manipuler en les faisant circuler au travers de tubes en verre ou en métal ; Black enfin (1728-1799) les étudie dans leur nature, et les distingue les uns des autres. Il isole, en particulier, l'acide carbonique, en reconnaît les propriétés, et découvre, ce que n'avait pu faire Van Helmont, qu'il est l'unique produit de la fermentation alcoolique, de la combustion du charbon, de l'action des acides sur les alcalis carbonatés. De là, chez lui, l'idée tant de fois émise de rapprocher ces divers phénomènes. Un contemporain de Black, Macbride, fait un pas de plus, et remarquant que la combustion du carbone, la dissolution des terres calcaires par les acides, ont pour caractère commun de détruire la cohésion des solides, et de donner un dégagement d'acide carbonique, il est conduit à attribuer à la présence de ce gaz la cohésion des animaux et des végétaux. La putréfaction les désagrège en les privant d'*air fixe*, et Macbride base sur cette remarque inexacte toute une série de considérations, très goûtées en leur temps, sur les fièvres putrides et infectieuses. »

Tel était l'état de la question, lorsque Lavoisier chercha à découvrir les mystères de la fermentation, et comme pour toutes les questions auxquelles il a touché, il jeta un trait de lumière dans les ténèbres. Appliquant à l'étude de la fermentation l'idée féconde qui lui avait servi à renouveler la face de la chimie, c'est-à-dire n'opérant que balance en main, par poids et par mesures, il s'efforça d'établir le lien ou la relation qui existe entre la matière fermentée, le sucre, et les produits de la fermentation, l'alcool et l'acide carbonique.

« J'ai déja fait observer, dit Lavoisier dans son *Mémoire sur la fermentation spiritueuse*, que la manière de raisonner était la même pour toutes les sciences; que les chimistes comme les géomètres ne pouvaient procéder que du connu à l'inconnu, par une véritable analyse mathématique et que tous les raisonnements en matière de sciences contenaient implicitement de véritables équations.

« Citons-en un exemple. Je suppose que j'aie à analyser un sel dont je ne connais ni l'acide ni la base. J'introduis un poids connu de ce sel dans une cornue ; je verse dessus de l'acide vitriolique et je distille ; j'obtiens de l'acide ni-

treux (acide nitrique) dans le récipient, et je trouve dans la cornue du tartre vitriolé (sulfate de potasse) ; j'en conclus que le sel qu'on m'avait donné à examiner était du nitre.

« Mais quel est le mécanisme du raisonnement qui m'a conduit à cette conséquence ? Un instant de réflexion le fera bientôt connaître. Il est clair d'abord que, si j'ai voulu faire le calcul exact des quantités, j'ai été obligé de supposer que le poids des matières employées était le même avant et après l'opération, et qu'il ne s'était opéré qu'un changement de modification. J'ai donc fait mentalement une équation dans laquelle les matières existantes avant l'opération formaient le premier membre, et celles obtenues après l'opération formaient le second, et c'est réellement par la résolution de cette équation que je suis parvenu au résultat. Ainsi dans les circonstances que je viens de citer l'acide du sel que je me proposais d'examiner était une inconnue, et je pouvais l'appeler x. Sa base m'était également inconnue, et je pouvais l'appeler y ; et puisque la quantité de matière a dû être la même avant et après l'opération, j'ai pu dire $x + y$ + acide vitriolique = acide nitreux + tartre vitriolé = acide nitreux + acide vitriolique + alcali fixe, d'où je conclus que x = acide nitreux, y = alcali fixe, et que le sel en question est du nitre.

« Ce raisonnement dont le fil est si facile à saisir dans une opération simple, telle que celle que je viens de citer, est le même dans les opérations les plus compliquées de la chimie, et je vais en faire l'application à la fermentation spiritueuse, une des opérations de la nature et de l'art qui ait été jusqu'ici la moins connue.

« Tout le monde sait que dans la fermentation spiritueuse un corps doux et sucré, étendu d'une certaine quantité d'eau, se change en une liqueur vineuse et spiritueuse, en un esprit inflammable qu'on a nommé *esprit-de-vin* ou *alcool*, et que cet esprit-de-vin peut être changé en une liqueur encore plus inflammable et plus volatile, l'éther.

« On s'attend bien que, pour étudier les phénomènes de la fermentation spiritueuse, je n'ai pas été chercher ces sucres de fruits très composés, dans lesquels le corps sucré est combiné avec beaucoup d'autres principes qu'il est difficile d'en distinguer. J'ai employé le sucre lui-même et le plus pur, je l'ai dissous dans l'eau et j'ai donné le premier mouvement de fermentation par l'addition d'un peu de levûre.

« La proportion d'eau et de sucre nécessaire dans cette opération est jusqu'à un certain point arbitraire. Il y a cependant des limites au-delà desquelles la fermentation ne peut plus avoir lieu. La proportion qui m'a le mieux réussi a été de quatre parties d'eau contre une de sucre ; quant à la levûre il suffit d'en employer un cent-vingtième du poids du sucre, et peut-être même une quantité moindre encore serait-elle suffisante.

« Lorsque le mélange d'eau, de sucre et de levûre a été fait à peu près dans ces proportions, et que la liqueur est exposée à une chaleur d'environ 15 degrés du thermomètre de Réaumur, la fermentation s'excite bientôt et devient sensible par les bulles qui se dégagent et qui viennent crever à la surface ; en même temps la liqueur se trouble, elle se couvre d'une mousse qui n'est autre chose

que de la levûre très divisée, et la fermentation, ainsi que le dégagement de l'air ou du gaz, devient de plus en plus rapide. Si l'on reçoit dans des appareils convenables le gaz qui se dégage, on reconnaît que c'est de l'*air fixe* ou acide carbonique parfaitement pur. La fermentation complètement achevée, la quantité totale de cet acide se trouve être environ de moitié du poids du sucre qu'on a employé : ainsi une livre de sucre produit 8 onces de gaz acide carbonique, c'est-à-dire près de 5000 pouces cubes, ou plus de 100 pintes, mesure de Paris. La liqueur vineuse qui s'est formée, analysée avec soin, n'est plus composée que d'eau, d'esprit-de-vin et d'un peu d'acide végétal dans un état fort approchant du vinaigre. Pour plus de simplicité je négligerai ici cette petite portion d'acide, qui peut être regardée comme une quantité infiniment petite relativement au surplus des matériaux qu'on obtient, et je ne considérerai la liqueur fermentée que comme un mélange d'eau et d'esprit-de-vin. Je reviendrai d'ailleurs, dans la suite, à l'examen de cette petite portion de vinaigre ou acide végétal ; je ferai voir que sa formation est une suite nécessaire de l'opération, et qu'elle provient d'un reste d'oxygène qui n'a pas pu entrer dans les autres combinaisons qui se sont formées. Quand la fermentation est à son terme, on retrouve à peine quelques vestiges de sucre dans la liqueur fermentée, et la quantité d'esprit-de-vin pur et parfaitement rectifié qu'on en peut tirer est, relativement au poids du sucre, dans le rapport de 24 à 41.

« Dans une expérience de ce genre qui m'a le mieux réussi, j'avais employé :

	Livres.	Onces.	Gros.	Grains.
Eau distillée	10	8	»	»
Sucre très-pur	2	8	»	»
Levûre de bière sèche	»	»	3	»
Total.	13	»	3	»

« J'ai obtenu après la fermentation complète et après en avoir recueilli séparément les matériaux :

	Livres.	Onces.	Gros	Grains.
Eau contenant une petite portion d'acide végétal ou vinaigre	10	4	1	»
Esprit de vin pur et dépouillé d'eau autant qu'il le peut être	1	7	5	»
Acide carbonique ou air fixe	1	4	2	»
Levûre sèche	»	»	3	»
Total	13	»	3	»

« Il est clair que la levûre étant ressortie comme elle est entrée, je puis n'en tenir aucun compte ; je puis également retrancher dans cette espèce d'équation les quantités d'eau qui sont égales de part et d'autre, c'est à-dire qui se sont trouvées les mêmes avant et après l'opération, et je puis par conséquent conclure que 3 onces 7 gros d'eau, plus 2 livres 8 onces de sucre, égalent 1 livre 7 onces 5 gros 18 grains d'esprit-de-vin, plus 1 livre d'acide carbonique (1).

(1) En admettant avec Lavoisier que le sucre se partage en deux groupes particuliers, dont l'un reçoit un supplément d'oxygène pris à l'eau pour former de l'acide carbonique (car

« Maintenant, dans cette équation, il n'y a que le sucre dont les parties constituantes me soient inconnues. Je connais celles de l'eau, et j'ai fait voir dans de précédents mémoires que cette substance, regardée comme élémentaire, était formée de la réunion de 85 parties de base d'air vital ou oxygène, et de 15 parties de base d'air inflammable ou hydrogène. Je connais également l'esprit-de-vin, et je sais, d'après des expériences que j'ai publiées, qu'il est composé d'eau, de base d'air inflammable ou d'hydrogène et de carbone. Enfin je connais les parties constituantes de l'acide carbonique, et j'ai fait voir que 100 parties de cet acide sont composées de 72 de base d'air vital ou d'oxygène et de 28 de carbone. Rien n'était donc plus facile que de substituer toutes ces valeurs dans l'équation précédente et d'en déduire par le calcul celles des parties constituantes du sucre, les seules qui me fussent inconnues. Je supprime le détail de ce calcul, qui est extrêmement simple et que chacun peut répéter. Il me suffira de dire qu'en dernier résultat, j'ai eu pour les parties constituantes de 2 livres 8 onces de sucres :

	Livres.	Onces.	Gros.	Grains.
Hydrogène	»	3	4	49
Oxygène	1	8	»	54
Carbone	»	12	2	41
Total	2	8	»	»

En résumé, pour Lavoisier : « Les effets de la fermentation vineuse se réduisent donc à séparer en deux portions le sucre qui est un oxyde ; à oxygéner l'un aux dépens de l'autre pour en former de l'acide carbonique ; à désoxygéner l'autre en faveur de la première pour en former une substance combustible qui

Lavoisier, lors de la rédaction de ce Mémoire, croyait qu'une certaine quantité d'eau se décomposait pendant la fermentation, idée sur laquelle il revint ensuite (voir *Composition du sucre*), et dont l'autre uni à l'hydrogène de cette même eau, constitue l'alcool, on trouve que les 40 onces de sucre qu'il avait soumises à la fermentation auraient dû donner :

Acide carbonique 20
Alcool 21,5 } Accroissement de poids 1,5.

Lavoisier avait obtenu :

Acide carbonique 20
Alcool 23,5 } Accroissement de poids 3,5.

« L'expérience réduite à ces trois termes, dit Dumas, il est facile de voir que Lavoisier n'avait pu se tromper sur le poids du sucre employé, qu'il avait apprécié assez exactement le volume et le poids de l'acide carbonique obtenu, mais qu'il avait commis une inévitable erreur sur le poids de l'alcool, et qu'il l'avait exagéré, prenant pour de l'alcool pur un alcool aqueux.

« Quoi qu'il en soit, la théorie de la fermentation du sucre, telle que Lavoisier entend l'établir dans ce mémoire, repose sur ces deux points : 1° que le sucre se partage en poids égaux, à peu près, d'acide carbonique et d'alcool; 2° qu'il y a fixation d'eau dans ce phénomène, l'hydrogène de celle-ci se retrouvant dans l'alcool et son oxygène dans l'acide carbonique.

« Les raisonnements qui suivent, où Lavoisier fait intervenir la composition du sucre et celle de l'alcool, pèchent par la base, les analyses de ces deux corps étant incorrects; mais les erreurs se compensent, le carbone étant évalué trop bas, à la fois dans le sucre et dans l'alcool. Il en résulte que les conséquences tirées de l'expérience et du calcul restent les mêmes. »

est l'alcool : en sorte que s'il était possible de recombiner ces deux substances, l'alcool et l'acide carbonique, on reformerait du sucre. » (*Traité élémentaire de chimie*).

Les analyses indiquées dans ce mémoire par Lavoisier ne sont pas très exactes ; la composition centésimale du sucre est erronée, l'alcool qu'il a pesé était trop aqueux ; il croyait, en outre, que la fermentation vineuse s'accompagnait de la formation d'une petite quantité d'acide acétique. Cependant, par une circonstance heureuse, ces erreurs étaient en sens inverse et se sont compensées, de sorte que le résultat définitif est très approché de la vérité. Malgré les imperfections, inévitables à l'époque où Lavoisier s'occupait de la fermentation, on peut dire que l'étude de celle-ci n'est entrée dans une voie véritablement scientifique que grâce aux travaux commencés par cet illustre chimiste, et que c'est lui qui a posé la première pierre de l'édifice. Avec les idées de Lavoisier, nous sommes déjà très loin des vagues théories de Stahl et de ses devanciers ; à partir de cette date, l'étude de la fermentation est sortie pour toujours du domaine de la métaphysique pour entrer dans celui des observations exactes ; aussi ne tardera-t-elle pas à faire de rapides progrès.

Lavoisier avait élucidé le côté chimique de la fermentation, en négligeant complètement le côté physiologique ; par conséquent le problème n'était pas complètement résolu. Qu'était-ce donc, en effet, que cette levûre de bière qu'il fallait ajouter à l'eau sucrée pour la faire fermenter, sans laquelle le phénomène n'avait pas lieu, et qui cependant semblait ne jouer aucun rôle dans son explication ?

Dès 1680, Leuvenhœk avait examiné la levûre de bière au microscope, et constaté qu'elle était constituée par de très petits globules sphériques ou ovoïdes, sans pourtant déterminer la nature de ceux-ci.

Dans son Mémoire couronné par l'Institut de Florence, en 1787, Fabroni rapproche la levûre des matières animales. « La matière qui décompose le sucre est une substance végéto-animale, dit-il ; elle siège dans des utricules particuliers, dans le raisin comme dans le blé. En écrasant le raisin, on mêle cette matière glutineuse avec le sucre ; dès que les deux matières sont en contact, l'effervescence et la fermentation commencent. »

Les expériences et les conclusions de Fabroni ne parurent pas avoir éclairci suffisamment la question ; aussi, en l'an VIII, la Classe des sciences physiques et mathématiques proposa pour sujet de prix la question suivante :

« Quels sont les caractères qui distinguent dans les matières végétales et animales celles qui servent de ferment de celles auxquelles elles font subir la fermentation ? » Thénard, qui n'avait pas connaissance du travail de Fabroni, essaya de résoudre le problème et publia, en l'an IX, un remarquable mémoire sur la fermentation vineuse, dans lequel il s'occupe principalement de la nature du ferment, de son origine, de son altération pendant l'acte de la fermentation.

« Lavoisier, dit Thénard, qui savait triompher des plus grands obstacles, est le seul qui, éclairant du flambeau de son génie la chimie toute entière, marcha sans s'égarer dans cette route obscure. Ses recherches sur la fermentation seront toujours un modèle à suivre dans l'analyse végétale. Il y porta, comme dans tout ce qu'il a fait d'ailleurs, et cette rigueur dans le raisonnement et cette exactitude

dans l'opération, qui caractèrisent sa manière, et qu'on peut regarder comme la source des brillantes découvertes qui illustrent à jamais son nom. Malgré ses beaux travaux, il s'en faut de beaucoup néanmoins qu'il ne nous ait rien laissé à désirer. Quoiqu'il ait versé beaucoup de lumière sur cette partie de la science, l'obscurité qui l'enveloppait était si profonde qu'on ne la voit encore qu'à travers un nuage, et cette vérité ne lui est point échappée. Il a bien senti qu'il n'avait fait qu'ouvrir la carrière, qu'il lui restait à la parcourir ; il l'eût fait sans doute, il eût achevé ce qu'il avait commencé avec tant de succès, si la mort, jalouse de sa fortune et de sa gloire, ne l'avait point enlevé aux sciences.

« Toutes nos connaissances sur la fermentation se bornent effectivement à savoir que la matière sucrée se change en alcool et en acide carbonique par le moyen d'un corps intermédiaire. Mais quelle est la nature de ce corps? Comment agit-il sur le sucre ? Ce sont deux grandes questions qui font le sujet de ce mémoire. »

Tous les jus sucrés naturels, mis en fermentation spontanément, donnent, suivant Thénard, un dépôt qui a l'aspect de la levûre de bière et, comme elle, le pouvoir de faire fermenter l'eau sucrée pure. Cette levûre est de nature animale, c'est-à-dire qu'elle est azotée et qu'elle donne beaucoup d'ammoniaqne à la distillation.

« J'exprimai, dit-il, dans un linge d'un tissu serré, le suc d'un kilogr. de groseilles ; il était trouble et tenait en suspension une matière légèrement gluante, que je séparai par le filtre et que je lavai à grande eau. Comme rien n'est à négliger dans les sciences d'observations, et que souvent le plus petit fait conduit à de grands résultats, je soumis cette matière à un examen suivi. Mon premier soin fut de la mettre avec du sucre et de l'eau, pour savoir si elle serait susceptible de le faire fermenter ; bientôt, en effet, je vis se dégager beaucoup de bulles d'un fluide élastique, que je reconnus pour être de l'acide carbonique. L'effervescence dura huit jours, et au bout de ce temps, la liqueur très agréable à boire, n'était plus que légèrement sucrée ; elle contenait beaucoup d'alcool et imitait à s'y tromper un vin qui n'est point encore totalement fait. On sent que je dus redoubler de zèle et d'attention dans l'examen d'une substance qui me présentait celle que je cherchais ; il était naturel de voir d'abord si toute entière elle était propre à décomposer le sucre. A peine un sixième de son poids pouvant opérer cette décomposition, j'en conclus qu'elle contenait seulement en petite quantité le principe fermentescible que j'essayai vainement par toutes sortes de moyens de séparer et d'obtenir à part; il ne me restait, d'après cela, qu'à l'examiner comparativement avant et après qu'elle eût servi à la fermentation. Celle-ci ne paraissait point l'avoir altérée : cette substance était toujours insipide et insoluble dans l'eau et dans l'alcool, sans action sur la teinture de tournesol, sur le sirop de violettes ; mais en la distillant, elle ne donnait plus de trace d'alcali volatil. Ce résultat qui ne m'étonna point, confirmé par une seconde expérience, fut néanmoins un trait de lumière qui m'assura dans la marche que que je suivais ; il me faisait voir que le germe de la fermentation était de nature animale, il s'accordait avec les idées que j'avais conçues, et donnait à mes soupçons une apparence de réalité.

« Je recherchai dès lors avec grand soin dans le suc de groseilles, cette matière animale que déjà je regardais comme le véritable ferment ; puisqu'elle était insoluble par elle-même, elle devait être en combinaison avec un corps qui la tenait en dissolution. Tous les réactifs que j'employai pour la précipiter étant inutiles, j'eus recours à la fermentation elle-même, et j'observai dans toutes les circonstances les phénomènes qu'elle produit. J'opérai sur près d'un litre de suc filtré et parfaitement clair ; l'appareil était placé dans une étuve où le thermomètre marquait 20 degrés ; la fermentation ne tarda point à se manifester ; il se dégagea bientôt une grande quantité d'acide carbonique ; il se forma beaucoup d'écume ; la liqueur perdit de sa transparence ; elle se troubla même assez pour qu'il se fît un dépôt d'autant plus sensible que la fermentation touchait à sa fin. Ce dépôt, d'un blanc jaunâtre, était gluant, sans saveur ; il brunissait à l'air en se desséchant, et y devenait légèrement acide. Projeté sur des charbons rouges, il y brûlait à la manière des matières animales ; distillé dans une petite cornue, il donnait beaucoup de carbonate d'ammoniaque, même cristallisé. Il faisait fermenter le sucre avec une promptitude extrême. C'était, en un mot, une matière entièrement analogue à la levûre de bière. Je m'empressai de voir si ce phénomène était général ; ce devait être, d'après ma manière de raisonner ; l'expérience m'apprit bientôt, en effet, qu'il appartenait à tous les sucs en fermentation ; et le moût de raisin, et le suc de cerise, celui de poire, de pêche, de pomme, la décoction d'orge, de blé, donnent en fermentant de la levûre. Celui de raisin en donne plus que les autres, mais moins que le suc de groseilles ; aussi fermente-t-il moins promptement que celui-ci ; la cerise et la pêche en déposent à peu près la même quantité. La poire et la pomme en donnent très peu, et voilà pourquoi leur fermentation est si lente. J'aurais bien désiré avoir un plus grand nombre de fruits à ma disposition pour varier davantage mes essais ; ils suffisent cependant pour prouver que là où il se forme de l'alcool, il se forme ordinairement un dépôt de levûre. Au reste, que ceux qui auraient encore quelque doute veuillent bien considérer les deux expériences qui suivent, et je crois qu'ils seront convaincus. (J'avoue même qu'elles n'ont pas peu contribué à lever les objections que je ne cessais de me faire). Je savais que le miel étendu d'eau se changeait peu à peu en une liqueur spiritueuse. Cullen nous apprend que l'urine du diabète sucrée devient alcoolique avec le temps. Je fis fermenter l'un et l'autre, et le dépôt de levûre eût lieu.

« On peut donc, je le répète, annoncer comme une proposition démontrée que, dans toute fermentation spiritueuse, il se dépose une matière animale en tout semblable à celle provenant du moût de bière, jouissant absolument des mêmes propriétés, et de celle surtout de décomposer le sucre et de le convertir en acide carbonique et esprit-de-vin. »

Thénard constata que, pendant l'acte de la fermentation, la levure perdait progressivement son azote et disparaissait pour une partie en se transformant en produits solubles.

En 1810, Gay-Lussac, en examinant les procédés de M. Appert pour la conservation des substances animales et végétales, remarqua que le moût de raisin qui avait été conservé sans altération pendant une année entière, entrait en fer-

mentation quelques jours après avoir été transvasé. Ce fait le conduisit à exécuter des expériences célèbres, desquelles il résulte « que l'oxygène est nécessaire pour commencer la fermentation, qu'il ne l'est point pour la continuer. »

« J'ai pris, dit Gay-Lussac, une bouteille de moût de raisin conservé depuis un an, et parfaitement limpide : j'ai transvasé le moût dans une autre bouteille que j'ai bouchée exactement, et je l'ai exposée à une température de 15 à 30°. Huit jours après, le moût a perdu sa transparence; la fermentation s'y est établie, et bientôt il s'est trouvé changé en une liqueur vineuse, moussant comme le meilleur vin de Champagne. Une seconde bouteille de moût conservé depuis un an, comme le précédent, mais qui n'avait pas eu le contact de l'air, n'a présenté aucun indice de fermentation, quoique placé dans les circonstances les plus favorables pour la développer.

« J'ai pris alors cette bouteille de moût de raisin, et après avoir fait un trait profond au col avec une lime, je l'ai renversée sur un bain de mercure, et j'en ai détaché facilement le col sans que le moût eut le contact de l'air. J'en ai fait passer une portion sur le mercure dans une cloche contenant une petite quantité de gaz oxygène, et une seconde portion dans une autre parfaitement purgée d'air. La première a fermenté en peu de jours; mais la seconde n'a présenté aucun indice de fermentation, même au bout de quarante jours. En absorbant par la potasse, le gaz acide carbonique qui s'était dégagé pendant la fermentation de la première portion, il n'est resté qu'un résidu extrêmement faible : par conséquent le gaz oxygène que j'avais ajouté avait été absorbé en très grande partie.

« Ces résultats prouvent manifestement que le moût conservé pendant longtemps ne peut point fermenter sans le contact du gaz oxygène. Pour acquérir encore une plus grande certitude à cet égard, j'ai analysé par l'eudiomètre de Volta l'air qui se trouvait dans plusieurs bouteilles de moût conservé depuis un an, et je n'y ai point trouvé d'oxygène.

« J'ai opéré de la même manière sur du suc de groseilles et du moût de raisin, récemment préparés, mais qui avaient été exposés dans des bouteilles bien bouchées à la température de l'eau bouillante, et j'ai été conduit absolument aux mêmes résultats.

« Il est très remarquable que lorsqu'on a transvasé un suc fermentescible, conservé depuis longtemps, et qui fermenterait parce qu'il a eu le contact de l'air, on peut lui enlever facilement cette propriété en l'exposant de nouveau dans des bouteilles bien bouchées à la température de l'eau bouillante. On observe que par cette dernière opération il perd sa transparence, et qu'il forme ensuite un léger dépôt; mais il y a cette différence, que ce dernier est propre à exciter la fermentation, tandis que celui qui se forme dans un suc exposé à la température de l'eau bouillante, ne jouit plus de cette propriété.

« D'après ces divers résultats, j'ai regardé comme très probable que le moût de raisin récemment obtenu ne fermenterait point si on écrasait le raisin sans le contact de l'air. En conséquence, j'ai pris une cloche dans laquelle j'ai introduit de petites grappes de raisin, parfaitement intactes, et après l'avoir renversée sur le mercure, je l'ai remplie cinq fois de suite de gaz hydrogène, pour

chasser les plus petites portions d'air atmosphérique : après cela j'ai écrasé le raisin dans la cloche au moyen d'une tige de fer, et je l'ai exposée à une température de 15 à 20°. Vingt-cinq jours après, la fermentation ne s'était pas manifestée ; tandis qu'elle s'était déclarée le jour même dans du moût auquel j'avais ajouté un peu d'oxygène. Pour m'assurer que c'était à cause de l'absence de ce gaz que la fermentation ne s'était point manifestée dans la première cloche, j'y ai introduit un peu d'oxygène, et peu de temps après elle a été très vive. J'ai remarqué dans ces deux dernières expériences, que l'oxygène était absorbé presque complètement; mais je ne puis affirmer s'il est combiné avec le carbone ou avec l'hydrogène. J'ai obtenu un volume de gaz acide carbonique cent vingt fois plus considérable que celui du gaz oxygène que j'avais ajouté au moût de raisin ; d'où il est évident que si l'oxygène est nécessaire pour commencer la fermentation, il ne l'est point pour la continuer ; et que la plus grande partie de l'acide carbonique produit est le résultat de l'action mutuelle des principes du ferment, et de ceux de la matière sucrée.

« Dans une autre expérience du même genre que la précédente, la fermentation s'est déclarée au bout de vingt-et-un jours; mais le raisin était très avancé : d'ailleurs une portion du même moût mis en contact avec un peu d'oxygène avait fermenté trente-six heures après avoir été préparé. Ainsi il est encore évident, par cette expérience, que le gaz oxygène favorise singulièrement le développement de la fermentation.

« Cette action de l'oxygène sur les sucs fermentescibles s'observe encore dans les substances animales. J'ai vu préparer chez M. Appert des bouteilles contenant du bœuf, du mouton, du poisson même et des champignons, et un mois après, ces diverses substances ont été trouvées parfaitement conservées. Exposées à l'air, elles entreraient promptement en putréfaction à la manière des substances animales fraîches ; si, au contraire, on a la précaution de les remettre en bouteilles lorsqu'elles ont eu le contact de l'air pendant quelques heures seulement, et de les exposer ensuite à la chaleur de l'eau bouillante, elles peuvent se conserver ainsi pendant très longtemps. Mais si les bouteilles sont mal bouchées; si, surtout la chaleur n'a pas été suffisamment prolongée, et que tout le gaz oxygène contenu dans les bouteilles n'ait pas été absorbé, la putréfaction ne tarde pas à s'y développer. On peut se convaincre, en effet, en analysant l'air des bouteilles dans lesquelles les substances ont été bien conservées, qu'il ne contient plus d'oxygène; et que l'absence de ce gaz est par conséquent une condition nécessaire pour la conservation des substances animales et végétales.....

« En me rappelant que la putréfaction ou la fermentation ne se développent jamais instantanément, j'ai pensé, d'après les résultats précédents, que l'on pourrait conserver les substances végétales ou animales, sans les priver du contact de l'air, pourvu qu'on les exposât de temps en temps à la température de l'ébullition de l'eau. J'ai pris du lait de vache, du suc de groseilles et une dissolution de gélatine, et je les ai exposés tous les jours dans le commencement, et tous les deux jours ensuite, à la température de l'ébullition de l'eau saturée de sel. Deux mois après, toutes ces substances étaient parfaitement conservées. »

En 1813, Astier, pharmacien militaire, inséra, dans les *Annales de Chimie*, un rapport dans lequel il émit ses idées sur la nature du ferment. « Les anciens, dit-il, avaient admiré comme nous, sans pouvoir l'expliquer, le merveilleux phénomène de la fermentation vineuse, et aujourd'hui nous n'avons pu encore lever le voile qui couvre cet arcane. Plusieurs savants de premier ordre ont fait pour cela de vains efforts et même le demi-dieu Lavoisier, à qui la nature révéla tant de mystères, n'a pu qu'en partie pénétrer celui-ci. Par son ouvrage immortel comme lui, il nous a bien appris que la décomposition de la matière sucrée par l'acte de la fermentation et sa transformation en alcool et en acide carbonique ne provenaient que d'une perte d'équilibre entre les principes constituants du sucre. Mais cet équilibre comment se rompt-il? Il n'y a, comme le disent Lavoisier, MM. Gay-Lussac et Thénard, qu'un ferment tel que la levûre de bière ou le levain naturel du moût qui puisse produire cet effet. Ce dernier a été reconnu par Fabroni de nature animale, et sans doute le premier l'est aussi puisqu'il contient de l'azote; mais nous ne savons pas comment ils agissent, et c'est pourtant là le point essentiel de la difficulté. Ce qui me fait répéter la proposition que j'ai avancée dans mon rapport de 1810 à MM. les Inspecteurs généraux du service de santé des armées, de savoir si cette matière animale dans le ferment est à l'état de vie ou à l'état de mort.

« Il n'y a pas de doute qu'elle soit à l'état de vie dans la levûre de bière puisque si l'on met dans une soucoupe ou mieux encore dans un verre de montre une petite quantité de cette substance, qu'on l'humecte avec une certaine quantité de sirop de raisin pour le rendre demi-liquide et qu'on expose le mélange à une température de 20 à 25 degrés C., il ne tarde pas à se changer en autant de petits vers en tout semblables aux infusoires du vinaigre, perceptible même à la vue simple et se mouvant avec assez de vitesse dans ce fluide gluant. Or la levûre de bière agissant comme le levain naturel du moût, on peut raisonnablement supposer que ce dernier, reconnu d'essence animale par Fabroni et depuis par d'autres chimistes, est aussi à l'état de vie. On peut mieux dire que ce ferment n'est autre chose que des germes d'animalcules, lesquels, venant à se développer par des circonstances convenable, jouent dans la cuve du vigneron le même rôle que jouent les animalcules de la levûre dans la cuve du brasseur. Cela une fois posé, le voile tombe et le mystère s'explique de lui-même: car ces infusoires, dès leur naissance, auront besoin, comme tous les êtres organisés, de respiration et de nourriture; et, de même que tous les êtres vivants, ils ne prendront que ce qui est propre à s'assimiler à leur nature. Supposons donc, ce qui est plus que probable, qu'il leur faut de l'oxygène ou d'un autre principe constituant quelconque du sucre pour se nourrir; en faut-il davantage pour le décomposer? Puisqu'alors même qu'ils n'en consommeraient que la millième partie de ce qu'il en entre dans la composition saccharine, il n'en faudrait pas davantage pour rompre l'équilibre de combinaison et donner lieu à tous les phénomènes de la fermentation si savamment décrite par l'illustre auteur que j'ai cité.

« Cette supposition que je fais n'est pas sans fondement, car ne voyons-nous pas que les animaux et végétaux décomposent par la respiration le milieu dans

lequel ils vivent, en s'emparant, chacun suivant sa nature, des principes qu'ils peuvent s'assimiler ?

« La même chose peut donc arriver dans une solution de sucre (qui par elle-même n'est pas fermentescible), et cela arrive, en effet, lorsqu'on y ajoute de la levûre de bière qui, comme nous l'avons déjà dit, n'est qu'un amas de germes d'animalcules, lesquels venant à éclore par des circonstances propres à leur développement, en deviennent les artisans.

« Je vais, sans cependant rien affirmer, appuyer mon hypothèse de cet axiome connu de tout le monde : que la nature pour ses opérations secrètes en général a besoin du *temps*, de l'*espace* et du *repos* ; à quoi j'ajouterai qu'elle a aussi besoin d'une certaine *température* ni trop haute, ni trop basse, et de la *salubrité du liquide sucré* relativements aux dits êtres vivants ; et je tâcherai de faire voir la probabilité de mon opinion par les moyens connus d'empêcher et d'arrêter la fermentation : ce qui expliquera aussi l'effet des réactifs anti-fermentescibles et des moyens naturels de mûter....

« Je vais prouver à présent que si le ferment est à l'état de mort, la fermentation n'a pas lieu et je ferai entrer dans mon système les belles expériences de MM. Thénard et Gay-Lussac sur les levûres de bière et l'heureuse pratique de M. Appert pour la conservation des substances fermentescibles. L'un des deux chimistes cités a observé que la levûre de bière, si on la fait bouillir, n'est plus fermentifère, ce qui s'explique parfaitement par cela seul qu'en faisant cuire les germes de nos infusoires, ils ne pourront pas plus produire que ne produirait tout autre œuf cuit....

« Le procédé de M. Appert revient au même : en soumettant les substances qu'il veut conserver à la température de l'eau bouillante, il tue les germes existants, et, au moyen de la parfaite obturation des vases, il empêche que d'autres puissent s'y introduire... Mais si on expose de nouveau la substance ainsi conservée à l'air ambiant qui, comme on sait, est le véhicule de toute espèce de germes, il s'y en déposera, et les phénomènes de la fermentation ou de la putréfaction ne tarderont pas à se manifester... »

En 1828, Colin fit de nombreuses expériences qui semblaient démontrer que beaucoup de substances organiques azotées, différentes de la levûre de bière et en voie d'altération peuvent, lorsqu'on les met dans de l'eau sucrée, y déterminer, au bout de quelques heures, une fermentation alcoolique :

« 1° De la pâte de farine fine de froment ayant été préparée sans levain, a pris une saveur sucrée au bout de trente-six heures ; en l'abandonnant encore quelques jours à elle même, elle est devenue aigre, puis elle a servi de levain à de la pâte récente, et celle-ci s'étant promptement aigrie, on l'a employée pour transformer en alcool 100 gr. de sucre dissous dans 400 gr. d'eau. Le dernier changement qui s'est opéré en un mois m'a engagé à faire sur le gluten les expériences dont je vais parler ;

« 2° L'on se rappelle sans doute que M. Vauquelin a trouvé de l'alcool dans l'eau sure des amidonniers, et que MM. Berthollet, Fabroni et Taddeï regardent le gluten comme un ferment. J'ai, en effet, dans l'espace d'un mois, converti en alcool 100 gr. de sucre dissous dans 400 gr. d'eau et mêlés à 60 gr. de gluten

frais et parfaitement lavé. L'expérience s'en est faite pendant les grandes chaleurs de l'été ; elle s'est achevée en moitié moins de temps lorsque le ferment, étant pesé frais, a été, avant d'être mêlé au sucre, abandonné huit jours à une putréfaction déterminée par la présence de l'eau dont il était imprégné et recouvert. Si donc le gluten peut ainsi remplacer le ferment, rien jusqu'ici n'empêche qu'on ne les croie identiques. Mais voici d'autres faits pour lesquels les hypothèses, auxquelles je viens de me prêter, seraient absurdes ;

« 3° De la viande de bœuf étant fraîche et mêlée au sucre et à l'eau, dans les mêmes rapports que le gluten dont nous parlions à l'instant, la conversion du sucre en alcool s'est effectuée en trois semaines. La viande en ayant été séparée par décantation, on l'a exprimée à la main, puis lavée légèrement, en sorte qu'en a pu s'en servir pour alcooliser même quantité de sucre que devant : la marche de la fermentation a encore été la même, mais cependant un peu moins lente ;

« 4° Une glaire d'œuf ayant été délayée dans 500 gr. d'eau et mêlée à 100 gr. de sucre, il a fallu plus de deux mois pour que le sucre fût converti en alcool : mais encore s'en est-il formé ;

« 5° Du fromage *à la pie* bien égoutté, provenant d'un peu moins d'un litre de lait abandonné à lui-même pendant trois jours, a été délayé dans une dissolution faite avec 100 gr. de sucre et 400 gr. d'eau, et la fermentation s'y est accomplie en trois semaines. Cependant le caséum, la fibrine et l'albumine sont des matières distinctes, comme le prouve les analyses exactes qui en ont été faites par MM. Thénard et Gay-Lussac. J'ai substitué le petit-lait au fromage, et je n'ai pas à beaucoup près aussi bien réussi ; ce qui me porte à croire que le petit-lait n'a agi qu'en raison d'un peu de matière caséeuse qu'il tenait en dissolution.

« 6° Un peu moins d'un litre d'urine de la nuit, provenant d'une personne bien saine, a été mêlé avec 100 gr. de sucre. La fermentation s'y est établie et s'est achevée en un mois. Or, qu'on attribue ce changement spontané au mucus ou à l'urée contenu dans le liquide, il faut encore admettre ici un nouveau ferment. L'expérience a été faite deux fois alternativement sur deux urines provenant de l'un et de l'autre sexe ;

« 7° Enfin 30 gr. de poisson ayant été délayés dans l'eau nécessaire à cet effet, on leur a mêlé 100 gr. de sucre et ajouté assez d'eau pour que la totalité de celle-ci fît un peu moins d'un litre. Cette expérience a duré quatre mois.

« Toutes ces épreuves ont donné lieu à un dégagement d'acide carbonique ; toutes ont donné de l'alcool à la distillation » (1).

Laissons pour quelques instants l'étude de la levûre de bière et revenons, afin de suivre l'ordre chronologique, à celles des produits de la fermentation.

Vers 1815, les analyses de Gay-Lussac et de Thénard, ainsi que celles de de Saussure, fixèrent définitivement la composition du sucre et celle de l'alcool.

(1) Toutes les substances à l'aide desquelles Colin a réussi à provoquer la fermentation alcoolique du sucre n'ont été dans ses expériences que l'aliment azoté de la levûre qui avait pris naissance spontanément.

« Si les conclusions du travail de Lavoisier, dit M. Pasteur, n'avaient pu concorder avec ces nouvelles analyses, nul doute qu'elles eussent été revisées par l'expérience et que l'on n'eût été frappé davantage de la grande inexactitude des mesures de Lavoisier; mais, bien au contraire, il devint alors facile de faire voir théoriquement qu'en ajoutant de l'alcool et de l'acide carbonique, on pouvait reproduire la composition du sucre. »

C'est ce que fit remarquer Gay-Lussac dans une lettre adressée à Clément, en 1815. Après avoir discuté les analyses récentes du gaz oléfiant, de l'alcool, de l'éther et du sucre, il arrive à cette déduction théorique : « Si l'on suppose maintenant que les produits que fournit le ferment puissent être négligés relativement à l'alcool et à l'acide carbonique, qui sont les seuls résultats sensibles de la fermentation, on verra, en comparant la composition du sucre avec celle de l'alcool, que pour transformer le sucre en alcool, il faut lui enlever :

1 vol. de vapeur de carbone ;
1 vol. de gaz oxygène ;

qui forment, en se combinant, 1 vol. de gaz carbonique.

« Si l'on réduit maintenant les volumes en poids, on trouvera qu'étant données 100 parties de sucre, il s'en convertit, pendant la fermentation, 51,34 en alcool et 48,66 en acide carbonique, ou en nombres ronds, que le sucre se change par la fermentation en parties égales d'alcool et d'acide carbonique. »

« On s'efforça alors, dit M. Pasteur dans une note de son *Mémoire sur la fermentation alcoolique*, de mettre en rapport les données des expériences de Lavoisier avec les nombres théoriques de la lettre de Gay-Lussac, et l'on profita dans ce but d'une omission de son Mémoire relative à la densité de l'alcool qui figure au tableau résumé de ses résultats. Le poids de l'alcool trouvé par Lavoisier était trop élevé, il était facile, en le supposant mêlé d'eau dans une certaine proportion, de retomber sur les chiffres de Gay-Lussac ; mais on aurait dû remarquer que cette modification au poids de l'un des deux produits obtenus par Lavoisier dans la fermentation mettait en défaut l'équation même par laquelle cet illustre chimiste avait représenté le phénomène. Je n'aurais pas de peine à croire que Lavoisier ne connaissait pas l'alcool absolu d'aujourd'hui, mais c'est bien avec les nombres tels qu'il les donne que la somme des poids de l'acide carbonique et de l'alcool reproduisait le poids du sucre fermenté, et toucher à l'un des termes de l'équation, c'était nier implicitement son existence et la mettre par un autre côté en désaccord avec la théorie de Gay-Lussac. »

Quoi qu'il en soit, ces lignes de Gay-Lussac fixèrent l'opinion des chimistes jusqu'en 1828, époque à laquelle Dumas et Boullay firent voir que les nombres de Gay-Lussac ne sont vrais que pour les sucres ayant pour formule $C^{12}H^{12}O^{12}$, tandis que Gay-Lussac les appliquait au sucre de canne. « Enfin, le point de vue qui découle de nos résultats, disent Dumas et Boullay dans leur *Mémoire sur les éthers composés*, semble jeter une vive lumière sur le phénomène de la fermentation alcoolique. Chacun sait combien cette singulière transformation du sucre a excité de recherches, et peu de personnes ignorent que M. Gay-Lussac est parvenu à représenter ses produits de la manière la plus simple et la plus élégante. D'après ce célèbre chimiste, le sucre serait représenté dans sa composition

par de l'alcool et de l'acide carbonique. La fermentation le ramènerait à cet état en déterminant la réunion de ses éléments sous cette nouvelle forme. Mais pour que cette hypothèse puisse être admise, il faut supposer que le sucre contient 4 ou 5 p. 100 de carbone qui n'agissent pas ou qui sont éliminés d'une manière inconnue ; car, on ne peut penser qu'il y ait erreur dans l'analyse du sucre. Les expériences faites par M. Gay-Lussac et Thénard, Berzélius, Th. de Saussure et par l'un de nous, s'accordent toutes trop bien pour que cette erreur ait le moindre degré de probabilité.

« La théorie de la fermentation établie par M. Gay-Lussac laisse donc quelque chose à souhaiter ; mais il n'en est plus ainsi dès qu'on substitue l'éther à l'alcool dans la composition théorique du sucre. L'accord le plus parfait se rétablit alors entre la théorie et l'expérience, ainsi qu'on peut s'en convaincre. En effet, d'après l'analyse de M. Berzélius, le sucre anhydre est formé de :

6 volumes vapeur de carbone
5 volumes hydrogène
$^1/_2$ volume oxygène

l'éther sulfurique contient :

4 volumes vapeur de carbone
5 volumes hydrogène
$^1/_2$ volume oxygène

il reste donc :

2 volumes vapeur de carbone
2 volumes oxygène

c'est-à-dire que le sucre peut être représenté par un volume de vapeur d'éther et deux volumes d'acide carbonique ; d'où il résulte que dans sa fermentation le volume de la vapeur d'éther doit prendre un volume de vapeur d'eau pour passer à l'état d'alcool. Si cela se passe ainsi, l'augmentation de poids doit être sensible et déterminable ; aussi nous proposons-nous d'examiner ce phénomène de nouveau avec l'attention qu'il mérite et le secours des méthodes analytiques qui ont manqué à Lavoisier et à M. Thénard lorsqu'ils s'en sont occupés.

« Qu'il nous soit permis, en attendant, de faire remarquer à quel point notre explication est fidèle aux données analytiques. La seule différence qui existe entre les nombres que nous admettons et ceux que M. Berzélius a trouvés porte sur l'hydrogène. Il y aurait dans le sucre, d'après-lui, 24 volumes de vapeur de carbone, 10 volumes d'oxygène et 21 volumes d'hydrogène. Nous n'en admettons que 20 de ce dernier corps, et en cela nous sommes appuyés par les recherches de MM. Gay-Lussac et Thénard, et par celles de beaucoup d'autres chimistes qui ont trouvé dans le sucre l'oxygène et l'hydrogène dans les proportions pour faire de l'eau. Observons en outre que cette erreur d'un 21e sur l'hydrogène est sensiblement proportionnelle à celle que ce chimiste si exact avait fait dans son analyse de l'acide oxalique. Ces considérations peuvent justifier la correction que nous nous sommes permise, et elles ne sont point de trop quand il s'agit des analyses de M. Berzélius, analyses dont chaque jour la précision singulière

se vérifie, et qui forment une époque si important dans l'histoire de la chimie.

« Le sucre de raisin et l'amidon paraissent différer surtout du sucre de canne. en ce qu'ils sont composés de telle manière qu'on peut réellement les représenter par de l'acide carbonique et de l'alcool.

« En effet, d'après les analyses de M. Th. de Saussure, les sucres contiennent $C^6H^7O^{3\,1/2}$, que nous représentons par $H^6C^6O^3 + HO^{1/2}$, en regardant ce dernier atome d'eau comme de l'eau de cristallisation. Il reste alors :

$$H^6C^6O^3 = C^2O^3 + (H^4C^4 + H^2O)$$

C'est-à-dire que le sucre d'amidon est bien représenté par des volumes égaux d'acide carbonique et d'alcool.

« En admettant ce point de vue, le sucre de canne et celui d'amidon peuvent être considérés comme des carbonates d'hydrogène bi-carboné, différents seulement en ce que le premier contient deux fois moins d'eau de cristallisation que le second. »

Dumas et Boullay conclurent donc, ainsi qu'on vient de le voir dans le passage ci-dessus cité de leur Mémoire, que le sucre de canne ne peut fermenter qu'après s'être assimilé les éléments d'une molécule d'eau.

Traduits en équation chimique, les résultats de Gay-Lussac peuvent s'exprimer ainsi :

$$C^{12}H^{12}O^{12} = 2C^4H^6O^2 + 4CO^2$$

Cette équation en tant qu'expression numérique est exacte, mais il faut écrire le premier membre comme il suit :

$$C^{12}H^{11}O^{11} + HO = 2C^4H^6O^2 + 4CO^2.$$

Gay-Lussac avait fait en commun avec Thénard une analyse du sucre qui l'avait conduit à la formule $C^{12}H^{11}O^{11}$; mais séduit par la simplicité de la réaction du dédoublement du sucre en alcool et acide carbonique, il modifia les nombres trouvés de 2 à 3 pour 100 afin de rétablir l'accord entre les deux membres de son équation. Cette égalité est parfaite, sans apporter aucune modification aux nombres trouvés dans l'analyse, lorsqu'on fait intervenir dans la réaction une molécule d'eau, comme l'indiquèrent Dumas et Boullay.

En 1825, Desmazières observa au microscope la pellicule qui se forme à la surface de la bière, et reconnut qu'elle était formée d'une multitude de capsules hyalines, ovoïdes, pouvant, selon lui, se souder bout à bout pour former des tubes plus ou moins rameux, etc. Il reconnut de plus que ces globules sont doués de mouvements particuliers ; il est convaincu de leur vie animale et les range parmi les infusoires. Il est évident que, dans ses observations, Desmazières a confondu le mouvement Brownien avec un mouvement vital réel.

Cagniard de Latour, de 1835 à 1838, reprit l'étude microscopique de la levûre de bière, et arriva à des résultats d'une importance capitale.

« Il convenait donc, dit Cagniard de Latour dans son *Mémoire sur la fermentation vineuse* présenté à l'Académie des sciences le 12 juin 1837, de faire d'abord l'examen microscopique de la matière qui a la propriété de faire fermenter le

sucre; cet examen, comme on l'a vu par la lettre que j'ai eu l'honneur d'adresser à l'Académie le 27 avril 1835, m'a conduit à reconnaître que les grains dont elle se compose ont une forme globuleuse, d'où j'avais conclu que très probablement ces grains étaient organisés.

« Quelque attention que j'ai mise à observer ces globules, lesquels sont en général simples, diaphanes, sphériques ou très légèrement oblongs et à peu près incolores, je ne leur ai jamais vu exécuter de mouvements qui puissent être considérés comme signes extérieurs de volonté. D'un autre côté les globules de la levûre, ainsi que je le ferai remarquer bientôt, peuvent apparaître dans un liquide où l'on n'en voyait pas avant que la fermentation vineuse n'eût pris naissance. Or lorsque des corps de forme globuleuse, c'est-à-dire autres que des cristaux, viennent à se produire dans une liqueur muqueuse qui, avant de s'être altérée, ne laissait point découvrir de globules, et lorsque ces corps ne paraissent avoir aucun mouvement de locomotion, les micrographes considèrent ordinairement ces corps si simples comme des végétaux; c'est ce que M. Turpin a fait à l'égard des protosphéries qui s'étaient développées dans une production gélatineuse.

« On peut donc regarder comme fort probable que les globules de la levûre sont organisés, et qu'ils appartiennent au règne végétal ; ces conjectures d'ailleurs, comme on le verra, semblent se confirmer par diverses observations qui vont être rapportées un plus loin.

« Mais ces plantes, si toutefois on peut donner ce nom à de simples vésicules, sont extrêmement petites ; car parmi les globules de diverses dimensions dont se compose la levûre, le diamètre de ceux qui paraissent avoir atteint le dernier terme de leur développement ne dépasse pas ordinairement un centième de millimètre ; ils sont d'ailleurs au-dessous de cette grosseur pour la plupart, de sorte que dans un millimètre cube seulement de levûre en pâte ferme, il se trouve probablement un million de ces individus globuleux.

« Présumant que ces globules de la levûre devaient avoir la faculté de se reproduire, j'ai fait, pour m'éclairer à cet égard, divers essais. Les premiers exécutés très en petit ont échoué, mais il n'en a pas été de même de deux autres que j'ai faits, l'un sur une cuvée d'environ dix hectolitres de moût de porter, grâce à ce que M. Leperdriel, propriétaire de la brasserie anglaise située avenue de Neuilly, n° 19, a bien voulu m'en faciliter les moyens, et l'autre sur une plus petite quantité de moût semblable.

« De ces diverses observations, il résulte principalement : 1° Que les globules du levain, par l'effet du dégagement gazeux qu'ils occasionnent dans le moût de bière, s'élèvent à sa surface, et que beaucoup de ces globules restent engagés dans l'écume abondante produite par la fermentation, écume dans laquelle, à l'aide du microscope, on les distingue facilement à raison de l'espèce de brillant qui les caractérise ; 2° que ces globules pendant leur action sur le moût de bière diminuent en volume, et par cette contraction émettent très probablement des séminules ou corps reproducteurs, puisqu'on ne tarde pas à découvrir dans ce moût des globules nouveaux, c'est-à-dire nébuleux ou si l'on veut moins visibles, quoique assez gros; ces globules qui ne s'apercevaient pas d'abord,

offrent cette particularité qu'ils paraissent avoir la faculté de se reproduire par bourgeons ou prolongement de leur propre tissu et de pouvoir ainsi former des globules multipliés, c'est à-dire soudés par deux, par trois et quelquefois en plus grand nombre, ce qui, comme on le voit, semble confirmer mon hypothèse que les globules de la levûre sont organisés, et qu'ils appartiennent au règne végétal.....

« Ayant examiné avec attention des échantillons de porter d'heure en heure, au fur et à mesure de leur extraction de la cuve, j'ai reconnu qu'au bout de la première heure, après la mise en levain, le moût contenait déjà des globules doubles, c'est-à-dire sur chacun desquels on apercevait un globule secondaire plus petit ; qu'un peu plus tard ce dernier paraissait avoir pris de l'accroissement, puisque chez plusieurs couples les deux globules avaient à peu près la même grosseur : qu'enfin le quatrième échantillon n'offrait guère que des globules doubles. J'ajouterai que pour m'assurer que ces couples avaient leurs globules soudés et non simplement rapprochés, j'ai appliqué, à l'aide d'un petit poinçon, des chocs sur le verre recouvrant les globules placés sous le microscope, et que ces chocs, quoiqu'ils produisissent de grands ébranlements parmi les globules, n'en détruisaient point les soudures ; mais il paraîtrait que ces corps en devenant plus âgés se désunissent naturellement, puisque dans la levûre du commerce ils sont simples en général, ainsi que je l'ai fait déjà remarquer. Cette désunion ultérieure ne pouvant guère être attribuée qu'à une action vitale, éloigne, il me semble, l'idée que la formation des globules puisse être considérée comme un pur effet de cristallisation ou de coagulation albumineuse, d'autant que dans le cours de diverses fermentations que j'ai faites avec la levûre de bière, il s'est présenté des cas où l'on distinguait chez certains globules plusieurs granules, et quelquefois une tache ronde ou ovale, tantôt centrale et tantôt latérale, que, d'après la désunion dont il vient d'être question, on peut présumer une cicatricule ou marque ombilicale.

« J'ai supposé que la levûre, quoique azotée, appartient au règne végétal, en me fondant principalement sur ce que les globules dont elle se compose n'ont pas de mouvements locomotifs. A ce sujet, on m'a objecté que certains animaux étant privés de pareils mouvements, il semble permis de présumer que parmi les animalcules microscopiques il s'en trouve d'analogues, et que peut-être les globules du ferment sont de ce genre. Mais il paraît bien peu vraisemblable que la levûre appartienne au règne animal proprement dit, lorsqu'on considère, 1° que cette substance en agissant sur le sucre perd son azote, ainsi que l'a découvert il y a déjà très longtemps M. Thénard, et 2° que tous les végétaux à l'état rudimentaire donnent directement de l'ammoniaque à la distillation, que d'ailleurs la matière azotée peut en être éliminée entièrement et laisse alors isolé le tissu végétal.

« J'ajouterai qu'ayant suivi avec attention divers changements survenus dans du jus de groseilles blanches, qu'après avoir filtré j'avais enfermé dans un flacon rodé muni de son bouchon, j'ai aperçu dans le liquide, peu de jours après cette introduction, beaucoup d'animalcules même assez gros, mais qui, de très actifs qu'ils étaient d'abord, sont devenus languissants dès que la fermen-

tation vineuse eût pris naissance, et n'ont pas tardé à disparaître, ce qui éloigne encore l'idée que les globules du ferment puissent être du règne animal.....

« Les globules du ferment sont susceptibles, à ce qu'il paraît, de pouvoir se développer très promptement; car un peu de moût de la cuvée dont j'ai parlé il y a peu d'instants, ayant été examiné au microscope huit heures après la mise en levain, présentait déjà dans le champ de l'instrument armé d'un grossissement de trois cents fois, quatre-vingts à cent globules, tandis qu'aussitôt après l'introduction du levain on n'en voyait moyennement que dix-huit.

« D'ailleurs, après que l'on eut recueilli toute la quantité de levûre que la cuvée de porter avait pu produire en fermentant, on a trouvé que cette quantité était à peu près sept fois le poids du levain introduit; ce qui s'accorde, comme on le voit, avec les résultats de mon examen microscopique.

« D'après la promptitude avec laquelle l'excédant de levûre a été obtenue, il y a tout lieu de croire que cet excédant est résulté principalement de la reproduction même des globules du levain, c'est-à-dire de ce que ces globules ont trouvé dans le liquide qui les contenait l'aliment propre à favoriser cette reproduction. Aucun brasseur n'ignore que le moût de bière produit ordinairement un poids de levûre supérieur à celui du ferment employé pour la mise en levain; mais on supposait que cette augmentation provenait principalement d'une précipitation d'albumine végétale que contenait le moût, et cette explication pouvait paraître d'autant mieux fondée que d'ordinaire le moût de porter et des bières fortes en général produit plus de levûre que celui de la bière ordinaire.

« Mais tandis que le moût de bière est un milieu dans lequel la reproduction des globules du ferment peut s'opérer très facilement, il n'en est pas de même, à ce qu'il paraît, des simples dissolutions de sucre, puisque la levûre, en agissant dans ces dissolutions, n'augmente pas de poids, et que d'ailleurs elle perd de son activité comme on le sait.

« Voulant me rendre compte de cet appauvrissement, j'ai examiné au microscope une levûre avec laquelle j'avais opéré successivement deux fermentations de sucre en vases fermés, et j'ai reconnu que cette levûre, qui d'ailleurs n'était plus qu'un ferment très médiocre, contenait une certaine quantité de détritus amorphes provenant sans doute de globules désorganisés, et que les globules dont la forme se distinguait encore avaient en général quelque chose de terne et des contours altérés; il paraîtrait donc que si la levûre, après avoir agi sur le sucre, est moins active, quoiqu'elle n'ait diminué que très peu de poids, c'est parce qu'elle contient moins de globules sains ou doués de vie, d'où l'on peut conclure que c'est très probablement par quelque effet de leur végétation que les globules du ferment détruisent l'équilibre des principes constituants du sucre, et amènent ainsi peu à peu sa conversion en alcool et acide carbonique; ajoutons que ces globules paraissent être du genre des végétaux qui ne périssent point par la privation d'eau, puisque la levûre séchée à l'air, même depuis longtemps, ne laisse pas de pouvoir être un très bon ferment, comme on le sait.

« M. Gay-Lussac, dans l'extrait de son Mémoire sur la fermentation, fait remarquer au sujet de la fermentation vineuse, qu'elle paraît être encore une des opérations les plus mystérieuses de la chimie, surtout parce qu'elle ne s'opère que successivement. On peut juger maintenant combien était juste la réflexion de ce savant, si d'après mes recherches on est conduit à penser que la fermentation vineuse résulte d'un phénomène de végétation.

« Le même savant démontre par les résultats de diverses expériences, que l'oxygène exerce une grande influence sur le développement de la fermentation dans certains liquides, notamment le jus de raisin ; mais que si cet oxygène est nécessaire pour la développer, il ne l'est pas pour qu'elle se continue. D'après cette découverte et diverses considérations, entre autres celle que la levure de bière peut produire la fermentation des matières sucrées sans l'influence de l'oxygène, M. Gay-Lussac émet l'opinion que le ferment pourrait être solide dans un grand nombre de substances, mais à un état particulier différent de celui de la levûre de bière.

« Dans la vue d'avoir quelques données sur la nature de cette différence, j'ai fait l'essai suivant dont les résultats, comme on va le voir, semblent démontrer que l'opinion de ce savant est fondée.

« Ainsi, j'ai conservé par son procédé pendant plus de quinze jours, au-dessus du mercure, du jus de raisin qu'à cet effet j'avais exprimé d'une grappe enfermée dans une cloche remplie de gaz hydrogène ; au bout de ce temps, j'ai examiné au microscope un peu du dépôt qu'avait abandonné le jus, je l'ai trouvé à peu près amorphe ; mais ayant fait un examen semblable après que, par l'introduction d'un peu d'oxygène sous la cloche, j'eus provoqué la fermentation vineuse du moût de raisin, j'ai trouvé dans le dépôt beaucoup de globules. On serait donc tenté de soupçonner 1° que les graines de ces petits végétaux forment une partie de la matière du dépôt ; 2° qu'elles n'ont encore aucune germination lorsqu'elles sont enfermées dans les grains du raisin, et 3° que cette germination prend naissance dès qu'elles sont exposées à l'influence du gaz oxygène, et que c'est par ce commencement de développement qu'elles deviennent susceptibles d'agir comme la levûre de bière.....

« On sait, d'après M. Thénard, que les jus de fruits mûrs et en général les liqueurs qui éprouvent la fermentation vineuse, abandonnent des dépôts jouissant des mêmes propriétés que la levure. On sait encore qu'une dissolution de sucre à laquelle on a mêlé du blanc d'œuf, peut, moyennant une température d'environ 35 degrés soutenue pendant un certain temps, éprouver la fermentation vineuse et produire un dépôt de levûre.

« D'après ces analogies, j'ai pensé que de pareils dépôts devaient offrir sous le microscope les mêmes traces d'organisation que celles de la levûre de bière ; j'ai en conséquence opéré diverses fermentations en vases clos, notamment sur le jus de groseilles, le jus de raisin, celui de prune, ainsi que sur une dissolution de sucre mêlé de blanc d'œuf, liquides qui avaient été filtrés avant d'être introduits dans leurs appareils respectifs, et en examinant au microscope les dépôts obtenus, j'ai reconnu que chacun de ces dépôts se composait en grande partie de globules analogues à ceux de la levûre de bière, résul-

tats qui, comme on le voit, s'accordent d'une manière remarquable avec les observations de M. Thénard.... »

En résumé l'examen microscopique de la levûre de bière a fourni à Cagniard de Latour les observations suivantes : « 1° la levûre de bière, ce ferment dont on fait tant usage, est un amas de petits corps globuleux susceptibles de se reproduire, conséquemment organisés, et non une substance simplement organique ou chimique, comme on le supposait; 2° ces corps paraissent appartenir au règne végétal et se régénérer de deux manières différentes; 3° ils semblent n'agir sur une dissolution de sucre qu'autant qu'ils sont en état de vie : d'où l'on peut conclure que c'est très probablement par quelque effet de leur végétation qu'ils dégagent de l'acide carbonique de cette dissolution et la convertissent en une liqueur spiritueuse. »

La découverte de Cagniard de Latour fut refaite presque en même temps, d'une manière indépendante, par le Dr Schwann à Iéna et par Kützing à Berlin. Elle fut confirmée par les observations de Quévenne, de Turpin, de Mitscherlich. Dès lors la levûre de bière fut considérée comme un amas de cellules organisées et vivantes.

L'opinion de Cagniard de Latour sur les causes de la fermentation trouva immédiatement en Liebig un puissant contradicteur. Liebig revenant à l'idée dynamique de Stahl et de Willis, considère comme cause de la fermentation « la faculté que possède un corps en décomposition ou en combinaison, c'est-à-dire en action chimique, d'éveiller la même action dans un autre corps, qui se trouve en contact avec lui, ou de le rendre apte à subir l'altération qu'il éprouve lui-même. » Pour lui, le ferment est une substance excessivement altérable, qui se décompose et qui excite la fermentation par suite de l'altération qu'elle éprouve elle-même, en ébranlant par communication et désassemblant le groupe moléculaire de la matière fermentescible.

« Beaucoup de substances azotées, dit-il, qui constituent une partie des plantes et des animaux, subissent une altération progressive dès le moment qu'elles cessent d'appartenir à l'économie, et qu'on les met en contact avec l'eau et avec l'air; elles entrent d'elles-mêmes en *érémacausie* (ἔρεμα, peu à peu, et καῦσις, combustion) ou en putréfaction. On ne peut mettre ni le sang ni les sucs végétaux en contact avec l'air sans leur faire éprouver de modification; il y a absorption d'oxygène, l'érémacausie s'établit, et, par suite de celle-ci, la putréfaction.

« Il faut distinguer plusieurs périodes dans la putréfaction de ces subtances; les combinaisons qui se forment dès le commencement disparaissent vers la fin de la métamorphose. Les produits qui prennent naissance en dernier sont l'acide carbonique, l'ammoniaque, l'eau et un corps analogue à l'ulmine.

« A peu d'exceptions près, les subtances non azotées n'entrent pas d'elles-mêmes en putréfaction lorsqu'elles sont pures. Elles ne se métamorphosent qu'en tant qu'on les met en contact avec des corps déjà en putréfaction, ainsi avec des substances azotées. C'est ainsi qu'en introduisant dans de l'eau sucrée des *matières putréfiées*, telles que de la *chair musculaire*, de l'*urine*, de la *colle de poisson*, de l'*osmazome*, de l'*albumine*, du *fromage*, de la *glaïadine*, du *gluten*, de la *légumine*, du *sang*, on provoque la métamorphose, c'est-à-dire la putréfaction du sucre.

« Il existe un certain corps qui présente cette propriété plus que tout autre, auquel on a donné pour cette raison le nom de *ferment*. On le considère comme une combinaison chimique qui amène la décomposition de l'eau sucrée lorsqu'il se trouve en contact avec elle.

« On a comparé l'action qu'exerce ce corps à l'effet que produisent sur l'eau oxygénée l'argent et le platine, qui en occasionnent la décomposition sans éprouver eux-mêmes la moindre altération ; mais cette manière de voir n'est évidemment que l'expression du phénomène, elle ne nous apprend rien sur la cause qui le provoque

« Le ferment se produit par suite d'une métamorphose, qui s'opère dans les sucs végétaux sucrés au contact de l'air, et qui se développe jusqu'à un certain degré lorsque l'accès de l'air est intercepté. Il renferme tout l'azote des substances azotées contenues dans les sucs végétaux, connues sous le nom d'albumine végétale ou de gluten ; il est donc le résultat d'une certaine altération que ces matières ont subie. Dans la plupart des cas il présente la même nature.

« Lorsqu'on consulte les expériences nombreuses et importantes qui ont été faites sur ce corps par MM. Thénard, Colin et d'autres savants, on observe que c'est une substance excessivement altérable, qui se trouve dans une métamorphose continue, soit en putréfaction, soit en érémacausie ou en fermentation, ou enfin dans une décomposition quelconque....

« M. Thénard a obtenu de 100 parties de sucre de canne 57,5 parties d'alcool de 39° Baumé, correspondant à 52,62 parties d'alcool absolu.

100 parties de sucre ont donc donné :

	51,27 acide carbonique
	52,62 alcool
Ensemble. . .	103,89

« Ainsi, dans l'alcool et l'acide carbonique on retrouve, aussi exactement que possible, le carbone du sucre. L'analyse du sucre de canne a prouvé d'une manière irrécusable que ce dernier renferme les éléments de 4 atomes d'acide carbonique, de 2 atomes d'éther et de 1 atome d'eau.

« En examinant la composition des produits de la fermentation du sucre, on trouve que l'alcool renferme $^2/_3$, l'acide carbonique $^1/_3$ du carbone du sucre ; mais ces produit renferment, en outre, 2 atomes d'hydrogène et 1 atome d'oxygène de plus que le sucre ; il est donc évident que les éléments d'un atome d'eau ont pris part à la métamorphose.

« D'après la quantité de base dont le sucre s'empare pour s'y combiner, et la composition de l'acide saccharique, produit de l'oxydation de sucre par l'acide nitrique, on a tout lieu de croire qu'un atome de sucre renferme 12 équivalents de carbone. Aucun de ces atomes de carbone ne s'y trouve sous forme d'acide carbonique ; car on obtient toute la quantité de carbone à l'état d'acide oxalique, lorsqu'on traite le sucre par le permanganate de potasse, et il est impossible de changer, au moyen d'une matière oxydante, de l'acide carbonique en acide oxalique. L'hydrogène ne se trouve pas dans le sucre sous forme d'éther ; car en le traitant par des acides, principalement par de l'acide hydrochlorique

concentré, on en retire de l'eau et un charbon brun de l'aspect du pourri, et l'on sait qu'aucune combinaison éthérée n'éprouve ce genre de décomposition.

« Le sucre ne renferme donc ni de l'acide carbonique tout formé, ni de l'alcool ou de l'éther, ni aucun autre des produits nombreux qui naissent sous l'influence de certains agents étrangers. D'après sa manière de se comporter, il faut le considérer comme une molécule complexe, qui peut se dédoubler en acide carbonique et alcool par suite d'un nouveau groupement de ses éléments.

« Les éléments du ferment ne prennent donc aucune part à la formation des produits que donne le sucre par la fermentation, ainsi que l'expérience l'a prouvé. Il se fait tout simplement une scission dans une molécule complexe, analogue à celle qui a lieu par l'action de la chaleur sur les substances organiques, avec la différence toutefois que la fermentation s'opère au sein même de l'eau, et que les éléments de celle-ci s'assimilent aux produits formés. Pendant la fermentation du sucre, le ferment a éprouvé une altération non moins sensible, et la quantité en a diminué. Lorsqu'on introduit la partie insoluble, qui reste, après que la fermentation s'est accomplie, dans une autre portion d'eau sucrée, la quantité de ferment diminue encore par cette nouvelle action. Enfin le résidu insoluble, que l'on trouve après cette seconde fermentation, n'exerce plus aucun effet sur une nouvelle portion d'eau sucrée.....

« La forme et la nature de ces précipités insolubles a suggéré à plusieurs physiologistes des vues fort singulières sur la nature de la fermentation. En effet, lorsqu'on examine au microscope de la levure de bière ou de vin délayée dans l'eau, on observe des globules diaphanes et aplaties, qui se trouvent souvent réunis sous forme de chapelets, et présentent ainsi de véritables végétation ; d'autres leur ont trouvé de la ressemblance avec certains infusoires. Ce serait certes un phénomène fort extraordinaire que le gluten et l'albumine, qui n'ont jamais été observés à l'état cristallisé, pussent prendre une forme géométrique en s'altérant dans l'acte de la fermentation du moût de bière et des sucs végétaux. Mais ceci n'a pas lieu ; ces substances se séparent, au contraire, comme toutes celles qui ne présentent pas de texture cristalline, sous forme de globules nageant isolément en s'attachant les uns aux autres. L'aspect qu'ils présentent dans ce cas a conduit certains savants à voir dans le ferment des êtres organisés vivants, des plantes ou des animalcules qui, pour se développer, s'assimilent les éléments du sucre et les rendent comme excréments sous forme d'acide carbonique et d'alcool ; c'est de cette manière qu'ils expliquent la décomposition du sucre et l'augmentation de la masse du ferment dans la fermentation du moût de bière.

« Cette hypothèse se détruit d'elle-même : dans l'eau sucrée pure la soit-disant semence disparaît avec les plantes pendant la fermentation ; la fermentation s'opère, le sucre se décompose en même temps que le ferment, sans que l'on puisse remarquer la naissance ou la reproduction de la semence des plantes ou des animalcules, que ces savants envisagent comme les agents du phénomène.

« Lorsque des matières animales se trouvent en putréfaction, leurs éléments se trouvent dans un conflit continuel, dans un état d'équilibre détruit qui se

varie et se modifie sous l'influence des forces les plus faibles, de matières étrangères, d'affinités étrangères et de la chaleur. Dans un tel état la matière semble présenter le sol le plus fertile pour le développement des espèces les plus inférieures de l'échelle animale, dont les œufs, comme on sait, se répandent partout d'une manière inconcevable ; elles grandissent dans ces matières putrescentes et se multiplient par myriades, en s'assimilant les nouveaux produits formés par la putréfaction. »

En résumé, pour Liebig, la levûre n'est pas organisée. La cause qui engendre la fermentation n'est autre chose que le mouvement qu'un corps en décomposition communique à d'autres matières dans lesquelles les éléments sont maintenus avec une très faible affinité. La levûre de bière et, en général, toutes les matières animales et végétales en putréfaction reportent sur d'autres corps l'état de décomposition dans lequel elles se trouvent elles-mêmes ; le mouvement qui, par la perturbation de l'équilibre, s'imprime à leurs propres éléments se communique également aux éléments des corps qui se trouvent en contact avec elles.

Liebig développa ses opinions dans la plupart de ses ouvrages avec une persistance et une conviction qui les firent triompher peu à peu. Elles furent admises en Allemagne et en France. MM. Frémy et Boutron les appliquèrent à la fermentation lactique en les modifiant cependant légèrement.

Suivant ces deux chimistes, dans les matières capables d'agir comme ferment, le caractère de fermentation varie avec le degré de fermentation de la substance ; elle est, à diverses époques de sa décomposition, ferment alcoolique, ferment lactique..... suivant l'état plus ou moins avancé de son altération.

Berzélius, tout en traitant l'organisation de la levûre de bière de rêverie poético-scientifique, n'adopta pas la doctrine de Liebig. Il ne voyait dans la fermentation qu'une action de contact, due à la *force catalytique*, et dans la levûre qu'un principe amorphe. « Il serait possible, dit-il, que la fermentation vineuse reposât sur le développement des forces d'une nature peu commune, et analogue à l'effet qu'exerce la platine en éponge sur le gaz hydrogène, à l'action décomposante qu'exercent les métaux nobles et leurs oxydes sur le suroxyde hydrique. Aussi les expériences nombreuses sur la fermentation n'ont elles jamais donné de résultats positifs..... La levûre n'est qu'un produit chimique qui se précipite dans la fermentation de la bière et qui prend la forme ordinaire des précipités non cristallins, même inorganiques, de petites boules qui se groupent les unes à la suite des autres en forme d'une chaîne de perles. » Il dit ailleurs : « Il est clair que lorsque des produits de corps organisés se décomposent dans l'eau et que des matières dissoutes se précipitent, ces dernières doivent affecter une forme, et que, comme plusieurs d'entre elles n'affectent pas de formes géométriques régulières, il doit en résulter d'autres formes dépendantes de la nature de ces corps qui influent aussi dans la nature vivante à l'égard de la détermination de ces formes, d'où il est tout naturel qu'elles imitent les formes les plus simples des productions de la vie végétale. Cependant la forme seule ne constitue pas encore la vie. »

Mitscherlich, tout en admettant la nature organisée de la levûre de bière, se

rallia aux idées de Berzélius sur la manière d'agir de la levûre vis-à-vis du sucre. On n'a besoin, dit-il, dans son *Mémoire sur l'affinité chimique* (1843), que d'un pour cent de globules de ferment pour opérer la transformation complète du sucre en alcool et acide carbonique, et quand on prend des globules parfaitement organisés, ils ne subissent presque pas de changement pendant la fermentation ; ils ne la déterminent plus quand on les détruit. En la mettant en contact avec des corps qui ont la propriété d'arrêter la fermentation, on les voit se contracter à l'instant même où ceux-ci les touchent quand on les examine au microscope. Les globules de ferment se comportent donc, vis à-vis du sucre ou vis-à-vis du sucre et de l'eau, qui contiennent les éléments de l'acide carbonique et de l'alcool, absolument comme l'éponge de platine à l'égard de l'eau oxygénée. Les naturalistes qui se sont occupés de l'étude des êtres les plus simples, déclarent que les globules de ferment doivent se ranger parmi ceux-ci ; et, en effet, en considérant leur génération et leur développement, on ne saurait tirer d'autre conclusion. Ils commencent toujours par se former dans les jus fermentescibles des plantes avant que la fermentation ne s'y établisse. »

Dès 1843, Dumas, au contraire, se prononça nettement, dans son *Traité de chimie*, sur les causes de la fermentation ; il regarde celle-ci comme corrélative de la vie d'un être organisé. « Dans les réactions chimiques ordinaires, dit-il, nous voyons un corps s'unir à un autre corps pour former un composé nouveau ; ou bien un corps en déplacer un autre d'une combinaison où il prend sa place en vertu d'une affinité supérieure. Nous expliquons et nous prévoyons les faits, par l'intervention de cette force moléculaire qui préside à toutes les réactions chimiques, de cette affinité qui unit entre elles les molécules des corps différents.

« De même, dans les phénomènes ordinaires de décomposition, nous voyons intervenir tantôt la chaleur, tantôt la lumière, tantôt l'électricité, forces dont l'essence nous échappe, sans doute, mais dont l'effet bien connu tend à séparer les molécules des corps les unes des autres dans des cas bien déterminés.

« La fermentation, au contraire, ne s'explique ni par les lois connues de l'affinité chimique, ni par l'intervention des forces telles que l'électricité, la lumière ou la chaleur, à qui la chimie a si souvent recours.

« L'objet de la fermentation est évident : c'est un artifice à l'aide duquel la nature dédouble les matières organiques complexes, pour les ramener à des formes plus simples qui les conduisent vers la constitution habituelle des composés de la nature minérale.

« Quand on envisage d'un certain point de vue l'ensemble des matières organiques, on voit que les végétaux verts tendent sans cesse, sous l'influence de la lumière, à créer des matières organiques de plus en plus complexes, au moyen des éléments de la nature minérale. Les animaux, au contraire, détruisent les matières organiques et les ramènent sans cesse vers des formes qui tendent à les faire rentrer dans le domaine de la nature minérale, en même temps qu'ils mettent à profit pour leurs besoins les forces qui maintenaient l'état de combinaison de ces matières.

« Les fermentations sont toujours des phénomènes du même ordre que ceux qui caractérisent l'accomplissement régulier des actes de la vie animale.

« Elles prennent des matières organiques complexes ; elles les défont brusquement ou peu à peu, et elles les ramènent en les dédoublant à l'état inorganique.

« A la vérité, il faut souvent plusieurs fermentations successives pour produire l'effet total ; mais la tendance générale du phénomène se manifeste toujours dans chacune d'elles de la manière la plus évidente.

« Le ferment nous apparaît donc comme un être organisé qui absorbe à son profit la force au moyen de laquelle étaient unies les particules du corps qui éprouve la fermentation ; il consomme cette force et se l'approprie. Les particules du corps désunies se séparent en produits plus simples.

« Le rôle que joue le ferment, tous les animaux le jouent; on le retrouve même dans toutes les parties des plantes qui ne sont pas vertes. Tous ces êtres ou tous ces organes consomment des matières organiques, les dédoublent et les ramènent vers les formes plus simples de la chimie minérale.

« Tous ces caractères se reproduisent à un degré égal dans la fermentation alcoolique, type ordinaire des fermentations, et dans la fermentation putride, phénomène que les chimistes ont voulu dans ces dernières années en séparer, mais que l'instinct des anciens en avait rapproché à si juste titre.

« Ainsi, dans toute fermentation apparaît comme agent principal une matière azotée, organisée, qui semble vivre et se développer.

« Et comme matériaux, une ou plusieurs substances organiques complexes qui, se dédoublant, se transforment de la sorte en produits plus simples et plus rapprochés des formes de la chimie minérale.

« Pour compléter l'analogie entre les ferments et les animaux, on doit ajouter que, de même qu'il faut aux animaux pour vivre et se développer une nourriture formée de matières animales, de même tous les ferments exigent, pour se développer, une nourriture formée aussi de ces mêmes matières animales dont les animaux se nourrissent.

« Dès qu'un ferment trouve réunies les conditions de son existence, c'est-à-dire une matière organique à décomposer, et celle de son développement, c'est-à-dire une matière organisée ou organisable à s'assimiler, ce ferment semble donc agir et se développer comme le ferait une suite de générations d'êtres organisés quelconques.

« Comme tous les liquides de l'économie animale ou végétale présentent réunies les conditions que nous venons d'exprimer, les effets résultant de l'action des ferments pendant la vie ou après la mort des êtres organisés doivent être immenses, et ils le sont en effet.

« Combien de maladies qui résultent de l'introduction fortuite d'un ferment dans le sang, et qui ne sait que ces maladies sont graves, sinon presque toujours mortelles. On comprend sans peine l'épouvantable désordre qui doit résulter pour l'économie de l'envahissement soudain d'un liquide important par des myriades d'êtres microscopiques, se multipliant à l'infini aux dépens de la matière animale qu'ils décomposent. C'est ainsi qu'agissent les résorptions purulentes, les piqûres anatomiques et tant d'autres inoculations de matières animales affectées d'une fermentation et pouvant la développer et l'étendre à d'autres matières saines. »

Gerhardt, dans son beau *Traité de chimie organique* (1856), soutint et développa les idées de Liebig. « Les phénomènes de fermentation et de putréfaction ont cela de remarquable que non seulement les matières azotées, fort altérables, s'y détruisent, mais encore qu'elles entraînent la décomposition de beaucoup d'autres substances qui, seules, résisteraient parfaitement. Ainsi, l'eau sucrée pure se conserve indéfiniment sans altération ; mais lorsqu'elle est mélangée avec des matières albuminoïdes en voie de décomposition (par exemple, avec de la levûre de bière), les molécules du sucre fermentent, c'est-à-dire qu'elles subissent de leur côté une transformation ayant pour effet la production de l'alcool et de l'acide carbonique ; le sucre se détruit donc en même temps que la matière azotée. Il en est de même de la cellulose qui compose la fibre végétale ; dépouillée de toutes les substances étrangères, elle est parfaitement inaltérable à l'air ; mais telle qu'elle se trouve dans les parties végétales où elle est imprégnée de matières azotées, elle est susceptible de se pourrir au contact de l'air et de l'humidité, c'est-à-dire d'éprouver une combustion lente.

« D'après cela, il faut, dans les décompositions dites spontanées, distinguer le ferment ou l'agent qui les provoque par l'effet de sa propre altération, et la substance fermentescible ou putréfiable qui éprouve une transformation par son contact avec le ferment. Cette transmission de l'état de décomposition n'est pas provoquée par l'affinité des éléments du ferment pour les éléments de la substance en contact avec lui, comme dans les réactions chimiques ordinaires ; dans la fermentation du sucre, par exemple, la somme des produits (alcool et acide carbonique) représente exactement la somme des éléments du sucre.

« Quelques chimistes, Berzélius entre autres, expliquent cette circonstance en attribuant au ferment une vertu particulière, une *force catalytique*, qui le rendrait apte à agir par sa seule présence, par son seul contact, et sans l'intervention de ses éléments dans la composition des produits de métamorphose de la substance fermentescible. Cette explication, évidemment, n'en est pas une ; car tous les corps, pour réagir, ont besoin d'être en contact ; et si, dans les fermentations, les éléments du ferment, par leur contact, ne se combinent pas avec les éléments de la substance fermentescible, ce n'est pas expliquer ce phénomène que de l'appeler catalytique, ce n'est que remplacer un nom de la langue vulgaire par un mot grec : on ne voit pas ce que la science peut y gagner.

« M. Liebig explique ce phénomène d'une manière beaucoup plus rationnelle. Selon ce chimiste, toute substance qui se décompose ou qui se combine se trouve dans un état de mouvement, ses molécules sont dans un état d'ébranlement ; or, puisque le frottement, le choc, l'ébranlement mécanique, suffisent déjà pour provoquer la décomposition de beaucoup de corps (acide chloreux, chlorure d'azote, argent fulminant), à plus forte raison une décomposition chimique, où l'ébranlement moléculaire est plus intime, peut-elle exercer de semblables effets sur certaines substances. On connaît d'ailleurs des corps qui, seuls, ne se décomposent pas sous certaines influences, mais qui s'attaquent s'ils se trouvent en contact avec d'autres corps incapables de résister à celles-ci. Ainsi le platine seul ne se dissout pas dans l'acide nitrique, mais, allié à l'argent, il en est aisément dissous ; le cuivre pur n'est pas attaqué par l'acide sul-

furique, mais il s'y dissout s'il se trouve allié à du zinc, etc. Suivant M. Liebig, il en est de même des ferments et des substances fermentescibles ; le sucre, qui ne s'altère pas tout seul, s'altère, c'est-à-dire fermente, lorsqu'il est en contact avec une matière azotée en voie d'altération, avec un ferment. Toute substance azotée peut agir comme ferment, lorsqu'elle est capable d'être influencée par l'air et de communiquer son ébranlement moléculaire à d'autres matières qui se trouvent en contact avec elle. L'oxygène de l'air est donc le *primum movens* des fermentations ; il suffit qu'il donne la première impulsion, pour que l'ébranlement moléculaire se communique, non seulement à toutes les parties de la substance azotée attaquée par lui, mais encore à d'autres matières qui se trouvent en contact avec cette substance azotée ; celle-ci peut même continuer de s'altérer à l'abri de l'air, pourvu qu'elle y ait d'abord été exposée le temps nécessaire à une altération commençante, à une manifestation du mouvement.

« Parmi les substances azotées, les substances albuminoïdes se distinguent surtout par leur aptitude à remplir le rôle de ferments ; c'est à elles que la lie de vin, la levûre de bière, la diastase, le fromage, le sang, la chair musculaire, le blanc des amandes (synaptase, émulsine), doivent la propriété d'exciter la fermentation ou la putréfaction dans d'autres substances. Tous ces ferments commencent par s'altérer au contact de l'air, puis, quand la décomposition s'est établie, elle se continue sans le secours de cet agent et se communique à d'autres substances. C'est ce qui explique les altérations si promptes qu'une petite quantité d'une matière en fermentation ou en putréfaction provoque dans des substances entièrement saines ; on comprend ainsi l'effet de la levûre de bière sur l'eau sucrée, du lait aigri sur le lait frais, des résorptions purulentes sur le sang, des piqûres anatomiques et de tant d'autres inoculations de matières animales affectées d'une fermentation et pouvant se développer dans d'autres matières.

« A proprement parler, un ferment n'est donc pas une substance *sui generis* ; c'est tout corps qui est dans un état de décomposition, et qui par son contact avec un autre y provoque des métamorphoses chimiques. Un même ferment, en passant par plusieurs degrés de décomposition, peut réagir différemment suivant l'état d'altération où il se trouve (Boutron et Frémy). C'est ainsi que la diastase, qui peut transformer l'amidon en dextrine et en glucose, devient propre à produire de l'acide lactique quand elle a été exposée pendant quelque temps à l'air humide.....

« Les ferments sont toujours dépourvus de forme géométrique ; comment, d'ailleurs, seraient-ils capables de prendre une forme régulière et de cristalliser, leurs éléments se trouvant dans un état de conflit, dans un état de transposition continuelle ?

« Lorsqu'on examine la levûre de bière au microscope, on la trouve entièrement formée de globules ou de corpuscules ovoïdes de $^1/_{100}$ de millimètre de diamètre ; souvent leur pourtour semble garni de petits appendices ; dès que la fermentation est en train, les globules s'agitent en tous sens, et, si la substance soumise à la fermentation est mêlée d'une matière albuminoïde, ils deviennent plus volumineux et semblent s'accroître par des appendices latéraux. Ce phé-

nomène a conduit plusieurs savants à considérer la levûre comme un être organisé : Desmazières en fait un animalcule monade, le *Mycoderma cerevisiæ;* suivant Cagniard-Latour, Turpin, Schwann, Mitscherlich, etc., elle serait une espèce de végétal, un champignon se développant dans la fermentation par voie de bourgeonnement. M. Mitscherlich distingue, dans les globules de levûre, une partie tégumentaire solide et une partie interne liquide; il pense que les globules se multiplient de telle sorte que le tégument de chaque individu crève, pour livrer passage au contenu, qui se constitue à son tour en un nouveau globule. En effet, lorsqu'on examine au microscope un globule de levûre déposé dans de l'extrait de malt, on remarque au bout de quelque temps, sur la paroi du globule, une espèce de gonflement qui, formant d'abord un petit point presque imperceptible, produit peu à peu un globule semblable au globule primitif; puis ce nouveau globule en engendre un autre, et ainsi de suite, de manière qu'au bout de quelques jours on en trouve un très grand nombre, ordinairement réunis sous forme de chapelet. La levûre semble donc se développer et se multiplier comme le ferait une série de générations d'êtres organisés.

« Mais le mouvement et le développement des globules de la levûre n'est pas un phénomène vital ; on aperçoit un mouvement semblable dans tous les liquides qui tiennent un corps solide en suspension pendant qu'ils éprouvent eux-mêmes une réaction chimique; et l'accroissement de volume n'est aussi qu'apparent, par suite du contact immédiat des globules déjà formés avec le liquide qui contient la matière nécessaire à la production de nouveaux globules. Il est naturel que cette production de nouvelle levûre se fasse, non à distance des globules déjà formés, mais au contact immédiat, cette intimité de contact étant précisément indispensable pour qu'une matière qui se trouve dans un état d'altération opère la décomposition d'une autre matière.

« D'ailleurs les ferments n'ont pas toujours les caractères de la levûre de bière ; ils peuvent même être liquides ou en dissolution (comme, par exemple, la diastase), et ils ne se multiplient que dans les matières qui en renferment les éléments nécessaires. Dans le moût de bière on observe une génération de nouvelle levûre, parce qu'il renferme des matières albuminoïdes qui s'y transforment peu à peu, tandis que l'eau sucrée pure, mise en fermentation avec de la levûre, n'en engendre pas de nouvelle.

« Sans doute on observe fréquemment, dans les matières putrides, des infusoires ou des moisissures ; mais la présence de ces êtres microscopiques est entièrement fortuite, et s'explique si l'on songe que l'eau la plus pure n'en est jamais exempte, à moins d'être portée à une température qui en détruise les germes et d'être entièrement préservée du contact de l'air qui les y apporte. Il est naturel d'ailleurs que les infusoires se multiplient dans les matières en putréfaction, puisque celles-ci, en se décomposant, fournissent précisément les matériaux nécessaires à l'entretien des plantes et des animaux placés au bas de l'échelle. La présence des insectes et des vers dans une substance putride en hâte naturellement aussi la décomposition, parce que ces êtres y déposent leurs propres excréments, c'est-à-dire des matières en décomposition, des ferments, dont l'activité vient s'ajouter aux influences déjà agissantes.

« Dans tous les cas, les êtres organisés ne sont jamais les causes déterminantes des fermentations ou des putréfactions ; des infusoires, des vers, des moisissures ou des champignons s'y développent lorsque des germes, déjà contenus dans les matières avant la décomposition ou apportés du dehors pendant qu'elle s'opère, trouvent un terrain favorable à leur développement.

« Plusieurs savants sont d'une opinion contraire. Schwann et quelques autres physiologistes admettent que les décompositions spontanées des matières végétales ou animales sont déterminées par certains germes qui, d'abord répandus dans l'atmosphère, et se déposant ensuite dans ces matières, s'y développent à leurs dépens et provoquent ainsi leur altération ; les germes, et non l'oxygène de l'air, seraient donc le *primum movens* des phénomènes de fermentation et de putréfaction.

« Cette opinion se fonde sur les faits suivants : lorsqu'on chauffe un ballon contenant de la viande et de l'eau, de manière à chasser tout l'air par l'ébullition, et qu'on n'y fait ensuite arriver que de l'air obligé de traverser d'abord un tube chauffé au rouge, la viande ne se putréfie pas, mais elle se conserve parfaitement pendant quelques semaines, même par les chaleurs de l'été. On obtient le même résultat avec le moût de raisin, qui ne fermente pas dans ces conditions, Il ne se produit dans ces circonstances ni infusoires, ni moisissures (Schwann, Ure, Helmholtz).

« On a fait des expériences semblables en tamisant l'air à travers du coton (Schrœder et Durch). Le moût de bière se conserve pendant plusieurs semaines, en été, si on n'y fait arriver que de l'air ainsi tamisé ; il en est de même du bouillon et de la viande récemment bouillie dans l'eau.

« Mais aux faits précédents on peut opposer ceux-ci : le lait récemment bouilli se congule, s'aigrit et se putréfie tout aussi bien dans l'air tamisé que dans l'air non tamisé. La viande seule, non trempée dans l'eau, mais simplement chauffée au bain-marie, ne se conserve pas non plus dans l'air tamisé ; seulement, lorsque la putréfaction du lait ou de la viande a lieu dans l'air tamisé, on ne découvre parmi les produits de la putréfaction ni infusoires, ni moisissures.

« Il est évident, d'après cela, que c'est bien l'air qui apporte et dépose dans les matières en putréfaction les germes des êtres organisés, mais il n'en est pas moins certain que ceux-ci ne sont pas la cause première de la décomposition, puisqu'elle peut s'effectuer sans leurs concours. Si, dans les premières expériences, l'air calciné ou tamisé s'est montré beaucoup moins actif que l'air non soumis à ce traitement, c'est que la chaleur rouge ou le tamisage enlève à l'air non seulement les germes des infusoires et des moisissures, mais encore les débris des matières en décomposition qui y sont suspendues, c'est-à-dire les ferments dont l'activité viendrait s'ajouter à celle de l'oxygène de l'air. »

« A mon sens, dit M. Pasteur, voici surtout la cause du succès graduel que les idées de M. Liebig ont acquis auprès des chimistes. Depuis vingt ans on a découvert un grand nombre de phénomènes que l'on range à côté de la fermentation alcoolique proprement dite, et dans lesquels il a paru impossible de reconnaître l'existence de végétation cryptogamiques particulières, mais dans toutes il y avait une matière, ayant eu vie, en voie d'altération. Et, par exemple, qu'on

place du sucre dissous additionné de craie avec une matière animale azotée quelconque, le caséum, le gluten, la fibrine, la gélatine, la présure, une membrane animale ..., on voit peu à peu le sucre devenir acide lactique. Or ces matières animales sont de structure, de nature, de formes très diverses, et l'effet définitif sur le sucre est le même. Il n'y a qu'une chose qui paraît être semblable dans ces matières azotées, c'est leur décomposition graduelle. La corrélation se montre donc entre la transformation du sucre en acide lactique et une altération, un mouvement de décomposition.....

« C'est ainsi que l'idée de Cagniard de Latour qui avait eu d'abord un certain crédit fut abandonnée peu à peu. On ne contestait pas, beaucoup de personnes du moins, que la levûre de bière fût organisée, mais on croyait qu'elle se détruisait en partie par la fermentation, comme l'avait dit M. Thénard, et que, ressemblant à cela à toutes les autres matières azotées jouant le rôle de ferment, c'était à cette propriété qu'elle devait son action sur le sucre. Telle est la pensée de M. Liebig. »

M. Berthelot, dans sa *Chimie organique fondée sur la synthèse*, considère la fermentation comme le produit de l'action d'une substance élaborée par les organismes ferments, comparant en cela les fermentations alcoolique et lactique, à la conversion de l'amidon en dextrine et en sucre sous l'influence de la diastase (ferment soluble non organisé).

D'après les expériences de ce savant chimiste, toute matière azotée analogue à l'albumine peut jouer le rôle de ferment alcoolique, si l'on se place dans des circonstances convenables, sans qu'il se développe nécessairement des globules de levûre.

Si l'on abandonne à elle-même une dissolution sucrée contenant une matière azotée d'origine animale (albumine, gluten, fibrine, gélatine, etc.), le sucre entre peu à peu en fermentation alcoolique, suivant les expériences de Colin ; mais au lieu de disparaître dans l'espace de quelques heures comme dans le cas de levûre, il exige pour se détruire quelques semaines ou même quelques mois. D'ailleurs une portion du sucre échappe à la réaction, restant intacte, en subissant des altérations d'un autre ordre. La matière azotée elle-même se décompose autrement qu'elle ne le ferait en présence de l'eau seule ; elle se détruit sans pourrir. L'influence de la matière sucrée et de la matière azotée est donc ici réciproque.

Ceci posé, il est nécessaire d'envisager deux cas essentiellement distincts ; ou bien la fermentation a lieu avec le concours de l'air, ou bien l'air est exclu pendant le cours des expériences. Dans le premier cas, le liquide se remplit de globules de levûre de bière en même temps que la fermentation se développe, et il semble que ces globules sont nécessaires à l'accomplissement de la fermentation alcoolique. Si, au contraire, on abandonne le sucre de canne ou la glucose dans une étuve avec du carbonate de chaux et une matière azotée d'origine animale, en excluant l'air atmosphérique, on voit se développer la fermentation alcoolique, et cependant, *à aucun moment de l'expérience les globules de levûre ne se manifestent*. On rend ces résultats plus manifestes en employant la gélatine et en opérant uniquement avec des liquides limpides et des substances solubles.

Ainsi, un mélange de 1 p. de gélatine, 10 p. de glucose, 5 p. de bicarbonate

de soude et 100 p. d'eau, privé d'air par un courant d'acide carbonique et maintenu à 40°, entre en fermentation au bout de quelques semaines et donne une proportion considérable d'alcool. En même temps il se forme un léger dépôt insoluble constitué par de fines granulations moléculaires amorphes. D'après ces faits, les globules de levûre ne sont point nécessaires pour provoquer la formation de l'alcool ; le même effet pouvant être produit soit avec leur concours, soit sans leur concours, on doit recourir, suivant M. Berthelot, à une interprétation plus générale. (Berthelot, *Mémoire sur la fermentation alcoolique*, 1857).

Il nous faut maintenant revenir sur les produits de la fermentation alcoolique. Nous avons vu que Dumas et Boullay indiquèrent que le sucre de canne ne peut fermenter sans assimiler les éléments d'une molécule d'eau. En 1838, Dubrunfaut alla plus loin, et reconnut expérimentalement que le sucre de canne, avant de fermenter, se transformait en sucre incristallisable. Lavoisier avait constaté la présence, dans les produits de la fermentation alcoolique, d'une petite quantité d'un acide organique, fait confirmé ensuite par Thénard et par tous les observateurs qui se sont occupés de cette fermentation. Lavoisier croyait que cet acide était l'acide acétique ; ensuite on pensa que c'était de l'acide lactique.

En 1856, Dubrunfaut, en dosant l'acide carbonique dégagé par la fermentation observa qu'on ne peut faire expérimentalement l'équation des sucres fermentescibles avec de l'alcool et de l'acide carbonique seuls.

Enfin, en 1860, M. Pasteur, dans son *Mémoire sur la fermentation alcoolique*, démontra par une série de recherches d'un haut intérêt et par des expériences indiscutables : 1° que dans toute fermentation alcoolique il se forme, outre l'alcool et l'acide carbonique, termes principaux, de la glycérine et de l'acide succinique ; 2° que la glycérine et l'acide succinique sont produits aux dépens des éléments du sucre et que la levûre n'y prend aucune part (1) ; 3° qu'en outre le sucre cède une certaine portion de sa substance à la levûre nouvelle qui se développe ; 4° que l'acide lactique, dont on avait observé la production en quantités variables dans la fermentation alcoolique, est le résultat d'une fermentation spéciale, différente de la fermentation alcoolique et marchant parallèlement avec elle.

« On peut, dit M. Pasteur, par des moyens très divers, mettre en évidence la formation de l'acide succinique dans la fermentation. L'un des plus simples consiste à évaporer le liquide fermenté après l'avoir filtré pour séparer la levûre. Le résidu est traité à diverses reprises par de l'éther que l'on abandonne ensuite dans un verre à une évaporation spontanée. Le lendemain, toutes les parois sont couvertes de cristaux d'acide succinique. Au fond se trouve un sirop rempli de pareils cristaux et formé à peu près exclusivement par de la glycérine saturée d'acide succinique. L'éther dissout toujours partiellement la glycérine dans ces conditions....

« Quant à la glycérine, on opère à peu près comme il vient d'être dit ; seule-

(1) L'acide succinique avait été observé dans les liquides fermentés, avant M. Pasteur, par le Dr Schmidt, de Dorpat, ainsi que par Schuntz, dans la fermentation du sucre au moyen de la garance. Mais ces faits avaient passé inaperçus et étaient oubliés au moment où M. Pasteur reprit la question.

ment, au lieu de reprendre le résidu de l'évaporation du liquide fermenté par l'éther, on se sert d'éther mêlé d'alcool. Ce mélange dissout l'acide succinique et la glycérine, et laisse des matières extractives azotées. On évapore, on sature par l'eau de chaux, on évapore de nouveau à siccité et on reprend par le même mélange d'alcool et d'éther qui ne dissout que la glycérine sans toucher au succinate de chaux. »

Voici comment M. Pasteur dose la glycérine et l'acide succinique :

Le liquide, lorsque la fermentation est achevée et que tout le sucre a disparu, ce qui exige de quinze à vingt jours dans de bonnes conditions, est filtré sur un filtre dont la tare a été faite avec un autre filtre du même papier. Après dessiccation à 100°, une pesée donne le poids à l'état sec du dépôt de levûre qui s'est rassemblé au fond du vase. Le liquide filtré est soumis à une évaporation très lente (à raison de 12 à 20 heures par demi-litre). Lorsqu'il est réduit à 10 ou 20 cent. cubes, on achève l'opération dans le vide sec. Le résidu sirupeux de la capsule est traité à diverses reprises par un mélange d'alcool et d'éther, formé de 1 partie d'alcool à 30 ou 32, et de $^1/_4$ partie d'éther rectifié. Après 6 ou 7 lavages, il ne reste plus d'acide succinique ni de glycérine. Le liquide éthéré alcoolique est distillé dans un matras, puis évaporé au bain-marie dans une capsule, puis dans le vide sec. On ajoute au résidu de l'eau de chaux pure jusqu'à neutralisation ; on évapore de nouveau et on reprend la masse sèche par le mélange d'alcool et d'éther qui ne dissout plus que la glycérine, laissant le succinate de chaux sous forme d'une poudre cristallisée, souillée d'une petite quantité de matière extractive et d'un sel de chaux à acide incristallisable. Le succinate de chaux se purifie facilement par un traitement à l'alcool à 80 p. 100, qui ne dissout que les matières étrangères. La solution alcoolique éthérée de glycérine est évaporée et pesée, après dessiccation dans le vide sec.

A l'aide de ce procédé, M. Pasteur a montré que la glycérine et l'acide succinique étaient des produits constants de la fermentation alcoolique. Faisons voir par un exemple particulier l'application de cette méthode :

« Je mets à fermenter, dit M. Pasteur, dans un flacon muni d'un tube à gaz plongeant dans l'eau :

Sucre candi	100 gr.,000
Eau pure	700, 000
Levûre humide	6, 254

« La fermentation dure très longtemps, parce qu'il y a très peu de levûre.

« Une autre portion de la même levûre pesant 8 gr., 254, desséchée à 100° laisse un résidu de 1 gr., 582.

« Les 6 gr., 254 de levûre employée ne renfermaient donc que 1 gr., 198 de matière sèche.

« Lorsque la cessation de tout dégagement de gaz et l'essai à la liqueur cuivrique eurent indiqué que tout le sucre avait disparu, le liquide fut filtré et le dépôt de levûre recueilli sur un filtre taré, puis pesé après dessiccation à 100°.

« Le liquide évaporé avec les ménagements nécessaires devint sirupeux et se remplit de longs cristaux feuilletés d'acide succinique. La cristallisation de cet acide n'a lieu que dans des cas exceptionnels, lorsqu'on n'a employé que très peu de

levûre. C'est qu'alors les matières albuminoïdes cédées par la levûre au liquide fermenté sont en quantité relativement faible. La cristallisation de l'acide succinique n'a pas lieu si la levûre a fourni beaucoup de matières solubles.

« Le résidu de l'évaporation dans le vide sec est traité par le mélange d'alcool et d'éther à diverses reprises. Il laisse une masse brune, plastique, qui, reprise par l'eau et desséchée, constitue une matière très complexe, dont la teneur en azote était, dans le cas actuel, de 3,8 pour 100.

« Dissoute dans de l'eau sucrée, elle peut y produire un commencement de fermentation alcoolique si l'on y sème quelques globules de levûre frais. Elle a les propriétés générales de l'extrait d'eau de levûre et une composition analogue.

« Le liquide alcoolique éthéré évaporé a été neutralisé par l'eau de chaux, il a exigé pour la saturation 0,350 de cette base. S'il n'y avait que de l'acide succinique, cette proportion de chaux en accuserait 0 gr., 737.

« Le liquide sucré, évaporé avec les ménagements nécessaires, est traité de nouveau par le mélange d'alcool et d'éther, qui, cette fois, ne dissout que la glycérine et ne touche pas au succinate de chaux. Ce sel est tout à fait insoluble dans le mélange alcoolique éthéré. Le nouveau liquide tenant en solution la glycérine est évaporé avec les mêmes soins. Après plusieurs jours de dessiccation dans le vide, la glycérine pèse 3,640. Analysée dans cet état, sans autre purification, elle a donné les résultats suivants :

0 gr., 410 de matière ont fourni 0,583 d'acide carbonique et 0,321 d'eau, nombres qui correspondent à :

	Trouvé	Calculé
Carbone	38,78	39,13
Hydrogène	8,70	8,09

« Quant au résidu laissé insoluble dans le dernier traitement par l'alcool et l'éther, il est grenu, cristallin et souillé par place d'une matière cornée hygrométrique, qu'il est facile d'enlever en laissant digérer le sel sec avec de l'alcool à 80° pendant une nuit à la température ordinaire. Il est inutile d'agiter. On recouvre seulement la capsule d'une lame de verre.

« Il reste encore du succinate de chaux cristallisé, à peine coloré, et offrant exactement, après dessiccation dans l'étuve à l'huile, la composition du succinate de chaux, $C^8H^4O^6$, $2CaO$. Son poids était égal à 0,890, ce qui correspond à 0,673 d'acide succinique. Le poids de chaux nécessaire pour la saturation correspondait, au contraire, ainsi que je l'ai fait remarquer, 0,737 d'acide succinique. La différence tient à ce qu'une petite quantité de la chaux est employée à saturer, outre l'acide succinique, cette matière incristallisable (jouant le rôle d'acide à équivalent élevé) qui souille le succinate de chaux et que l'on enlève par l'alcool à 80°. C'est une substance qui prend naissance pendant la fermentation par suite des mutations qui s'accomplissent dans les principes de la levûre. Son poids n'atteint que 1 à 2 décigrammes à l'ordinaire pour une fermentation de 100 gr. de sucre ; mais sa proportion varie avec le poids de levûre employé, et il y en a d'autant plus que l'on a employé moins de levûre. Ainsi, dans le cas actuel, son poids s'est élevé jusqu'à 0gr., 500. Cette circonstance est remarqua-

ble, parce qu'elle tend à faire croire que la matière qui souille le succinate de chaux est le produit de l'altération des globules de levûre. Moins on emploie de levûre, plus il y a de désorganisation dans les globules, et plus augmente le poids des matières qui sont le produit de cette désorganisation.

« En résumé, nous avons employé :

100 gr. de sucre et 1 gr., 198 de levûre, et nous avons obtenu après la fermentation :

Acide succinique $C^8H^6O^8$	0,673
Glycérine	3,640
Total	4,313

« Nous verrons bientôt que la proportion de sucre qui échappe à l'équation de Lavoisier et de Gay-Lussac est sensiblement plus élevée que ne l'indique ce résultat. Un poids de sucre assez notable se transforme encore en d'autres produits différents de l'acide succinique et de la glycérine. »

M. Pasteur s'assura par des expériences directes que les éléments de l'acide succinique et de la glycérine sont empruntés au sucre, et que la levûre n'y prend aucune part.

« Le poids total de la levûre employée, dans l'expérience rapportée ci-dessus, était 1,198.

« Or, en déterminant : 1° le poids de levûre déposée après l'avoir recueillie sur un filtre taré et l'avoir desséchée à 100° ; 2° le poids de matière extractive insoluble dans le premier traitement par l'alcool et l'éther ; 3° le poids de matière qui souillait le succinate de chaux et que nous avons enlevée par l'alcool à 80 degrés, j'ai trouvé (toutes les pesées ayant été faites à 100 degrés dans les mêmes conditions jusqu'à ce que les poids soient devenus invariables) :

Levûre — dépôt après la fermentation	1,700
Extrait insoluble dans l'alcool et l'éther	0,631
Matière souillant le succinate de chaux	0,500
	2,831

« Si l'on défalque le poids primitif de la levûre, 1 gr., 198, on trouve 1 gr., 633 qui est l'excès du poids de la levûre et de ses matières solubles après la fermentation, sur ce qu'ils étaient auparavant. 100 gr. ont donc cédé plus de 1 $^1/_2$ gr. à la levûre.

« Nous verrons que dans ce poids entre pour une bonne part la cellulose des nouveaux globules qui se sont formés pendant la fermentation elle-même. Quoi qu'il en soit, nous voyons que la levûre prend quelque chose au sucre, et si nous ajoutons ce que le sucre cède de son côté, aux poids de glycérine et d'acide succinique, nous trouvons :

Glycérine	3,640
Acide succinique	0,673
Cellulose et matières indéterminées	1,633
	5,946

« Nous n'avons pas fini encore avec cette étude des transformations que le sucre éprouve en dehors de l'équation théorique $C^{12}H^{12}O^{12} = 4CO^2 + 2C^4H^6O^2$. Poursuivons-la dans une autre direction fort intéressante.

« Un examen attentif des résultats qui précèdent conduit bien vite à une réflexion importante. Comparons les formules du sucre, de l'acide succinique et de la glycérine :

Sucre fermentescible	$C^{12}H^{12}O^{12} = 180$	$C = 6,\ H = 1,\ O = 8$
Acide succinique	$C^8H^6O^8 = 118$	
Glycérine	$C^6H^8O^6 = 92$	

« On voit immédiatement que l'acide succinique est moins hydrogéné que le sucre, et que la glycérine l'est davantage, et qu'en faisant la somme des équivalents de l'acide succinique et de la glycérine, le carbone, l'hydrogène et l'oxygène se trouvent dans les rapports où ils existent dans le sucre.

« En d'autres termes, si l'analyse des produits de la fermentation alcoolique nous avait donné des poids de glycérine et d'acide succinique qui fussent dans le rapport de 92 glycérine et 118 acide succinique, il serait facile de comprendre que le sucre peut être la source de ces deux produits. Mais, tout au contraire, le rapport des poids de la glycérine et de l'acide succinique au lieu d'être $\frac{92}{118} < 1$, est à peu près $\frac{3,5}{0,7} = 5$.

« Il est donc matériellement impossible que le sucre donne de l'acide succinique et de la glycérine dans les proportions précédentes sans fournir en même temps un autre produit soit beaucoup moins hydrogéné, soit beaucoup plus oxygéné que le sucre lui-même. Mais où rencontrer ce produit très oxygéné ? Son poids sera relativement considérable à cause de la grande différence entre les proportions de la glycérine et de l'acide succinique. Il est facile de voir par la comparaison des formules du sucre, de la glycérine, de l'acide succinique, que le poids du corps dont l'existence est commandée par les proportions relatives de ces deux derniers produits, doit s'élever à plus de 1 gr., à moins que ce ne soit de l'acide carbonique, auquel cas son poids pourrait être moindre.

« Ces réflexions, jointes aux résultats de mes analyses des produits solides de la fermentation, me portèrent à croire que l'équilibre entre l'acide succinique et la glycérine devait être rétabli par les substances volatiles de la fermentation, et celles-ci étant formées d'eau, d'alcool, et d'acide carbonique, la compensation cherchée ne pouvait être due qu'à l'acide carbonique. »

C'est, en effet, ce que constata M. Pasteur en dosant l'acide carbonique produit dans la fermentation avec tous les soins désirables.

En résumé, 100 parties de sucre de canne $C^{12}H^{11}O^{11}$, correspondant à 105,26 de sucre de raisin $C^{12}H^{12}O^{12}$, fournissent à peu près par la fermentation :

Alcool	51,11	
Acide carbonique	48,89	(quantité conforme à l'équation de Gay-Lussac)
	0,53	(excès sur cette équation)
Acide succinique	0,67	
Glycérine	3,16	
Matière cédée à la levûre	1,00	
	100,00	

Ainsi sur 100 parties de sucre de canne, 95 parties environ se décomposent d'après l'équation de Gay-Lussac ; 4 parties se détruisent en donnant de l'acide succinique, de la glycérine et de l'acide carbonique ; 1 partie s'ajoute à la levûre de nouvelle formation.

M. Pasteur représente par l'équation suivante la décomposition des 4 parties de sucre qui fournissent l'acide succinique et la glycérine :

$$\underset{\text{Sucre}}{49\,C^{12}H^{11}O^{11}} + \underset{\text{Eau}}{109\,HO} = \underset{\text{A. succinique}}{12\,C^{8}H^{6}O^{8}} + \underset{\text{Glycérine}}{72\,C^{6}H^{8}O^{6}} + \underset{\text{A. carb.}}{60\,CO^{2}}$$

Il se forme donc une certaine quantité d'acide carbonique intimement lié à l'existence de l'acide succinique et de la glycérine.

Lavoisier signala le premier, comme nous l'avons déjà dit, parmi les produits de la fermentation, un acide organique, qu'il croyait être de l'acide acétique ; plus tard, on prit cet acide pour de l'acide lactique. « La vérité est, dit M. Pasteur, que l'acide lactique pas plus que l'acide acétique ne sont des produits de la fermentation alcoolique. Lorsqu'on trouve de l'acide acétique, c'est que le liquide fermenté a eu le contact de l'air dans des conditions toutes particulières : quant à l'acide lactique, c'est un produit également accidentel. Les expériences les plus précises et les plus multipliées m'ont prouvé qu'il ne se forme pas la plus petite quantité d'acide lactique dans la fermentation alcoolique. Toutes les fois qu'il y apparaît, et le cas est des plus rares, à moins qu'on ne choisisse les conditions favorables, on peut être assuré que la levûre de bière est mêlée de levûre lactique. »

« Mon opinion présente la plus arrêtée, ajoute M. Pasteur à la fin de la première partie de son Mémoire, sur la nature de la fermentation alcoolique, est celle-ci : L'acte chimique de la fermentation est essentiellement un phénomène corrélatif d'un acte vital, commençant et s'arrêtant avec ce dernier. Je pense qu'il n'y a jamais fermentation alcoolique sans qu'il y ait simultanément organisation, développement, multiplication de globules, ou vie poursuivie, continuée, de globules déjà formés. L'ensemble des résultats de ce Mémoire est en opposition complète avec les opinions de MM. Liebig et Berzélius.

« Maintenant en quoi consiste pour moi l'acte chimique du dédoublement du sucre, et quelle est sa cause intime ? J'avoue que je l'ignore complètement.

« Dira-t-on que la levûre se nourrit de sucre pour le rendre ensuite comme un excrément sous forme d'alcool et d'acide carbonique ? Dira-t-on au contraire que la levûre produit en se développant une matière telle que la pepsine, qui agit sur le sucre et disparaît aussitôt épuisée, car on ne trouve aucune substance de cette nature dans les liqueurs ? Je n'ai rien à répondre au sujet de ces hypothèses. Je ne les admet ni les repousse, et veux m'efforcer toujours de ne pas aller au-delà des faits. Et les faits me disent seulement que toutes les fermentations proprement dites sont corrélatives de phénomènes physiologiques. »

Suivant Thénard l'azote contenu dans la levûre disparaissait pendant la fermentation. La levûre épuisée ne lui donna pas d'ammoniaque à la distillation ; le résidu du liquide fermenté évaporé ne lui en fournit pas davantage. Thé-

nard, fort surpris de ces résultats, se demanda où pouvait être l'azote de la levûre. Il le chercha dans l'acide carbonique dégagé, mais, comme l'avait déjà vu Lavoisier, ce gaz était complètement absorbable par la potasse. Il le chercha dans l'alcool sans plus de succès.

Döbereiner annonça plus tard que le résidu du liquide fermenté renfermait l'azote du ferment à l'état d'ammoniaque.

M. Pasteur, par des expériences précises, montra que l'azote de la levûre ne se transforme jamais en ammoniaque pendant la fermentation alcoolique, et que, loin qu'il se forme de l'ammoniaque, celle que l'on ajoute peut même disparaître.

Plusieurs chimistes se sont occupés de déterminer la composition immédiate de la levûre.

Schlossberger a trouvé, comme moyenne de deux analyses, les nombres suivants :

		Levûre supérieure.	Levûre inférieure.
Déduction faite des cendres	Carbone	49,9	48,0
	Hydrogène	6,6	6,5
	Azote	12,1	9,8
	Oxygène	31,4	35,7
	Cendres	2,5	3,5

Dumas, dans son *Traité de Chimie*, donne les nombres suivants :

Carbone	50,6
Hydrogène	7,3
Azote	15
Oxygène, Soufre, Phosphore	27,1

Les cendres de la levûre contiennent pour 100 :

	Levûre supérieure.	Levûre inférieure.
Acide phosphorique	53,9	59,4
Potasse	39,8	28,3
Magnésie	6,0	8,1
Chaux	1,0	4,3
Silice	Traces	»

Suivant Payen, l'analyse immédiate de la levûre est :

Matière azotée	62,73
Cellulose (enveloppe)	22,37
Graisse	2,10
Matière minérale	5,80

Enfin, d'après le même savant, les champignons contiennent de 72 à 91 % d'eau.

« *A priori*, dit M. Schültzenberger, nous pouvons prévoir que le milieu le plus favorable au développement de la levûre est celui qui contient les éléments nutritifs les plus appropriés. Ces éléments doivent être ceux que nous retrouvons dans l'organisme de la cellule, ou tout au moins des principes susceptibles de permettre à la cellule de former avec eux, par synthèse, ses composants immédiats. Or nous avons vu que la levûre contient de l'eau en plus ou moins forte proportion, des sels minéraux, principalement des phosphates de potasse, de magnésie et de chaux. L'eau, les phosphates alcalins et alcalino-terreux feront donc forcément partie intégrante du milieu nutritif. Nous trouvons ensuite une forte proportion de matières azotées, albuminoïdes ou autres. L'aliment de la levûre doit donc renfermer de l'azote. »

C'est ce que M. Pasteur démontra expérimentalement.

« Dans une solution de sucre candi pur, je place, d'une part, un sel d'ammoniaque, par exemple du tartrate d'ammoniaque, d'autre part, la matière minérale qui entre dans la composition de la levûre de bière (phosphates), puis une quantité pour ainsi dire impondérable de globules de levûre frais. Chose remarquable, les globules semés dans ces conditions se développent, se multiplient, et le sucre fermente, tandis que la matière minérale se dissout peu à peu et que l'ammoniaque disparaît. En d'autres termes, l'ammoniaque se transforme dans la matière albuminoïde complexe qui entre dans la constitution de la levûre, en même temps que les phosphates donnent aux globules nouveaux leurs principes minéraux. Quant au carbone, il est évidemment fourni par le sucre.

« Voici, par exemple, la composition d'une des liqueurs employées :

10 gr.,00 de sucre candi pur.

Cendres de 1 gr. de levûre obtenues au moyen d'un fourneau de coupelle.

0 gr.,100 de tartrate droit d'ammoniaque.

Traces de levûre de bière fraîche, lavée, de la grosseur d'une tête d'épingle à l'état frais, humide, perdant 80 p. 100 d'eau à 100°.

« Dans un pareil mélange, le vase étant rempli jusque dans le goulot et bien bouché, ou muni d'un tube à gaz plongeant dans l'eau pure, la fermentation se déclare. Après 24 à 36 heures, la liqueur commence à donner des signes sensibles de fermentation par un dégagement de bulles microspiques qui annoncent que le liquide est déjà saturé d'acide carbonique. Car je ne crois pas que la fermentation se manifeste par un dégagement de gaz apparent avant que cette condition soit remplie.

« Les jours suivants, le trouble de la liqueur augmente progressivement, ainsi que le dégagement de gaz qui devient assez sensible pour que la mousse remplisse le goulot du flacon. Un dépôt couvre peu à peu le fond du vase. Observée au microscope, une goutte de ce dépôt offre une belle levûre très ramifiée, extrêmement jeune d'aspect, c'est-à-dire que les globules sont gonflés, translucides, non granuleux, et l'on distingue parmi eux, avec une facilité surprenante, chaque globule de la petite quantité de levûre semée à l'origine. Ces globules sont à enveloppe épaisse, se détachant en cercle plus noir; leur contenu est jaunâtre et tout granuleux ; mais la manière dont ils sont quelquefois entourés par les globules jeunes indique bien nettement qu'ils ont donné naissance à ceux de ces derniers qui forment les têtes des chapelets. »

Les expériences de M. Pasteur établissent, en outre, avec certitude, que dans toute fermentation alcoolique, une partie du sucre se fixe sur la levûre à l'état de cellulose ou d'un corps analogue, et qu'une partie s'y fixe à l'état de matières grasses. En effet, puisque des quantités très petites de levûre, ensemencées dans un milieu uniquement formé de sucre candi pur, de tartrate d'ammoniaque et de cendres de levûre, se développent et donnent naissance à des proportions très pondérables de levûre et très notablement supérieures aux quantités initiales, il ne peut être douteux que les principes hydrocarbonés de cette nouvelle végétation (cellulose, etc.), ne soient constitués par les éléments du sucre. M. Pasteur mêle à de l'eau sucrée (préparée avec du sucre candi pur) de l'extrait d'eau de levûre limpide, traité à plusieurs reprises par l'alcool et l'éther. Il ajoute, comme semence, une quantité impondérable de globules frais. Ceux-ci se multiplient, font fermenter le sucre. On arrive ainsi à préparer quelques grammes de levûre au moyen de substances complètement privées de matières grasses. Or, cette levûre de nouvelle formation n'en contient pas moins de 1 à 2 p. 100 de matières grasses saponifiables. Le même fait s'observe avec la levûre qui a pris naissance dans un milieu composé d'eau, de sucre, d'ammoniaque et de phosphates. C'est donc bien aux éléments du sucre que la matière grasse est empruntée.

Les cellules de la levûre introduites dans un milieu liquide contenant de l'oxygène dissous (eau pure, solution sucrée avec ou sans éléments nutritifs minéraux et azotés), absorbent l'oxygène avec une grande rapidité et développent une quantité correspondante d'acide carbonique. Ce fait, qui constitue une véritable respiration comparable à la respiration animale, a été mis en lumière par M. Pasteur. M. Schülzenberger s'est occupé de la respiration de la levûre en appliquant, pour le dosage de l'oxygène en dissolution, l'élégant procédé de l'hydrosulfite de soude, et a pu constater nettement que, mise en présence de l'oxygène dissous, la levûre respire, qu'elle consomme de l'oxygène et qu'elle exhale de l'acide carbonique. La levûre de bière, semée dans un liquide albumineux, tel que l'eau de levûre de bière, se multiplie, même lorsqu'il n'y a pas trace de sucre dans la liqueur, pourvu toutefois que l'oxygène de l'air soit présent en grande quantité ; à l'abri de l'air et dans ces conditions, la levûre ne bourgeonne pas du tout. La levûre formée ainsi, en l'absence du sucre, n'a pas changé de nature ; elle fait fermenter le sucre si on la fait agir sur ce corps à l'abri de l'air. Il faut remarquer toutefois que le développement de la levûre est très pénible lorsqu'elle n'a pas pour aliment une matière fermentescible. Il ressort donc de ces faits que la levûre, comme les plantes ordinaires, bourgeonne et se multiplie même en l'absence du sucre fermentescible, lorsqu'on lui fournit de l'oxygène libre ; que cependant cette multiplication est favorisée par la présence du sucre, et qu'enfin la levûre peut se multiplier et bourgeonner en l'absence de l'oxygène libre, mais dans ce cas une substance fermentescible est indispensable.

M. Pasteur a conclu de cet ensemble de faits, que la matière sucrée peut suppléer l'oxygène libre par rapport à la levûre et provoquer le bourgeonnement. De plus, il admet que le caractère ferment d'une cellule est dû au pouvoir qu'elle

possède de respirer aux dépens du sucre, à l'abri de l'air, et que la décomposition en alcool et en acide carbonique est la conséquence d'une rupture d'équilibre due à cette soustraction partielle d'oxygène. Il y a une corrélation évidente entre la fermentation et le développement, la nutrition et le bourgeonnement de la levûre. Dans les fermentations sans oxygène, le rapport entre la levûre nouvelle et le sucre décomposé sera forcément plus grand que dans les fermentations avec oxygène, puisque dans le premier cas le bourgeonnement n'a lieu que sous l'influence de l'oxygène fourni par le sucre, et dans le second sous l'influence de celui fourni par le milieu et par le sucre.

M. Pasteur s'est également occupé des autres fermentations, et a fait des découvertes capitales qu'il est nécessaire maintenant de résumer.

Fermentation acétique. — On sait depuis longtemps que l'alcool contenu dans les liquides fermentés, vin, bière, etc., peut disparaître dans certaines conditions pour faire place au vinaigre ou acide acétique, et que l'air, ou mieux son oxygène, est indispensable pour que cette réaction ait lieu. La détermination exacte de la composition de l'alcool et de celle de l'acide acétique ont permis de rendre compte de la réaction ; elle peut se formuler ainsi :

$$C^4H^6O^2 + 4O = C^4H^4O^4 + 2HO.$$

Voici, d'après la description de Chaptal, comment on faisait le vinaigre à Orléans au commencement de ce siècle :

« On emploie des tonneaux qui contiennent à peu près 400 litres. On préfère ceux qui ont déjà servis, et on les appelle *mères de vinaigre*. Ces tonneaux sont placés sur trois rangs, les uns sur les autres ; ils sont percés à leur partie supérieure, sur la paroi verticale du fond qui est en avant, d'une ouverture de 55 millimètres de diamètre, laquelle reste toujours ouverte.

« D'un autre côté, le vinaigrier tient le vin qu'il destine à l'acétification dans des tonneaux dans lesquels il a mis une couche de copeaux de hêtre, sur lesquels la lie fine se dépose et reste adhérente. C'est de ses tonneaux qu'il soutire le vin très clarifié pour le mettre en vinaigre.

« On commence à verser dans chaque mère 100 litres de bon vinaigre bouillant, et l'on l'y laisse séjourner pendant huit jours. On mêle ensuite dix litres de vin dans chaque mère, et on continue à en ajouter tous les jours une égale quantité, jusqu'à ce que les vaisseaux soient pleins. On laisse alors séjourner le vinaigre pendant quinze jours. On ne vide jamais les mères qu'à moitié, et on les remplit successivement, ainsi que nous l'avons déjà dit, pour convertir du nouveau vin en vinaigre.

« Pour juger si la mère travaille, les vinaigriers sont dans l'usage de plonger une douve dans le vinaigre et de la retirer aussitôt. Ils voient que la fermentation marche et est en grande activité quand le sommet mouillé de la douve présente de l'écume ou fleur de vinaigre, et ils ajoutent plus ou moins de vin nouveau et à des intervalles plus ou moins rapprochés, selon que l'écume est plus ou moins considérable. »

La mise en train d'une mère nouvelle était, il n'y a pas encore bien longtemps,

la difficulté principale de la fabrication ; aussi les fabricants évitaient-ils autant que possible cette éventualité. Une mère marchant bien était un capital qu'on se transmettait de génération en génération.

Le procédé d'Orléans, qui fournit d'excellent vinaigre, à l'inconvénient d'être long et de ne bien s'appliquer qu'à certains liquides.

Lorsque Döbereiner eut montré par une expérience célèbre que la vapeur d'alcool mélangée à l'oxygène de l'air s'acidifiait en se transformant en vinaigre, en présence d'un corps poreux (noir de platine, charbon, copeaux de bois, etc.), qui déterminait l'oxydation de l'alcool, on chercha à appliquer cette expérience à la fabrication du vinaigre. Depuis 1823, on suit en Allemagne une méthode due à Schützenbach. Dans une pile de tonneaux qu'on a défoncés, et à laquelle on donne trois à quatre mètres de hauteur, on dispose des copeaux de hêtre, et on fait écouler lentement à la partie supérieure de la colonne des liquides alcooliques. On choisit de préférence ceux qui sont pauvres en matières albuminoïdes, et on les additionne de quelques millièmes d'acide acétique. Un courant d'air, arrivant par des couronnes d'ouvertures que portent ces tonneaux à leur partie inférieure, parcourt en sens inverse la colonne de copeaux, et le liquide, largement exposé à son influence, s'acétifie peu à peu. Une portion de l'alcool et de l'acide acétique est bien perdue par suite de l'élévation de température à l'intérieur des tonneaux, et du courant d'air qui y circule, mais en revanche l'opération est rapide, et, après deux ou trois passages sur les copeaux, le vinaigre est fait.

Après la découverte de l'organisation de la levûre de bière par Cagniard de Latour, quelques chimistes pensèrent que l'acétification avait peut-être aussi pour cause première l'action d'un être vivant, sans cependant apporter aucune preuve à l'appui de leur opinion. Liebig combattit énergiquement cette assertion, et la fit abandonner. Le chimiste allemand expliqua la production d'acide acétique par un mouvement communiqué par des principes en voie de décomposition, mouvement qui dans le cas actuel provoquerait leur oxydation. « Dans la fabrication du vinaigre, d'après la méthode de Schültzenbach, dit Liebig, toutes les conditions pour l'érémacausie (combustion lente) de l'alcool et sa transformation en acide acétique, se trouvent réunies. En effet, on expose l'alcool, répandu sur une grande surface, à l'action de l'oxygène, à une température supérieure à celle de l'air ; ces circonstances toutefois ne suffisent pas pour en effectuer l'oxydation, et il faut d'abord que l'alcool renferme une matière qui s'altère légèrement au contact de l'air, et qui subisse les effets de l'érémacausie simplement par son contact avec l'oxygène, ou qui, par sa fermentation ou sa putréfaction, fournisse des produits qui possèdent cette propriété. Une petite quantité de bière, de vin aigri, une décoction de moût de bière, du miel, et un grand nombre de matières de cette espèce, peuvent également bien servir. »

Tel était l'état de la question, lorsque M. Pasteur entreprit de rechercher les causes de l'acétification spontanée du vin et des liquides alcooliques. Il ne tarda pas à montrer que toutes les fois qu'un liquide s'acidifiait, il y avait à sa surface un petit végétal, un être organisé, en voie de développement, et que le végétal

absent ou mort, toute acétification s'arrêtait. L'oxydation de l'alcool est donc pour lui la conséquence de l'action d'un cryptogame du genre mycoderma.

Voici comment M. Schültzenberger résume les expériences sur lesquelles M. Pasteur se fonde.

« Si à la surface d'un liquide organique quelconque, renfermant essentiellement des phosphates et des matières organiques azotées, on fait développer une espèce quelconque du genre mycoderma, jusqu'à ce que toute la surface du liquide en soit couverte ; si ensuite on enlève au moyen d'un siphon et avec précaution le liquide nourricier, sans faire tomber les lambeaux de membranes; enfin si on remplace ce liquide par un volume égal d'eau alcoolisée à 10 p. 100, on voit immédiatement la plante placée dans ces circonstances anormales de nutrition, mettre en réaction l'oxygène de l'air et l'alcool du liquide. L'acétification commence sur le champ et se poursuit avec une grande activité. Au bout d'un certain temps, le phénomène, gêné par la grande acidité du liquide, se ralentit ; mais on lui rend toute son activité en remplaçant le liquide acide par de l'eau alcoolisée. Il arrive cependant un moment où la plante, en partie décomposée elle-même, communique au liquide, grâce aux éléments organiques et minéraux de ses tissus mortifiés, des propriétés nutritives pour les diverses espèces du genre mycoderma. Les phénomènes changent alors de face; l'acide acétique et l'alcool disparaissent avec une grande rapidité, et le liquide arrive à un état de neutralité complète ; c'est que dès que la plante trouve dans le milieu sous-jacent les principes nutritifs propres à son développement, elle provoque des phénomènes d'oxydation bien plus intenses, et brûle, non seulement l'alcool, mais encore l'acide acétique, en le convertissant en eau et acide carbonique.

« Cette combustion complète s'observe toutes les fois que l'on fait développer les mycodermes sur des liquides alcooliques renfermant les aliments propres à la nourriture de la plante, tels que le vin, la bière, les liquides organiques fermentés ; à moins toutefois qu'on ne place, volontairement ou accidentellement, le mycoderme dans les conditions d'un développement incomplet ou gêné, c'est-à-dire dans un état pathologique.

« En résumé, les mycodermes se développant à la surface d'un liquide alcoolique, renfermant des principes nutritifs convenables, brûlent l'alcool et le réduisent au même état que l'oxygène au rouge (combustion complète). Si, au contraire, on diminue l'activité vitale du mycoderme, soit en le privant de ses aliments, soit par tout autre moyen, les phénomènes d'oxydation qu'il pourra provoquer n'iront pas aussi loin, et l'alcool pourra se changer en acide acétique. Les expériences de M. Pasteur démontrent également que l'influence attribuée aux corps poreux organisés ordinaires, dans la fabrication allemande du vinaigre, est le résultat d'une observation incomplète. Si les copeaux de hêtre agissent, ce n'est pas en raison de leur porosité, mais bien parce que leur surface est couverte de pellicules minces de mycoderme ; les contacts multipliés avec l'air favorisent le phénomène, mais n'en sont pas les causes déterminantes. Pour le prouver, M. Pasteur fait écouler le long d'une corde de l'alcool étendu d'eau. Les gouttes qui tombent à l'extrémité de la corde ne renferment pas la plus pe-

tite quantité d'acide acétique. L'expérience a duré plus d'un mois, avec une vitesse d'écoulement extrêmement faible, une goutte par deux ou trois minutes. Si l'on répète cette expérience, en ayant la précaution de tremper la corde, au début, dans un liquide à la surface duquel se trouve une pellicule de mycoderme, qui reste en partie sur elle, lorsqu'on la retire, l'alcool qui s'écoule lentement le long de cette corde se chargera d'acide acétique, et l'acétification pourra se prolonger plusieurs semaines. »

La conséquence immédiate et pratique des résultats obtenus par M. Pasteur est que, pour agir efficacement, le mycoderme doit être à la fois en contact avec l'air et avec le milieu alcoolique. Sur ce principe est fondée la nouvelle méthode industrielle d'acétification des liquides fermentés, appliquée aujourd'hui à Orléans.

Fermentation lactique. — L'acide lactique a été découvert par Schéele, en 1780, dans le lait aigri, et reconnu pour un acide particulier par Berzélius, en 1807. Braconnot le trouva, peu de temps après, dans les eaux-mères des amidonniers, dans la jusée des tanneurs, dans le riz abandonné en fermentation sous l'eau, dans le jus fermenté des betteraves, etc. Cet acide provient de la transformation du sucre de lait en acide lactique :

$$C^{12}H^{12}O^{12} = 2C^6H^6O^6.$$

MM. Frémy et Boutron, Pelouze et Gélis ont fixé les meilleures conditions pour opérer rapidement la transformation du sucre en acide lactique. D'après leurs recherches, la fermentation lactique exige la présence de matières azotées albuminoïdes en voie de décomposition, et ne peut se continuer que si l'on empêche le degré d'acidité de la liqueur de dépasser certaines limites. On atteint le mieux le but, soit en saturant de temps en temps avec du carbonate de soude, soit en ajoutant préalablement une quantité de craie suffisante pour neutraliser tout l'acide qui pourra prendre naissance.

M. Pasteur, en 1857, montra que cette fermentation est due à un ferment particulier, le ferment lactique. « Si l'on examine, dit-il, avec attention une fermentation lactique ordinaire, il y a des cas où l'on peut reconnaître, au-dessus du dépôt de la craie et de la matière azotée, des taches d'une substance grise formant quelquefois zone à la surface du dépôt. Cette matière se trouve d'autres fois collée aux parois supérieures du vase, où elle a été emportée par le mouvement gazeux. Son examen au microscope ne permet guère, lorsqu'on n'est pas prévenu, de la distinguer du caséum, du gluten désagrégé, etc., de telle sorte que rien n'indique que ce soit une matière spéciale, ni qu'elle ait pris naissance pendant la fermentation. Son poids apparent est toujours très faible, comparé à celui de la matière azotée primitivement nécessaire à l'accomplissement du phénomène. Enfin, très souvent, elle est tellement mélangée à la masse de caséum et de craie, qu'il n'y aurait pas lieu de croire à son existence. C'est elle néanmoins qui joue le principal rôle. »

A l'appui de cette opinion, M. Pasteur épuise de la levure fraîche par 15 à 20 fois son poids d'eau bouillante ; le liquide filtré avec soin, renfermant l'aliment azoté et minéral le plus approprié à la nutrition des ferments organisés, est ad-

ditionné de 50 à 100 gr. de sucre par litre et de craie. Il y sème une trace de la matière grise indiquée plus haut, remplace l'air par de l'acide carbonique, et maintient le tout à 30 ou 35°. On voit alors en peu de temps se développer tous les symptômes d'une fermentation lactique, accompagnés de ceux d'une faible fermentation butyrique.

Quand la craie a disparu, le liquide concentré donne une abondante cristallisation de lactate de chaux, tandis que l'eau-mère contient du butyrate de chaux. Quelquefois la liqueur devient visqueuse.

En même temps que se passent les réactions décrites, le liquide d'abord limpide se trouble ; un dépôt apparaît et augmente continuellement à mesure que la craie se dissout. La substance qui se dépose ressemble, prise en masse, à de la levûre ordinaire, égouttée et pressée. Au microscope, elle apparaît comme formée de petits globules ou d'articles très courts, isolés ou en amas. Lavée à grande eau par décantation, puis délayée dans de l'eau sucrée pure, elle l'acidifie immédiatement, progressivement, mais avec une grande lenteur; si on emploie la craie, qui maintient la neutralité du milieu, la transformation du sucre est sensiblement accélérée ; au bout d'une heure, le dégagement de gaz est manifeste ; la liqueur se charge de lactate et de butyrate de chaux en quantités variables. Cette substance constitue donc le ferment lactique.

Fermentation butyrique.—L'acide lactique et les corps aptes à fermenter lactiquement, l'acide malique, l'acide tartrique, l'acide citrique, l'acide mucique, les substances albuminoïdes, peuvent subir la fermentation butyrique.

M. Pasteur a encore démontré que cette fermentation a lieu sous l'influence d'un ferment spécial, le ferment butyrique, constitué par de petites baguettes cylindriques, arrondies à leurs extrémités, ordinairement droites, isolée ou réunies par une chaîne de deux, trois ou quatre articles.

Les opinions de Pasteur sur la fermentation ne furent pas admises par Liebig. Le savant chimiste allemand publia, en 1870, un long *Mémoire sur la fermentation et sur la source de la force musculaire*, et, en 1871, un Mémoire *sur la fermentation acétique*, dans lesquels il cherche à démontrer que les principales expériences de M. Pasteur ne sont pas concluantes. Il fait d'abord ressortir que la théorie physiologique de Pasteur, qui explique la décomposition du sucre par la nutrition et le développement d'un être organisé, n'est pas opposée à la doctrine mécanique dont il est actuellement le champion ; il reconnaît, en outre, l'organisation de la levûre de bière. Ce sont là deux concessions importantes faites par Liebig, qu'il est bon de retenir ; du reste son langage est bien différent de celui qu'il tenait auparavant.

Pasteur, en 1872, inséra dans les *Annales de Chimie* une *Note sur un Mémoire de M. Liebig, relatif aux fermentations*, dans laquelle il répondit aux attaques de Liebig.

« M. Liebig, dit-il, a publié, en 1870, un grand Mémoire sur les fermentations, qui vient d'être traduit dans les *Annales de Chimie et de Physique*. C'est une critique très approfondie, en apparence, de quelques-unes de mes études sur le même sujet.

« Le travail du savant chimiste de Munich est très soigné, rempli des dis-

cussions les plus habiles, et l'auteur nous apprend qu'avant de le produire il y a songé pendant près de dix années. Si je voulais, à mon tour, en faire une critique détaillée, il me faudrait suivre M. Liebig pas à pas et écrire un Mémoire presque aussi long que le sien. Je n'en ai pas le loisir ; mais si j'entends aujourd'hui laisser de côté tout le menu de la question, je m'empresse d'ajouter que c'est pour aller droit aux deux négations dans lesquelles se concentrent toutes les objections du chimiste allemand, et qui d'ailleurs résument le fond du débat.

« Dans la première de ces deux négations, M. Liebig conteste formellement que j'ai pu produire de la levûre de bière et la fermentation alcoolique dans un milieu minéral sucré où j'avais semé une quantité extrêmement petite de levûre. Là, en effet, est la pierre de touche de la vérité ou de l'erreur. Pour M. Liebig, on le sait, la fermentation est un phénomène corrélatif de la mort, si je puis ainsi parler. Toute substance, quelle qu'elle soit, et notamment celles que l'on désigne sous le nom de *matières albuminoïdes*, l'albumine, la fibrine, la caséine, etc., ou des liquides organiques qui les renferment, le lait, le sang, l'urine, etc., ont la propriété de communiquer le mouvement que l'exposition à l'air y détermine aux molécules d'une matière fermentescible. Celle-ci se résout alors en des produits nouveaux, sans rien prendre à ces substances et sans leur rien fournir de ses propres matériaux. Selon moi, au contraire, les fermentations proprement dites sont toutes corrélatives de la vie, et je crois avoir démontré par des preuves péremptoires qu'une matière fermentescible n'éprouve jamais la fermentation sans qu'il y ait un échange incessant entre des cellules vivantes, qui grandissent ou se multiplient, en s'assimilant une partie de la matière fermentescible elle-même.

« La doctrine de M. Liebig était en pleine faveur lorsque j'ai démontré, en premier lieu, que dans toute fermentation proprement dite on trouve, d'une manière nécessaire, des organismes spéciaux, et que, là où l'on croyait n'avoir affaire qu'à des matières albuminoïdes mortes, la vie apparaît corrélative de la fermentation, les deux phénomènes commençant et finissant en même temps. J'ai démontré, d'autre part, que toutes ces fermentations deviennent impossibles au libre contact de l'air, à la seule condition que l'air ne puisse apporter, dans les matières en présence, les germes organisés que cet air charrie sans cesse au voisinage de la surface de la terre. Néanmoins, et c'est encore un des faits que j'ai établis avec rigueur, ces mélanges fermentescibles, dont la fermentation est rendue impossible par l'absence des germes en suspension dans l'air, éprouvent une oxydation et une altération chimique sensible au contact de cet air pur. Ces faits si probants parurent encore laisser des doutes dans quelques esprits prévenus ; car rien n'est plus subtil que l'argumentation d'une théorie qui succombe.

« Je constituai alors des milieux fermentescibles, dans lesquels il n'existait que trois sortes de substances : la matière pouvant fermenter, des sels minéraux convenablement choisis, en troisième lieu des germes du ferment. Par exemple, j'ai reconnu que le ferment du lactate de chaux était un vibrion. Eh bien ! dans une solution de lactate de chaux cristallisé et très pur, j'ajoute des

phosphates d'ammoniaque, de magnésie et de potasse, de petites quantités de sulfate d'ammoniaque, et enfin le germe de ce vibrion ou ce vibrion tout formé. Dans l'intervalle de quelques jours, le lactate a intégralement disparu, et une multitude infinie de vibrions nouveaux ont pris naissance. Tant qu'il existe du lactate de chaux, les vibrions se multiplient et s'agitent dans la liqueur. Une fois que tout le lactate est décomposé, les vibrions tombent comme des cadavres au fond du vase. Les autres fermentations et toutes les levûres qui leur sont propres donnent lieu au même résultat, notamment la levûre de bière, par laquelle j'avais débuté dans cet ordre d'études. Toutefois, avec celle-ci, comme je l'ai expliqué longuement dans le Mémoire original, l'expérience est beaucoup plus délicate. Il faut multiplier les essais, parce que d'autres organismes peuvent intervenir et gêner le développement de la levûre que l'on a semée. Certains infusoires, la levûre lactique, des mucédinées diverses, trouvent aussi des éléments appropriés à leur vie dans le milieu minéral, et peuvent empêcher plus ou moins la multiplication du ferment alcoolique. Ce sont ces difficultés qui ont arrêté M. Liebig et qu'il n'aura pas su lever. Mais comment M. Liebig n'a-t-il pas remarqué que ces obstacles mêmes sont une preuve nouvelle de la vérité qu'il conteste ? Est-ce que la naissance de la levûre lactique dans le milieu minéral sucré n'a pas, au point de vue générale, la même signification que celle de la levûre de bière ? Sans doute, le milieu minéral que j'emploie dans cette expérience ne donne pas un développement de levûre de bière comparable, à beaucoup près, avec ce que l'on obtient en semant de la levûre dans du moût de bière, ou dans l'eau sucrée à laquelle on a ajouté des matières albuminoïdes, mais je n'ai pas eu la prétention, comme le voudrait M. Liebig, de donner à l'industrie un moyen pratique de fabriquer en grand la levûre de bière, quoique je sois loin de penser que j'échouerais dans cette entreprise d'une manière nécessaire, si je la tentais, surtout depuis la publication du beau Mémoire de M. Raulin sur la nutrition des mucédinées. Je maintiens, en un mot, la rigoureuse exactitude de mon expérience.

« J'arrive maintenant à la seconde négation de M. Liebig. Elle est relative à la fermentation acétique.

« L'Académie se rappelle, sans doute, que j'ai établi le premier la théorie complète de l'acétification, et qu'il est résulté de mon travail un procédé industriel nouveau de fabrication du vinaigre, appliqué aujourd'hui sur la plus grande échelle. Les avantages sont considérables, sous le rapport de la rapidité et de l'économie, et la Société d'Encouragement pour l'Industrie nationale a décerné récemment un de ses prix à l'industriel qui a monté la première fabrique de vinaigre par ce procédé.

« Le principe en est très simple : toutes les fois que du vin se transforme en vinaigre, c'est par l'action d'un voile de *mycoderma aceti* développé à sa surface. Il n'existe pas, selon moi, dans un pays quelconque, une goutte de vin, aigri spontanément, au contact de l'air, sans que le *mycoderma aceti* n'ait été présent, au préalable. Ce petit végétal microscopique a la faculté de condenser l'oxygène de l'air à la manière du noir de platine ou des globules du sang, et de porter cet oxygène sur les matières sous-jacentes. Je crois avoir établi, d'autre part,

que dans le procédé de fabrication désigné sous le nom de *procédé allemand*, les copeaux de bois ou les morceaux de charbon placés dans les tonneaux d'acétification ne sont que des supports pour le *mycoderma aceti*, et qu'ils n'interviennent pas dans le phénomène chimique par leur porosité, comme on le croyait avant la publication de mon Mémoire.

« M. Liebig nie formellement l'exactitude de ces assertions : « Avec l'alcool « dilué, qui sert à la fabrication rapide du vinaigre, dit M. Liebig, les éléments « de nutrition du mycoderma aceti sont exclus, et le vinaigre se fait sans leur « intervention. » M. Liebig nous apprend, en outre, qu'il a consulté le chef d'une des plus grandes fabriques d'acide acétique et des mieux conduites qui soient en Allemagne, M. Riemershmied ; que, dans sa fabrique, l'alcool dilué ne reçoit, pendant tout le cours de sa transformation, aucune addition étrangère, et qu'en dehors de l'air et des surfaces de bois et de charbon, rien ne peut agir sur cet alcool ; que M. Riemershmied ne croit pas à la présence du *mycoderma aceti ;* enfin M. Liebig n'a vu aucune trace de mycoderme sur des copeaux de bois qui servent depuis vingt-cinq ans dans la fabrique dont il s'agit. Certes, voilà une argumentation qui paraît bien décisive ; on ne comprend pas, en effet, la naissance d'une plante renfermant nécessairement, selon moi, des éléments minéraux, et qui serait produite, comme l'affirme M. Liebig, avec des substances qui n'en contiennent pas. Déjà, dans la discussion relative à la levûre de bière, dans la première partie de son Mémoire, M. Liebig prétend que je crois faire de la levûre de bière, qui renferme du soufre, en dehors de la présence d'une combinaison où ce corps simple se trouve engagé. Dans l'un et l'autre cas, M. Liebig se trompe ; les cendres de levûre qui me servent comme milieu minéral contiennent des sulfates (lui-même le reconnaît, quoiqu'il ajoute qu'il y en ait très peu), et quant à l'alcool dilué dont parle M. Liebig, comment n'avoir pas remarqué que cet alcool est dilué avec de l'eau ordinaire, qui renferme tous les éléments minéraux nécessaires à la vie du *mycoderma aceti ?* Je maintiens donc encore l'exactitude rigoureuse de mes expériences sur la fermentation acétique.

« Mais comment éclairer le public ? Comment sortir de l'embarras que soulèvent ces affirmations contradictoires également honorables ? Voici le moyen que j'offre à M. Liebig : il choisira officieusement, dans le sein de l'Académie un ou plusieurs de ses membres, en leur demandant de se prononcer entre lui et moi. En leur présence, et avec des substances que M. Liebig pourra fournir lui-même, je reproduirai les deux expériences capitales dont M. Liebig conteste la vérité. Je préparerai, dans un milieu minéral, autant de levûre de bière que M. Liebig pourra raisonnablement en demander, à la condition toutefois qu'il veuille bien faire la dépense des expériences. S'il le désire même, et toujours à cette condition, je pourrai préparer quelques kilogrammes de chair de vibrion, dont tout le carbone, tout l'azote, tout le soufre, tout le phosphore, toutes les matières grasses, cellulosiques et autres, sortiront exclusivement d'un milieu à principes minéraux cristallisables et de la matière organique fermentescible. Quant à la présence du *mycoderma aceti* sur les copeaux de hêtre, je propose à M. Liebig de prélever, dans la fabrique de Munich, précitée, quelques copeaux

de bois, de les faire sécher rapidement dans une étuve et de les envoyer tels quels à Paris, à la Commission dont il s'agit. Je me charge de montrer à ses membres, à la surface de ces copeaux, la présence du mycoderme.

« Il y aurait encore un moyen plus simple peut-être de convaincre M. Liebig de la vérité sur ce dernier point. Pour ma part, je n'ai jamais fait l'expérience, mais c'est le propre des théories vraies de donner lieu à des déductions logiques dont la vérité peut être affirmée *à priori*. Que M. Liebig prie M. Riemershmied de vouloir bien remplir un de ses tonneaux en activité depuis longtemps. et qui donnent lieu chaque jour, comme il nous l'apprend, à l'équivalent en acide acétique de 3 litres d'alcool absolu, de vouloir bien, dis-je, remplir ce tonneau d'eau bouillante pendant une demi-heure au plus; puis, après avoir fait écouler cette eau au dehors, de remettre en marche le tonneau.

« D'après la théorie de M. Liebig, le tonneau devra fonctionner tout comme auparavant, et moi j'affirme qu'il ne fera plus du tout de vinaigre, au moins pendant très longtemps, et jusqu'à ce que de nouveaux mycodermes aient pris naissance à la surface des copeaux. L'eau bouillante aura tué l'ancien champignon. »

En 1874, Dumas, à l'aide d'expériences ingénieuses et précises, combattit les idées émisés par Leibig.

« Si j'essaye, dit-il dans le résumé de son *Mémoire sur la fermentation alcoolique*, de résumer ces expériences, je crois qu'elles permettent d'opposer les faits suivants à l'opinion de Leibig.

« Aucun mouvement chimique excité dans une liqueur sucrée n'a paru capable d'amener la conversion du sucre en alcool et acide carbonique.

« Les mouvements produits par la fermentation elle-même ne sont transmis à distance sensible, ni au travers d'un liquide quelconque aqueux, oléagineux ou métallique, ni à travers les membranes les plus minces, et ne passent pas même d'une couche à l'autre de deux liquides superposés.

« A l'égard de l'opinion de Berzélius, elle est contredite par ce fait que, dans un grand nombre de cas et sous l'influence de certains sels, la levûre, le sucre et l'eau peuvent rester en présence, sans qu'il y ait fermentation, quoique le sucre ait d'abord été interverti par la levûre, comme à l'ordinaire.

« La fermentation simple, celle qui a lieu entre le sucre, la levûre et l'eau, constitue, en raison du nombre infini de centres d'action qui la déterminent, un phénomène susceptible d'être régularisé et mesuré, à la manière d'une réaction chimique.

« Sa durée est exactement proportionnelle à la quantité de sucre contenue dans le liquide.

« Sa marche est plus lente dans l'obscurité.

« Elle est plus lente aussi dans le vide.

« Pendant la fermentation, il ne se produit pas d'oxydation. Au contraire, le soufre se change en hydrogène sulfuré.

« Les gaz neutres ne modifient pas le pouvoir de la levûre.

« Les acides, les bases, les sels peuvent exercer une influence accélératrice, retardatrice, troublante ou destructive, mais l'action accélératrice du pouvoir de la levûre est très rare.

« Les acides très affaiblis ne le changent pas ; mais, à dose élevée, ils le détruisent.

« Les alcalis très affaiblis retardent la fermentation ; plus abondants, ils la suppriment.

« Les carbonates alcalins ne l'empêchent qu'à dose très élevée.

« Les carbonates terreux ne l'empêchent pas.

« Les sels neutres de potasse et ceux de quelques autres bases lui laissent son allure naturelle.

« Le silicate de potasse, le borate de soude, le savon, les sulfites, les hyposulfites, le tartrate neutre de potasse, l'acétate de potasse permettent l'analyse physiologique de la levûre et de sa manière d'agir, de même que certains sels neutres ont permis d'effectuer l'analyse physiologique du sang et de celle de ses fonctions.

« La fermentation alcoolique peut donc être étudiée à la manière d'une action chimique quelconque. Les agents ou les forces chimiques ordinaires peuvent, sinon la faire naître, du moins en modifier les résultats.

« Mais lorsqu'on attribue la fermentation alcoolique à l'action d'un organisme représenté par la levûre de bière, on ne nie pas que la transformation du sucre en alcool et acide carbonique, soit un phénomène chimique, seulement, on y voit un phénomène chimique provoqué par les forces de la vie, et non une réaction produite par les forces seules de la physique et de la chimie. D'ailleurs, on convertirait le sucre en alcool et acide carbonique, par une réaction chimique ou par l'action de l'électricité, que la question resterait la même. De ce que M. Béchamp est parvenu, au moyen d'une combustion lente, à convertir l'albumine en acide carbonique et en urée, on n'en conclut pas que ce phénomène s'opère, chez les animaux, sans le concours d'un être organisé et vivant. Il en est de même de la fermentation et du rôle de la levûre.

« Cette opinion, à laquelle je m'étais rangé depuis longtemps et que les belles études de M. Pasteur ont mise hors de contestation, trouverait, s'il en était besoin, sa confirmation dans l'examen attentif des changements que les cellules de la levûre éprouvent, lorsqu'elles sont soumises à l'action des divers agents dont j'ai fait usage dans mes expériences.

« Ses changements ne peuvent guère laisser de doute sur le rôle de la levûre. Lorsque la fermentation est régulière, ou même activée par l'intervention du bitartrate de potasse, les cellules de levûre sont nettes, bien circonscrites, remplies d'une matière plastique renfermant des corpuscules brillants très mobiles ; elles émettent des bourgeons nombreux. La fermentation est-elle languissante, ce qui arrive sous l'influence des sels de fer et de manganèse, par exemple, les cellules de levûre paraissent contractées, framboisées, grenues, ridées, sans bourgeons récents. La fermentation est-elle demeurée nulle, comme c'est le cas avec le cyanure de potassium ou avec de fortes doses d'acide ou d'alcali, les parois des cellules sont amincies, leur intérieur est diffus, les points brillants immobiles, et aucun bourgeon ne s'est développé.

« En résumant ainsi, d'avance, une partie de mes études, purement physiologiques, j'ai voulu constater que, si j'ai considéré, dans cette partie de mon

travail, la fermentation alcoolique comme un fait chimique susceptible de mesure et de modification par les forces et les agents chimiques, je n'en ai pas moins reconnu, à chaque instant, son étroite dépendance avec la présence, les fonctions, et pour tout dire en un mot, avec la vie des cellules de la levûre. »

Cependant, aujourd'hui, tous les chimistes n'adoptent pas d'une manière absolue les idées de M. Pasteur sur la fermentation.

On se souvient que M. Pasteur a exprimé la décomposition des 4 parties de sucre qui fournissent l'acide succinique et la glycérine, par l'équation suivante :

$$49C^{12}H^{12}O^{12} + 60HO = 12C^{8}H^{6}O^{8} + 72C^{6}H^{8}O^{6} + 60CO^{2}.$$

A. succinique. Glycérine.

M. Monoyer propose l'équation suivante pour exprimer les mêmes réactions :

$$4C^{12}H^{12}O^{12} + 6HO = C^{8}H^{6}O^{8} + 6C^{6}H^{6}O^{6} + 2C^{2}O^{4} + O^{2}.$$

Il suppose, en même temps, que l'oxygène en excès sert à la respiration des globules de levûre.

La levûre à jeun (privée de sucre et d'oxygène) donne lieu à une production d'alcool et d'acide carbonique, comme conséquence de son activité vitale, ainsi que l'ont constaté M. Pasteur et M. Béchamp; en outre, certains phénomènes concomitants ont lieu (production d'acide acétique, tyrosine, etc., trouvés par Béchamp dans l'extrait de glucose fermentée). M. Béchamp se basant sur ces faits a proposé une théorie physiologique de la fermentation, qui peut se résumer ainsi :

« La levûre, comme tout organisme vivant, offre deux séries de phénomènes ; les uns de nutrition et d'assimilation qui sont subordonnés à la présence de ses principes nutritifs (sucre, composés azotés, sels minéraux). Ces divers principes, pénétrant par endosmose dans la cellule, y subissent des transformations et sont convertis en tissus de récente formation, dans les nouvelles cellules qui bourgeonnent. A côté de ces phénomènes de nutrition, et parallèlement à eux, s'accomplissent d'autres réactions inverses ou désassimilation, par lesquelles les tissus sont changés en produits excrémentiels, impropres à la vie de la cellule et qui s'éliminent. La production de l'acide carbonique et de l'alcool serait la conséquence de ce travail, et appartiendraient aux réactions désassimilatrices. Dans cette théorie, M. Béchamp développe les idées de M. Dumas sur le rôle de la levûre et des ferments. Il est certain que la production d'acide carbonique et d'alcool, sans sucre, aux dépens des éléments constitutifs de la levûre elle-même, qu'on veuille admettre ou non que cette production est la conséquence d'un bourgeonnement dans lequel les nouvelles cellules se nourriraient aux dépens des anciennes, il est certain que cette fermentation spéciale prête un certain appui à l'opinion de Béchamp » (Schûltzenberger).

M. Pasteur soutient que l'acide acétique ne fait pas partie des produits normaux de la fermentation alcoolique. Selon M. Duclaux, l'acide acétique ne fait jamais défaut, même dans les fermentations les mieux dirigées, en vue de se préserver du contact de l'air, et que la proportion de cet acide est sensiblement

constante, surtout si l'on a soin d'arrêter la fermentation aussitôt que tout le sucre est transformé. Dans ce cas, elle ne dépasse pas 0,05 p. 100 du poids du sucre. Mais cette dose augmente sensiblement si l'on continue la fermentation au-delà des limites indiquées.

Suivant M. Berthelot, la levûre de bière, avant de provoquer la fermentation alcoolique du sucre de canne, commence par le changer en sucre interverti. L'inversion est indépendante de la structure organisée de la levûre ; car elle est due à une matière azotée, soluble dans l'eau et contenue dans l'intérieur des cellules. Cette matière, l'*invertine*, peut être isolée en faisant digérer la levûre avec de l'eau, en filtrant la liqueur et en la précipitant par l'alcool. Elle se redissout ensuite dans l'eau et exerce une action inversive comme auparavant. C'est un corps azoté, analogue à l'albumine et fort altérable. Sa réaction sur le sucre de canne a lieu dans une liqueur légèrement alcaline, aussi bien que dans une liqueur acidulée. Un ferment soluble analogue existe dans les fruits sucrés et y déterminent la transformation du sucre de canne en sucre interverti. « Ces faits ne sont pas sans importance, dit M. Berthelot, pour la théorie des fermentations : ils montrent que les cryptogames, qui propagent les fermentations, n'en sont pas, au moins dans certains cas, les véritables causes. Mais ils sécrètent les ferments réels, dont ils représentent les véhicules et les agents multiplicateurs. »

M. Frémy n'adopte pas non plus complètement les opinions de M. Pasteur.

« M. Pasteur a démontré, dit-il dans l'Introduction de l'*Encyclopédie chimique*, dans un très beau travail, que la levûre pouvait également se développer dans un milieu artificiel formé de sucre, de phosphates et de sels ammoniacaux.

« La fermentation alcoolique produite par la levûre de bière est incontestablement corrélative de la vie de cette levûre. Comment agit la levûre dans le phénomène de la fermentation ? Ce point est encore en discussion.

« M. Pasteur croit que les produits de fermentation sont en quelque sorte la conséquence du développement de cette levûre.

« M. Berthelot ne le pense pas et admet que la levûre sécrète l'agent chimique qui opère le dédoublement du sucre.

« Je partage complètement l'opinion de M. Berthelot. Je crois que lorsque des fermentations sont produites par des myeodernes, comme dans la fermentation lactique, ou par des infusoires, comme dans la fermentation butyrique, c'est que ces êtres vivants, semblables à l'orge qui germe, produisent des *diastases* qui sont les véritables agents de fermentation ; c'est ainsi que le tube digestif sécrète tous les ferments qui opèrent la digestion de nos aliments.

« On avait pensé pendant longtemps que, dans la fermentation alcoolique, il ne se produisait que de l'alcool et de l'acide carbonique ; M. Pasteur a démontré que, dans cette réaction, il se forme toujours une petite quantité de glycérine et d'acide succinique : cette découverte de M. Pasteur est capitale.....

« Les faits que je viens de rapporter sont incontestables ; il n'en est pas de même des théories relatives à la génération des ferments : sous ce rapport je me trouve en contradiction avec M. Pasteur.

« Quelle est l'origine des principaux ferments ? M. Pasteur admet qu'*ils viennent de l'extérieur* et qu'ils sont apportés, par des germes atmosphériques, dans des milieux fermentescibles. Je soutiens une opinion absolument différente de celle de M. Pasteur : pour moi, les ferments ne dérivent pas de germes atmosphériques ; ils n'ont pas eu de parents ; ils sont créés par l'organisation et produits dans l'intérieur même des organismes, par des substances vivantes que j'ai nommées *hémi-organisées*, pour indiquer leur état gélatineux, qui les éloigne à la fois des corps solubles et de ceux qui sont organisés. Mais ces idées se confondent ici, comme on le voit, avec celles des botanistes ; car les substances hémi-organisées ne sont autres que le *protoplasma* des naturalistes, qui, lui aussi, est vivant et gélatineux. C'est le protoplasma qui engendre tous les éléments des cellules ; je ne vois pas pourquoi on lui refuserait la faculté d'engendrer des ferments.

« Cette théorie est confirmée par des observations qui me paraissent démonstratives et qui se rapportent à un genre de fermentation que j'ai nommée *intracellulaire* : il suffit de placer un fruit dans un atmosphère d'acide carbonique, pour déterminer, en peu de temps, la fermentation alcoolique dans toutes les cellules du fruit.

« Il n'y a pas à faire intervenir, dans ce cas, les germes atmosphériques qui, en admettant leur existence dans l'air, ne pourraient pas pénétrer dans les cellules du fruit.

« Je repousse donc d'une manière absolue cette théorie que l'on a appelée *panspermie atmosphérique*, qui fait dériver les ferments de germes contenus dans l'air : ces germes, je ne les connais pas, et l'on n'a jamais montré leurs parents.

« Mais je tiens à répéter ici, ce que j'ai dit bien souvent, c'est que ma discussion avec M. Pasteur ne porte que sur le mode de génération des ferments, que je fais dériver de l'*intérieur* des organismes, et lui de l'*extérieur*.....

« Je n'admets pas la théorie des germes atmosphériques ; elle peut expliquer la formation des moisissures, mais je ne pense pas qu'elle puisse s'appliquer à la génération des ferments et surtout à celle du ferment alcoolique. »

Ces diverses opinions de chimistes également distingués montrent qu'il y a encore un certain nombre de points douteux dans les phénomènes de la fermentation, qui certainement ne tarderont pas à être éclaircis.

Fermentation putride — Les matières animales et végétales, abandonnées à elles-mêmes dans des conditions convenables d'humidité et de chaleur, se putréfient plus ou moins rapidement, c'est-à-dire qu'elles subissent une décomposition profonde. Il se forme une série de produits qui résultent d'un nouvel ordre de combinaisons entre les éléments de ces substances ; les produits ainsi engendrés, sont toujours moins complexes et plus stables que les combinaisons qui leur ont donné naissance. Les gaz qui se dégagent pendant ce phénomène répandent le plus souvent une odeur infecte.

Le plus généralement, les substances albuminoïdes, abandonnées à l'air humide, se recouvrent à la surface de productions microscopiques, perdent leur cohérence et absorbent l'oxygène de l'air, en même temps qu'elles dégagent de

l'acide carbonique, de l'azote, de l'hydrogène, des hydrogènes carbonés, sulfuré et phosphoré, et du sulfhydrate d'ammoniaque.

La putridité, qui, dans les premiers temps avait augmenté de jour en jour, finit par diminuer et disparaît ensuite peu à peu ; la matière se dessèche alors et se transforme en une masse brune, constituée par des corps humiques, des substances grasses et minérales qui disparaîtront avec le temps, sous l'influence d'une oxydation lente.

D'après les observations de M. Pasteur sur un liquide animal qui se putrifie, l'air apporte dans ce liquide les germes d'organismes inférieurs, bactéries, monades, etc., qui se développent en quantité innombrable en absorbant l'oxygène nécessaire à leur existence, non seulement à l'air ambiant, mais encore au liquide au sein duquel ils vivent. En même temps la surface du liquide se recouvre d'une pellicule de mucédinées, de bactéries, de mucors, espèces très avides d'oxygène, qui empêchent ce gaz de pénétrer dans le liquide. Ce n'est que lorsque tout l'oxygène a disparu qu'il se développe d'autres infusoires microscopiques, les vibrions, qui paraissent n'être qu'un état de transformation supérieure des organismes précédents. Les vibrions vivent, sans absorber d'oxygène libre, aux dépens des substances azotées, et déterminent la fermentation putride. Ils changent les matières albuminoïdes en substances moins complexes, en cellulose insoluble, en corps gras et en gaz putrides. Les mucédinées et les bactéries de la surface comburent activement les produits de ces dédoublements et les transforment en acide carbonique, azote, composés oxygénés de l'azote, etc. ; les organismes de la surface arrêtent donc au passage l'oxygène de l'air qui, en pénétrant au sein du liquide, diminuerait l'activité des microzoaires des couches profondes. La putréfaction peut donc non seulement dédoubler et réduire les matières albuminoïdes, mais encore fournir des corps plus oxygénés qu'elles, sous l'influence des mucédinées et de l'air atmosphérique. Certaines conditions sont nécessaires pour que la fermentation putride ait lieu :

1° La température ne doit être ni trop basse, ni trop élevé : au-dessous de 0° et au-dessus de + 40°, il n'y a plus de décomposition. La température la plus favorable est comprise entre + 15 et + 35° ;

2° Il faut que la matière soit humide ;

3° La présence de l'air est indispensable

4° Enfin, il faut la présence d'un ferment organisé.

Si la matière est soustraite à l'influence de l'une quelconque de ces quatre conditions, la décomposition spontanée ne s'opère plus.

Ptomaïnes et leucomaïnes. — Notre ami, M. le Dr de Thierry a, dans sa thèse, fait l'historique des ptomaïnes d'une façon très complète ; nous lui céderons donc ici la parole.

« Avant les importantes recherches de Selmi, professeur de médecine légale à l'Université de Bologne et celles plus importantes encore de M. Armand Gautier, professeur à la Faculté de Médecine de Paris, les alcaloïdes d'origine microbienne avaient été entrevus par différents auteurs.

« En 1822, Gaspard et Stick, constataient que les extraits cadavériques injectés sous la peau d'un animal étaient extrêmement toxiques. Plus tard, en

1856 le savant physiologiste danois, Panum (1) eut le mérite d'isoler un poison putréfactif, dont les effets pouvaient être comparés à ceux produits par le venin des serpents ou par le curare. Ce poison n'était ni volatil, ni destructible par la chaleur à 100° ; soluble dans l'eau et dans l'alcool ; très toxique (2), occasionnant une vive inflammation de la muqueuse de l'intestin grêle. Malheureusement pour Panum, il ne considéra pas le composé comme étant de nature albuminoïde, ni de nature alcaloïdique, et ne songea point à l'analyser. Les travaux de Panum furent bientôt suivis de nouvelles recherches. Les Universités de Marburg et de Munich ayant mis au concours « l'étude de l'infection putride et ses causes », Hemmer, Schwenninger, Müller, de Raison, Weidenbaum, Schmitz, Petersen, Schmidt, de Brehm, Weber, Billroth, Fischer, publièrent sur ce sujet, de 1856 à 1869, une série de mémoires qui n'aboutirent pas à des résultats plus précis. S'appuyant sur la théorie de la transmission des mouvements destructifs de Liebig, la plupart de ces savants déclarèrent que le poison de la putréfaction était un produit de nature albuminoïde en voie de décomposition, capable de transmettre aux tissus vivants, le mouvement de destruction dont il était animé.

« En 1860, Calvert (3) mit à pourrir dans des tonneaux à travers lesquels il faisait circuler un courant d'air, une certaine quantité de poissons. Les gaz étaient recueillis dans du chlorure platinique acidulé par de l'acide chlorhydrique ; ils formaient peu à peu dans ce liquide un précipité qui fut analysé. Il contenait : carbone, hydrogène, azote et, chose remarquable, 11 % de soufre et 68 % de phosphore. L'expérience ayant paru démontrer à son auteur que dans cette putréfaction il ne se produisait : ni acide sulfhydrique, ni hydrogène phosphoré, Calvert crut pouvoir conclure que pendant la putréfaction, l'azote, le soufre et le phosphore de la matière animal se rencontraient dans les émanations gazeuses putrides à l'état d'alcaloïdes volatils, et non sous forme d'ammoniaque et d'hydrogène sulfuré et phosphoré. Les observations de Calvert étaient en grande partie erronées.

« Contrairement à ce qu'il avançait, M. Gautier avait observé dans une série d'expériences entreprises en collaboration avec M. Etard, que les gaz dégagés par la putréfaction du poisson contenaient de l'hydrogène sulfuré et phosphoré. L'analyse du précipité brut que Calvert obtenait dans la solution de chlorure de platine, ne pouvait donc trancher la question de savoir si, au cours de la putréfaction, il se formait des alcaloïdes volatils sulfurés ou phosphorés, ni même si ce précipité était alcaloïdique.

« En 1868, J. Oser (4) observait que dans la fermentation du sucre pur avec de la levure de bière purifiée, il se faisait un alcaloïde ne préexistant pas dans la levure et par conséquent formé aux dépens des éléments du ferment. Il répondait à la formule $C^{13}H^{20}Az^4$. Son chlorhydrate séché dans le vide se présentait

(1) Bibliotek fop Laegen 1856 ; archives de Virchow, tome XXVII, XXVIII et XXIV (1863-1864). Annales de chimie et de physique. 5e série, t. IX, p. 350.

(2) Cinq ou six centigrammes suffisant pour tuer un chien.

(3) Calvert. The chimical news. Août 1860.

(4) Bulletin de la Société chimique, t. X, p. 295.

sous forme d'une masse feuilletée, blanche, hygroscopique, brunissant à l'air, d'une saveur d'abord brûlante, puis très amère.

« C'est le premier exemple d'un alcaloïde défini, dérivant de la vie d'un ferment.

« La même année en 1868, Bergmann (1) retira de la levure de bière putréfiée, une matière azotée cristalline qu'il étudia en collaboration avec Schmiedeberg (2) et à laquelle ils donnèrent le nom de *sepsine*.

« A la même époque Dupré et Jones Bence avaient remarqué la présence d'une substance alcaloïdique dans toutes les parties (tissus et liquides) du corps de l'homme et des animaux. Pour extraire cette substance, ils traitaient les tissus par de l'acide sulfurique étendu, puis, après neutralisation presque complète de la solution, l'alcaloïde était isolé par l'éther. Sa solution légèrement acide précipitait par l'iode, l'iodure de potassium, l'iodure mercurique, l'acide phosphomolybdique, les chlorures aurique et platinique ; de plus l'addition d'acide sulfurique dans la solution, faisait apparaître une fluorescence bleue semblable à celle produite par le sulfate de quinine. Ce phénomène leur fit donner par analogie, au prétendu alcaloïde qu'ils ne purent isoler, le nom de *chinoïdine animale*.

« En 1869, Sonnenschein et Zülzer, ayant pris différentes macérations provenant de l'Institut anatomique de Berlin, ainsi que des liquides préparés en faisant putréfier dans l'eau et dans un lieu chaud du muscle de la cuisse grossièrement divisé, obtinrent après évaporation de ces liqueurs une masse sirupeuse.

« Cette masse traitée par de l'alcool absolu froid ; l'extrait alcoolique acidifié et agité avec de l'éther ; cet éther, séparé par filtration, donnait un résidu ; ce résidu évaporé à 30° jusqu'à siccité, traité par excès de potasse, était repris par l'éther. La solution éthérée impure souillée de produits bruns ; exhalant une odeur désagréable de putréfaction, présentait une réaction fortement alcaline et laissait déposer par évaporation de fins cristaux microscopiques amygdaloïdes, qui présentaient les réactions suivantes :

Acide phosphomolybdique. . . .	Précipité abondant jaune floconneux.
Chlorure de platine.	Précipité brun jaunâtre.
Chlorure d'or.	Précipité jaunâtre cristallin.
Chlorure mercurique.	Précipité abondant, blanc, cailleboté
Solution d'iode.	Précipité couleur kermès.
Tannin.	Précipité floconneux blanc (3).

« Quelques gouttes d'une solution aqueuse de cette base déposées sur l'œil d'un lapin et d'un chien amena une dilatation des pupilles.

« Injectée dans la veine jugulaire d'un lapin, elle produisit une augmentation des battements du cœur tandis que les mouvements péristaltiques de l'intestin furent complètement abolis chez deux sujets ; et ni les excitations électriques fortes, ni les excitations mécaniques ne parvinrent à produire leur réapparition.

(1) Bergmann. *Le poison putride et l'intoxication putride.* Dorpat 1868.
(2) Bergmann et Schmiedeberg. *Médic. Centralblatt*, 1868, p. 497.
(3) Brieger. *Microbes, ptomaïnes et maladies.* Traduction de Roussy et Winter, 1887.

« En 1871, au cours d'une expertise médico-légale faite par la méthode Otto-Stas, Rörsch et Fassbender, retirèrent du foie, de la rate et des reins, une substance insipide, amorphe, donnant comme la digitaline avec l'acide phosphomolybdique un précipité se colorant en gris par la chaleur et prenant par addition d'ammoniaque une coloration bleue intense. La même année, Schwanert en opérant avec le même procédé sur des intestins, un foie et une rate en pleine putréfaction, (ces viscères provenant du cadavre d'un enfant mort subitement), trouva une substance liquide volatile, d'une odeur spéciale. Il recommença les mêmes recherches sur les organes abdominaux d'un cadavre humain complètement putréfié et obtint une substance huileuse, non solidifiable, légèrement volatile, d'une saveur amère et d'une odeur rappelant celle de la propylamine ; donnant un chloroplatinate cristallisé jaune sale ; avec le chlorure d'or, un précipité jaune clair amorphe, et enfin un précipité blanc cristallin avec le chlorure platinique.

« Toutes ces recherches, extrêmement intéressantes, n'avaient été effectuées que sur des mélanges complexes ou sur des produits impurs mal définis. Il faut aller jusqu'en 1872, époque à laquelle M. Armand Gautier, à la suite d'une série de recherches sur les matières albuminoïdes en général et sur les albumines de l'œuf de poule en particulier, remarquait que ces substances abandonnées à elles-mêmes devenaient en se putréfiant fortement ammoniacales. En même temps il observait avec un de ses élèves, M. Washburn, qu'en distillant des urines normales, généralement acides, il passait dans le récipient un liquide alcalin contenant de la triméthylamine. Cette dernière constatation l'amena à penser que l'alcalinité des liquides putréfiés pouvait ne pas être entièrement attribuable à l'ammoniaque, mais peut-être à des produits résultant du dédoublement régulier des albuminoïdes par la putréfaction. L'expérience a démontré l'exactitude de ces prévisions. M. Gautier a réussi à isoler, en partant de la fibrine du sang, une petite quantité d'alcaloïdes complexes fixes et volatils. Il annonça ce fait important à son cours de la Faculté de médecine de Paris, en même temps qu'il l'insérait dans son *Traité de chimie physiologique*.

« Voici en quels termes, l'auteur raconte cette importante découverte dans le *Journal d'anatomie et de physiologie* du mois de septembre 1881.

« Au cours de mes recherches sur les transformations réciproques des albu-
« minoïdes, je découvris, en 1872, que de la fibrine du sang, abandonnée à la
« putréfaction sous une couche d'eau, après s'être liquéfiée en donnant une grande
« quantité d'albumine, de l'acide butyrique et acétique (substances déjà signa-
« lées, en 1844, par Wurtz), de la leucine, de la tyrosine, de la leucéine, fournissait en même temps une petite quantité d'alcaloïdes fixes et volatils.

« Pour extraire ces dernières substances, j'opérais à cette époque de la façon
« suivante : je coagulais d'abord les sucs putrides après acidulation très légère
« par l'acide sulfurique, je filtrais et traitais la liqueur par un excès de magnésie
« calcinée. Je filtrais encore et distillais. La vapeur d'eau entraînait avec elle
« une grande quantité d'ammoniaque, de la triméthylamine et des bases vola-
« tiles, du phénol, de l'indol, etc.. La liqueur distillée, saturée, exactement
« d'acide chlorhydrique, était évaporée à sec et plusieurs fois reprise par l'al-

« cool absolu. On obtenait ainsi les chlorhydrates des bases organiques vola-
« tiles, à chloroplatinates et chloraurates en partie solubles, qu'on séparait
« ensuite par les méthodes ordinaires.

« La liqueur magnésienne d'où ces bases avaient été enlevées par l'ébullition
« étant concentrée presque à sec dans le vide, était mélangée du précipité ma-
« gnésien précédemment formé et d'un assez grand excès de sable siliceux. Après
« avoir été humectée d'eau, la masse était séchée à 60 degrés, et la poudre sèche
« ainsi obtenue, introduite dans l'allonge d'un appareil à déplacement de Payen,
« était épuisée par l'éther alcoolique à 56 degrés. Les bases fixes ayant été ainsi
« dissoutes par l'éther alcoolique, on évaporait le dissolvant. Le résidu repris
« par de l'eau très faiblement acidulée, et la liqueur séchée dans le vide sur de
« la chaux abandonnait les sels des bases fixes. »

« C'est par cette méthode que M. Gautier découvrit que la putréfaction des matières protéiques donnait naissance à divers alcalis nouveaux..

« Pendant que ces expériences se poursuivaient à Paris, François Selmi, professeur de médecine légale à l'Université de Bologne, faisait en partant d'un point de départ absolument différent, des observations qui devaient le conduire à des conclusions identiques, et qui vinrent confirmer les importants résultats obtenus par le professeur Gautier.

« En 1870, ayant été chargé d'une expertise médico-légale, il retira par la méthode de Stas, des viscères d'un homme qu'on croyait avoir été empoisonné, un alcaloïde ne présentant aucune des réactions caractéristiques appartenant aux alcaloïdes alors connus ; en 1871, le chimiste italien après une nouvelle expertise arriva au même résultat ; il se demanda alors, si les bases dont il venait de constater la présence, ne s'étaient pas formées dans le cadavre au lieu d'avoir été introduites avant la mort. Partant de cette idée, il communiquait le 25 janvier 1872, à l'Académie des sciences de Bologne, un mémoire intitulé : « *Sui principii alcaloïdi naturali nei visceri onde puo nascere sospetto di alcaloïdi venefici* » tendant à démontrer :

1° Que l'estomac des cadavres de personnes ayant succombé à une mort naturelle, contient des substances composées, qui se comportent comme certains alcaloïdes végétaux, sans pourtant être toxiques.

2° Que les produits ne sont ni de la créatine, ni de la créatinine, ni de la tyrosine ;

3° Que l'on retrouve des produits analogues dans l'alcool, ayant servi à la conservation de pièces anatomiques (1).

« Enfin, en 1874, Selmi affirmait définitivement, après une série d'expériences faites en grand sur des cadavres exhumés après plusieurs mois, qu'il se faisait durant la putréfaction cadavérique de véritables alcalis organiques toxiques, analogues aux alcalis naturels.

« Ces alcaloïdes extraits des cadavres ne provenaient-ils pas de substances végétales restées dans l'estomac ? N'avaient-ils pas été introduits dans ce viscère pendant la vie, sous forme de médicaments ? N'étaient-ils pas des pseudo-al-

(1) Journal d'hygiène, 30 juin 1881. Vol. VI. p 305.

caloïdes, des amides ? Etaient-ils bien d'origine putride ; autant d'objections posées au professeur de médecine légale, objections auxquelles il répondit dans un nouveau mémoire présenté à la même Académie le 6 décembre 1877, mémoire par lequel il annonçait, qu'il avait obtenu deux alcaloïdes, l'un fixe, l'autre volatil, *en soumettant à la putréfaction de l'albumine pure* mise à l'abri de l'air. Selmi donnait ainsi la confirmation éclatante de la conclusion formulée en 1873 par M. le professeur Gautier à la suite de ses remarquables travaux : « que la fibrine du sang bien lavée et pure de toute matière extrative, fournissait des alcaloïdes à sels cristallisables formellement dérivés des matières albuminoïdes. » Il est donc établi, que M. A. Gautier avait reconnu bien antérieurement à Selmi et annoncé le premier, qu'en se putréfiant les matières protéiques donnaient naissance à une classe d'alcaloïdes nouveaux : les ptomaïnes. Du reste, Selmi lui-même a toujours admis l'antériorité de cette découverte et, dans un mémoire lu par lui le 12 décembre 1878 (1), puis dans une lettre qu'il publiait dans le *Journal d'hygiène*, il reconnaissait que : « La première constatation d'alcaloïde se formant par la putréfaction de l'albumine, avait été faite par M. A. Gautier », et il ajoutait même : « qui à ce moment, n'avait pas semblé cependant y attacher une grande importance. »

« Il se trompait sur ce dernier point, car M. Gautier attachait au contraire à cette découverte, une importance si grande que, ne trouvant pas le temps de poursuivre ces recherches, il les avait indiquées à deux de ses élèves, qui se laissèrent devancer par le professeur Italien. Mais il n'a pas manqué chaque année, de signaler ces faits dans ses cours, et, en 1878, à propos du Congrès international d'hygiène de Paris, il prenait encore à ce sujet la parole (2) pour affirmer que les alcaloïdes de la putréfaction ne se confondaient avec aucun alcaloïde végétal, quoiqu'ils puissent se rapprocher de ceux que l'on extrait des champignons vénéneux. »

(1) Selmi. *Sur la genèse des alcaloïdes vénéneux qui se forment dans les cadavres.* Académie de Bologne.

(2) Comptes-rendus du Congrès international d'hygiène de Paris. Tome 1er, p. 266.

TABLE DES MATIÈRES

DU TOME SECOND

PREMIÈRE PARTIE

HISTOIRE DES MÉTAUX ET DE LEURS PRINCIPAUX COMPOSÉS

CHAPITRE Ier

CLASSIFICATION DES MÉTAUX ET DES MÉTALLOIDES. — LES SELS

Généralités. — Classifications des alchimistes. — de Macquer. — de Fourcroy. — de Thénard. — de Berzélius. — d'Ampère. — de Guibourt. — de Dumas. de Despretz. — d'Hœfer. — de Baudrimont. — de M. Frémy. — Classification fondée sur l'atomicité : Wurtz et M. Naquet. — Objection de M. Mendéléeff. — Classification de de Chancourtois. — De M. Mendéléeff. — Développements dus à M. Lothar Meyer..... 3

Les sels. — Ce que les anciens entendaient par le mot sel. — *Traité des sels*, de Bernard Palissy. — Définition des sels par Stahl, par Sénac, par Van Helmont. — Idées de Rouelle sur les sels. — Classification des sels par Rouelle. — Baumé combat les idées de Rouelle. — Définition des sels par Lavoisier. — Berthollet démontre l'existence des hydracides. — Gay-Lussac. — Berzélius. — *Système dualistique*. — *Système unitaire* ; Théories de Davy, de Dulong, de Liebig, de Gerhardt. — Objections faites à la théorie unitaire..... 29

Dissolutions salines. — Chaptal. — Mussenbroeck. — Lavoisier. — Berthollet. — Gay-Lussac. — M. Berthelot. — *Courbes de solubilité des sels*. — M. Nordenskjold. — M. Etard..... 49

Sursaturation. — Théories de Gay-Lussac. — De Lœvel. — De M. Gernez..... 59

Dissociation des sels par l'eau : Travaux de M. Ditte..... 64

CHAPITRE II

LES MÉTAUX ALCALINS ET LEURS PRINCIPAUX COMPOSÉS

Potassium. — Sodium. — Lithium.

LES MÉTAUX ALCALINS

Opinion de Lavoisier..... 67

POTASSIUM ET SODIUM

Ces deux métaux sont isolés par Davy. — Description des expériences d'après le mémoire de Davy. — Méthode de Gay-Lussac et Thénard. — De Curandeau. — de Brunner. — de Donny et Mareska. — de Ste-Claire Deville..... 68

Principaux composés du potassium.

Carbonate de potasse..... 73
Chlorure de potassium..... 75
Iodure de potassium..... 76
Bromure de potassium..... 77
Sulfate de potasse..... 77
Sulfite de potasse..... 78
Azotate de potasse. — Théorie de la nitrification..... 78
Poudre à canon..... 83
Chlorate de potasse. — Accident d'Essonne..... 90
Phosphate de potasse..... 93
Arséniates de potasse..... 93
Chromate de potasse..... 94
Acétate de potasse..... 94
Bitartrate de potasse..... 94
Oxalates de potasse..... 94
Silicate de potasse..... 95

Principaux composés du sodium.

Soude..... 95
Chlorure de sodium. — Étude de sa cristallisation par Rouelle..... 96
Carbonate de soude. — *Théorie de la fabrication de la soude*..... 101
Sulfate de soude..... 117
Sulfite de soude..... 118
Azotate de soude..... 118
Borax..... 118
Phosphate de soude..... 121
Arséniate de soude..... 122
Tartrate double de soude et de potasse..... 122

LITHIUM

Sa découverte par Arfwedson..... 124

CHAPITRE III

LES MÉTAUX ALCALINO-TERREUX ET LE MAGNÉSIUM, AVEC LEURS PRINCIPAUX COMPOSÉS

Baryum. — Strontium. — Calcium. — Magnésium.

BARYUM

Schéele découvre la baryte. — Davy cherche à isoler le baryum. — Il est isolé, d'après les indications de Berzélius et de Pontin. — Clarke décompose la baryte. — Procédés de préparation de Davy, Bunsen, Matthiessen, Crookes..... 130

Principaux composés du baryum.

Azotate de baryte..... 137
Carbonate de baryte..... 137
Sulfate de baryte..... 137
Sulfite de baryte..... 137
Arséniate de baryte..... 137
Chlorure de baryum..... 137

STRONTIUM

Travaux de Crawford, de Hope, de Klaproth, de Kirwan, de Vauquelin et Fourcroy, de Davy, de Matthiessen..... 138

Principaux composés du strontium.

Azotate de strontiane..... 140
Carbonate de strontiane..... 140
Phosphate de strontiane..... 140
Sulfate de strontiane..... 140
Chlorure de strontium..... 140

CALCIUM

Travaux de Malouin, de Lemery, de Duhamel, de Macquer, de Black, de Davy, de Matthiessen, de Liès-Bodart et Jobin, de Caron..... 140

Principaux composés du calcium.

Carbonate de chaux..... 145
Azotate de chaux..... 146
Sulfate de chaux..... 147
Phosphate de chaux..... 147
Chlorure de calcium..... 147
Chlorure de chaux..... 147
Chaux. — Mortiers. — Plâtre..... 148

MAGNÉSIUM

Découverte de la magnésie. — Travaux de Black, de Margraff, d'Hofman, de Macquer et Bucquet, de Bergman. — Le magnésium est isolé..... 153

Principaux composés du magnésium.

Azote de magnésie..... 156
Carbonate de magnésie..... 156
Borate de magnésie..... 156
Phosphate de magnésie..... 157
Phosphate ammoniaco-magnésien..... 157
Sulfate de magnésie..... 157
Sulfite de magnésie..... 157
Chlorure de magnésium..... 157

CHAPITRE IV

ALUMINIUM. — GLUCINIUM. — ZIRCONIUM

ALUMINIUM

Découverte de l'alumine. — L'aluminium est isolé : Travaux de Davy, de Berzélius et Œrsted, de Wöhler, de Ste-Claire Deville..... 158

Principaux composés de l'aluminium.

Alun..... 164

GLUCINIUM

Découverte de la glucine par Vauquelin. — Le glucinium est isolé par Wöhler.. 169

ZIRCONIUM

Découverte de la zircone par Klaproth. — Le zirconium est isolé par Berzélius.. 172

CHAPITRE V

LES MÉTAUX SPECTROSCOPIQUES

Cœsium. — Rubidium. — Thallium. — Indium. — Gallium.

Analyse spectrale et métaux spectroscopiques..... 177

CŒSIUM ET RUBIDIUM

Leur découverte par Bunsen et Kirchhoff..... 185

THALLIUM

Sa découverte par MM. Crookes et Lamy..... 186

INDIUM

Sa découverte par MM. Reich et Richter..... 189

GALLIUM

Sa découverte par M. Lecoq de Boisbaudran..... 189

CHAPITRE VI

LES MÉTAUX RARES

Thorium. — Cérium. — Didyme. — Lanthane. — Samarium. — Décipium. — Yttrium. — Holmium. — Thulium. — Itterbium. — Terbium. — Scandium. — Germanium.
Thorium 195
Cérium. — Didyme. — Lanthane. — Samarium. — Décipium 199
Yttrium. — Holmium. — Thulium. — Itterbium. — Terbium. — Scandium 203
Germanium 205

CHAPITRE VII

ZINC ET CADMIUM

Le zinc était connu des anciens. — Paracelse applique le mot *zinc* à un métal particulier. — Etain importé des Indes Orientales. — Description de l'usine à zinc de Goslar d'après Stahl. — Exploitation de la calamine à Moresnet. — Lawson fonde les premières usines à zinc à Bristol, à son retour de Chine. — Mines de la Vieille-Montagne. — Dony invente le *procédé belge* 207

Principaux composés du zinc.

Sulfate de zinc : Travaux de Geoffroy sur *les vitriols* 213

CADMIUM

Sa découverte 214

CHAPITRE VIII

LE FER ET SES PRINCIPAUX COMPOSÉS

FER

Le fer dans l'antiquité. — Fabrication du fer dans l'antiquité. — Chez les Esquimaux, chez les peuplades de l'Afrique, chez les Hindous. — Fabrication de la fonte au moyen-âge ; — au XVIIIe siècle. — Le coke est substitué au charbon de bois. — Emploi de l'air chaud. — Invention du *puddlage* 215
Aciers. — Aperçu historique sur les aciéries françaises, et en particulier sur les aciéries de cémentation, d'après Le Play 237
Première période des aciéries de cémentation 237
Deuxième période des aciéries de cémentation 239
Travaux de Jars 242
Aciérie de Nérouville : Travaux de Buffon et de Grignon 244
Travaux de Nicolas 247
Opinion de Diderot 248
Travaux de Duhamel 248

Travaux de Sanche : Aciérie d'Amboise..... 249
Mesures révolutionnaires. — Création de nombreuses aciéries..... 253
Essor et décadence des aciéries révolutionnaires..... 255
Quatrième période..... 256
Acier fondu..... 260
Essais pour fabriquer l'acier avec la fonte de fer..... 263
Acier Bessemer..... 270
Constitution de la fonte et de l'acier. — Théorie du haut fourneau..... 275

Principaux composés du fer.

Sulfure de fer..... 280
Sulfate de fer..... 281
Bleu de Prusse..... 283
Cyanogène..... 291

CHAPITRE IX

MANGANÈSE. — CHROME. — COBALT. — NICKEL. — URANIUM

MANGANÈSE

Travaux de Schéele. — Le manganèse est isolé par Galn..... 315

CHROME

Sa découverte par Vauquelin..... 317

COBALT

Le Cobalt est connu depuis fort longtemps. — Sa découverte par Brandt..... 319

NICKEL

Le nickel est employé par les Chinois depuis très longtemps. — Sa découverte par Cronstedt..... 319

URANIUM

Sa découverte par Klaproth. — Travaux de M. Péligot..... 321

CHAPITRE X

ANTIMOINE. — BISMUTH. — ÉTAIN. — TITANE

ANTIMOINE

L'antimoine était connu des anciens. — Décrit par Basile Valentin. — Origine de son nom. — Différents travaux sur ce métal..... 325

Principaux composés de l'antimoine.

Régule d'antimoine..... 329
Kermès minéral..... 330
Tartrate de potasse et d'antimoine..... 330

BISMUTH

Basile Valentin. — Agricola. — Lemery. — Hellot. — Pott. — Geoffroy. — M. A. Carnot..... 331
Sous-azotate de bismuth..... 333

ÉTAIN

L'étain dans l'antiquité. — Différents travaux sur l'étain. — Métallurgie de l'étain au XVIIe siècle..... 334

Principaux composés de l'étain.

Bichlorure d'étain..... 338
Pourpre de cassius..... 339
Or massif..... 339

TITANE

Travaux de Grégor, de Klaproth, de Michel et Cordier, etc. ; de Wöhler, de Deville.

CHAPITRE XI

VANADIUM. — NIOBIUM. — TANTALE. — MOLYBDÈNE. — TUNGSTÈNE

NIOBIUM ET TANTALE

Différents travaux sur ces métaux..... 341
Vanadium..... 342
Molybdène..... 344
Tungstène..... 344

CHAPITRE XII

PLOMB. — CUIVRE. — MERCURE

PLOMB

Le plomb dans l'antiquité. — Principales mines de plomb. — Différents travaux sur le plomb..... 346

Principaux composés du plomb.

Litharge 349
Minium 349
Carbonate de plomb 349
Acétate de plomb 349

CUIVRE

Le cuivre dans l'antiquité. — Sa Métallurgie d'après Fournet. — Principales mines de cuivre. — Différents emploi du cuivre. — Trempe des alliages de cuivre. — Discussion à l'Académie des inscriptions au XVIIIe siècle. — Alliages du cuivre. — Différents travaux sur le cuivre 349

Principaux composés du cuivre.

Protochlorure de cuivre 361
Sulfure de cuivre 361
Phosphure de cuivre 361
Sulfate de cuivre 361
Arséniate de cuivre 363

MERCURE

Le mercure dans l'antiquité. — Différents travaux sur le mercure. — Description de sa métallurgie à Almaden et dans le Palatinat 365

Principaux composés de l'argent.

Protoxyde de mercure 370
Bioxyde de mercure 370
Bichlorure de mercure 370
Azotate de mercure 374
Sulfate de mercure 374
Turbith minéral 374

CHAPITRE XII

ARGENT. — OR. — MÉTAUX DE LA MINE DE PLATINE

ARGENT

L'argent dans l'antiquité. — Principales mines d'argent. — Découverte des mines du Nouveau-Monde. — Métallurgie. — Coupellation. — Pattinsonage. — Travaux divers sur l'argent 372

Principaux composés du mercure.

Arbre de Diane 384
Chlorure d'argent 384
Azotate d'argent 385

OR

L'or dans l'antiquité. — Principales mines. — Exploitation de ces mines. — Métallurgie. — Différents travaux sur l'or 385
Coupellation 395
Séparation de l'or et de l'argent 399
PLATINE 402
PALLADIUM 405
RHODIUM 405
IRIDIUM ET OSMIUM 405
RUTHÉNIUM 406

CHAPITRE XIII

VERRERIE ET CÉRAMIQUE

VERRE

Le verre dans l'antiquité. — Au moyen-âge. — Les gentilshommes-verriers. — Création des principales verreries de l'Europe. — Composition du verre dans l'antiquité 408
Le cristal 412
Aventurine 415
Vitres 420
Glaces 423
Bouteilles et verres à boire 428
Gravure sur verre 429

CÉRAMIQUE

Invention de la céramique. — Glacures. — L'*Art de Terre* de B. Palissy 429
Porcelaine. — Découverte de la porcelaine. — Découverte du kaolin 433
Note A : Récit de Bernard Palissy 440

DEUXIÈME PARTIE

HISTOIRE DE LA CHIMIE ORGANIQUE

CHAPITRE I

Généralités. — De l'analyse en chimie organique : Analyse immédiate. — Analyse élémentaire. — Procédés d'analyses des anciens chimistes. — Travaux de Lavoisier, de Gay-Lussac et Thénard, de Liebig, de Dumas, de Will et Varrentrapp, de Péligot.
De la synthèse en chimie organique : Buffon, Wöhler, Berzélius, M. Berthelot.

Les radicaux organiques et la théorie des substitutions. — Théorie des types. — Idées de Gerhardt. — Types condensés. — Atomicité.
Classification des substances organiques. — Anciennes classifications. — Classification de M. Berthelot..... 449

CHAPITRE II

LES PRINCIPAUX CARBURES D'HYDROGÈNE ET LEURS DÉRIVÉS

Généralités sur les carbures d'hydrogène... 519
Formène..... 520
Formène monochloré..... 524
Formène bichloré..... 524
Formène trichloré..... 525
Formène quadrichloré..... 529
Formène monoiodé..... 530
Formène biiodé..... 530
Formène triiodé ou iodoforme..... 532
Formène tétraiodé..... 533
Formène monobromé..... 533
Formène bibromé..... 533
Formène tribromé..... 533
Ethylène..... 533
Chlorure d'éthylène..... 535
Propylène..... 538
Butylène..... 538
Acétylène..... 538
Allylène..... 538
Crotonylène..... 539
Valérilène..... 539
Térébenthine..... 539
Caoutchouc..... 540
Benzine..... 541
Nitrobenzine..... 542
Toluène..... 543
Naphtaline..... 543
Anthracène..... 544
Amylène..... 545
Histoire du gaz de l'éclairage..... 546

CHAPITRE III

L'ALCOOL ORDINAIRE, SES ÉTHERS ET SES DÉRIVÉS. — RADICAUX MÉTALLIQUES COMPOSÉS

Les alcools..... 559
L'alcool et ses dérivés..... 562
Alcool ordinaire..... 562
Ethers de l'alcool ordinaire.
Ether sulfurique. — Théorie de l'éthérification..... 566
Ethers composés..... 584
Ether chlorhydrique..... 591

Ether bromhydrique..... 591
Ether iodhydrique..... 592
Ether nitrique..... 592
Ether nitreux..... 592
Acide éthylsulfurique..... 593
Ether carbonique..... 593
Ether borique et éther silicique..... 593
Ether acétique..... 593
Ether formique..... 594
Ether benzoïque..... 594
Ether oxalique..... 594
Produits d'oxydation de l'alcool.
Acide acétique..... 595
Chlorure d'acétyle..... 601
Acétamide..... 602
Aldéhyde..... 603
Acétone..... 603
Aldol..... 603
RADICAUX MÉTALLIQUES COMPOSÉS..... 604

CHAPITRE IV

ALCOOLS MONOATOMIQUES, HOMOLOGUES DE L'ALCOOL ÉTHYLIQUE

Alcools non saturés

ALCOOL MONOATOMIQUES HOMOLOGUES DE L'ALCOOL ÉTHYLIQUE

Alcool méthylique..... 614
Alcool amylique..... 616
Alcools propyliques..... 618
Alcools butyliques..... 618
Alcool caprylique..... 619
Alcool éthalique..... 619
Alcool myricique ou mélissique..... 620

ACIDES DE LA SÉRIE GRASSE

Acide formique..... 620
Acide propionique..... 622
Acide valérique..... 622

AMIDES..... 623

Formanide..... 627
Acétamide..... 627
Acétonitrile..... 627
Propionamide..... 627
Propionitrile..... 627
Butylamide..... 627
Benzamide..... 627

ALCOOLS NON SATURÉS..... 627

Alcool allylique..... 628
Alcool mentholique..... 628
Alcool propargylique..... 628
Alcool campholique..... 629
Camphre..... 629
Alcool benzylique..... 629
Alcool cinnamylique..... 629
Alcool cholestérique..... 630
Acide benzoïque..... 630

ALCOOLS DIATOMIQUES

Glycol ou éthylglycol..... 632
Névrine..... 634

CAAPITRE V

LES CORPS GRAS ET LEURS DÉRIVÉS

ALCOOLS TRIATOMIQUES ET LEURS DÉRIVÉS

Corps gras neutres..... 635
Opinion de Lavoisier et de Fourcroy. — Travaux de Braconnot..... 636
Travaux de Chevreul..... 639
Tentatives de Pelouze et Gélis pour reproduire les corps gras..... 645
Travaux de M. Berthelot..... 646
Glycérine..... 647
Nitroglycérine..... 649
Acide stéarique..... 650
Acide margarique..... 650
Acide oléique..... 650
Acids butyrique..... 650
Acide phocénique..... 650
Acide caproïque..... 650
Acide caprique..... 650
Emplois des corps gras dans l'industrie..... 651

CHAPITRE VI

ACIDES CORRESPONDANTS AUX ALCOOLS DIATOMIQUES. — ALCOOLS TÉTRATOMIQUES ET HEXATOMIQUES

ACIDES CORRESPONDANTS AUX ACOOLS DIATOMIQUES

Acide glycollique..... 654
Glycocolle ou glycolamine..... 655
Leucine..... 655
Acide lactique..... 656
Acide oxalique..... 657
Oxamide..... 658

Acide oxamique..... 659
Acide succinique..... 660
Succinamide..... 661
Succinonitrile..... 661
Acide succinamique..... 661
Succinimide..... 661
Acide malique..... 661
Acide tartrique..... 662
Acide citrique..... 664
Acide mucique..... 665
Acide méconique..... 666
Acide quinique..... 666
Quinone..... 666
Hydroquinone..... 666

Alcool tétratomique et alcools héxatomiques.

ALCOOL TÉTRATOMIQUE

Erythrite..... 667

ALCOOL HEXATOMIQUES

Mannite..... 667
Dulcite..... 667
Sorbite..... 667

CHAPITRE VII

GLUCOSES ET POLYGLUCOSIDES

GLUCOSES

Glucose ordinaire ou sucre de raisin..... 668
Lévulose..... 670
Saccharoses.
Sucre ordinaire..... 674
Lactose ou sucre de lait..... 678
Glucosides..... 679
Salicine..... 679
Populine..... 681
Amygdaline..... 682
Polyglucosides..... 684
Matière amylacée ou amidon..... 685
Farines..... 686
Inuline..... 692
Glycogène..... 692
Dextrine..... 693
Gommes..... 695
Principes pectiques..... 696
Cellulose..... 699
Papier..... 700
Parchemin végétal..... 704
Coton poudre..... 707
Celluloïde..... 708
Sucre de chiffons..... 709

CHAPITRE VIII

PHÉNOLS ET LEURS DÉRIVÉS

Phénols 710
Phénols monoatomiques 710
Phénol ordinaire 710
Acide picrique 711
Crésylols ou crésols 711
Phénols diatomiques.
Résorcine 711
Hydroquinon 712
Orcine 712
Phénols triatomiques.
Pyrogallol 712
Phloroglucine 712
Acides phénols.
Acide salicylique 712
Hydrure de salicyle 713
Acide gallique 713
Tannin 714
Anthraquinone 714
Amines correspondant aux phénols.
Aniline 715
Toluidine 715
Couleurs d'aniline 715
Garance 717
Purpurine 718
Alizarine 718
Indigo 720
Indigotine 720
Isatine 720

CHAPITRE IX

LES PRINCIPAUX ALCALOÏDES

Alcaloïdes ou alcalis naturels 722
ALCALOIDES DU QUINQUINA 724
Cinchonine 725
Quinine 726
Quinidine 727
Cinchonidine 727
Cinchonicine 727
Quinicine 727
ALCALOIDES DES STRYCHNOS 728
Strychnine 728
Brucine 731
ALCALOIDES DE L'OPIUM 733
Morphine 733
Narcotine 735
Narcéine 736
Codéine 736
ALCALOIDES DSS SOLONÉES VIREUSES 739
Atropine 739

Caféine ou théine..... 739
Nicotine..... 740
Conicine..... 741
Emétine..... 741
Vératrine..... 743
Ménispermine..... 743

CHAPITRE X

LES FERMENTATIONS

Théories anciennes sur la fermentation. — Paracelse. — Van Helmont. — Boyle. — Kunckel. — Bécher. — Stahl. — Lavoisier. — Examen de la levûre de bière Leuwenhœck. — Fabroni. — Thénard. — Gay-Lussac. — Astier. — Colin. — Examen des produits de la fermentation. — Gay-Lussac. — Dumas et Boullay. — Desmazière. — Cagniard de Latour. — Schwann. — Liebig. — Frémy et Boutron. — Berzélius. — Mitscherlich. — Dumas. — Gerhardt. — M. Berthelot. — Dubrunfaut. — M. Pasteur. — Composition de la levûre. — Expériences de M. Pasteur.
Fermentation acétique. — Fermentation lactique. — Fermentation butyrique.
Liebig attaque les théories de M. Pasteur. — Réponse de M. Pasteur. — Dumas. — Béchamp.
M. Berthelot. — M. Frémy.
Fermentation putride. — Ptomaïnes et leucomaïnes.

Laval. — Imp. et Stér. E. JAMIN, 41, rue de la Paix.