



This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

- + *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
- + *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
- + *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
- + *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at <http://books.google.com/>

UC-NRLF



SB 271 172

372

Physics

LIBRARY
OF THE
UNIVERSITY OF CALIFORNIA.
GIFT OF

Anonymous

Received *May*, 18*90*.

Accessions No. *440542* Shelf No. *3*

MÉLANGES DE CHIMIE ET DE PHYSIQUE

PARIS. — TYPOGRAPHIE WALDER, RUE BONAPARTE, 44.

ACTUALITÉS SCIENTIFIQUES

MÉLANGES
DE PHYSIQUE ET DE CHIMIE
PURES ET APPLIQUÉES

PAR

M. L'ABBÉ MOIGNO



PARIS

AU BUREAU DU JOURNAL *LES MONDES*
32, RUE DU DRAGON
ET CHEZ GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE
55, quai des Grands-Augustins

1869

2C3
M/6

40542

CP

PRÉFACE

Ce nouveau volume d'*actualités scientifiques* commence une série de mélanges d'astronomie, de mécanique, de physique, de chimie, de physique du globe, de météorologie, que je publierai successivement à des intervalles assez rapprochés. Je répondrai ainsi aux désirs de plus en plus pressants des nombreux amis du progrès qui m'encouragent dans mon active propagande et me conjurent de ne rien leur laisser ignorer des leçons, conférences, mémoires, publiés à l'étranger par les grands Maîtres de la vulgarisation. En même temps, je me créerai un débouché pour les longues dissertations qui encombreraient les pages trop étroites des *Mondes*, et je réussirai mieux à suivre pas à pas, jour par jour, les progrès incessants des sciences pures et appliquées.

Les articles, au nombre de neuf, qui composent ces mélanges, forment, il me semble, un tout intéressant et varié.

La nature intime de l'hydrogène et la théorie de la flamme sont des sujets à l'ordre du jour.

Les réactions chimiques produites par la seule lumière sont une grande nouveauté; la leçon de M. Tyndall sur la lumière bleue du ciel et sa polarisation est un véritable bijou. L'éminent physicien semble encore indécis relativement à la constitution physique intime des brouillards et des nuages. Il hésite entre les vapeurs vésiculaires et les globules liquides. Pour moi, la vapeur vésiculaire est une fable, et le nuage est certainement formé de globules liquides infiniment petits. Peut-être M. Tyndall n'avait-il pas présent à l'esprit le théorème, facile cependant à démontrer avec M. l'abbé Raillard, qu'une goutte de liquide divisée en un millier ou un million d'autres gouttes plus petites garde son même poids avec une surface mille fois ou un million de fois plus grande, et rencontre, par conséquent, de la part du milieu ambiant une résistance à sa chute mille fois ou un million de fois plus grande, sans supposer même, ce qui cependant est très-probable, que le milieu exerce en outre sur les gouttelettes une sorte d'adhérence capillaire. Là est le secret, non pas de la suspension absolue, mais de l'extrême lenteur de la chute des nuages.

J'ai donné pour préambule aux utiles recherches de M. Henry Sainte-Claire-Deville, sur les propriétés physiques des huiles minérales, l'excellent mémoire théorique et pratique de l'un des législateurs de la théorie mécanique de la chaleur, M. Macquorn Rankine. Avec les nombres exprimant les pouvoirs calorifiques ar-

rivés juste à point, et que j'ai pu insérer à la fin, ces trois mémoires fournissent les données nécessaires à la solution d'une des questions qui préoccupent le plus l'attention publique.

Les leçons sur l'aniline et les couleurs du goudron, que l'habile spécialiste, M. Perkin, m'a engagé à reproduire, renferment tout ce qu'il est nécessaire de savoir de cette brillante conquête de la chimie moderne.

Le nouveau mode de fabrication et de raffinage du sucre de M. Margueritte est une primeur toute fraîche encore. M. Dubrunfaut, à qui nous avons donné dans la *Saccharimétrie* une si belle place d'honneur, mais qui semble n'accepter aujourd'hui qu'à son corps défendant les découvertes des autres, qui attaque aujourd'hui tout à la fois la diffusion de M. Robert, le saccharure de M. Rousseau, la presse continue de M. Champonnois, etc., etc., discute ou plutôt combat, dans la *Sucrerie indigène* de M. Tardieu, l'emploi de l'alcool pour l'extraction du sucre des mélasses; heureusement ses objections sont sans portée aucune. M. Paulet a le premier essayé l'alcool et n'a pas réussi! On réussit; c'est donc qu'on fait autrement et mieux que M. Paulet. La dose d'acide sulfurique à 5 0/0 est trop faible! On s'en trouve bien, mais on l'augmentera s'il le faut. La sursaturation peut être vaincue autrement que par l'addition du sucre en poudre, par exemple, par l'aération ou l'agitation! Tant mieux; en attendant, on se trouve bien de la poussière de sucre, et c'est un tout petit capital à amortir. Le rendement par l'alcool est inférieur à celui de la baryte! Mais quelle complication dans l'emploi de la baryte et quelle simplicité dans l'emploi de l'alcool. La mélasse est trop chère! On attendra, s'il le faut, mais elle est moins chère pour l'alcool que pour l'osmose presque complètement enrayée, c'est vous qui l'avouez. Le prix de revient du sucre est trop élevé! A votre compte, oui; à celui de M. Margueritte, non: c'est, du reste, son affaire. Il y a danger d'incendie ou d'altération du sucre normal par les acides trop concentrés! Les dangers sont moindres que vous ne les faites, et on saura les conjurer; et vous conseillez des acides plus concentrés! L'osmose est plus simple, plus économique, et cependant on n'en veut pas! L'osmose est votre chose; elle est surtout possible et facile quand on perd les eaux; quand il faut les traiter les eaux, la difficulté est grande, parce que la vapeur manque pour la concentration, vous le dites vous-même. Ajoutez à cela les dangers de la fermentation et l'incertitude du rendement. Mais, je me garderai bien d'attaquer l'osmose après en avoir dit tant de bien! C'est une excellente méthode, et je me borne à demander à M. Dubrunfaut une petite place à côté d'elle pour l'extraction par l'alcool. — F. MOIGNO.

TABLE DES MATIÈRES

- I. *Sur l'hydrogénium*, par M. GRAHAM, p. 1. — Densité, p. 2. — Ténacité, p. 2. — Conductibilité électrique, p. 11. — Magnétisme, p. 11. — Palladium et hydrogène à une haute température, p. 11.
- II. *Sur une nouvelle classe de réactions chimiques produites par la lumière*, par M. JOHN TYNDALL, p. 17. — Action de la lumière électrique sur les vapeurs des liquides volatils, p. 17. — Nitrite d'amyle, p. 19. — Action de la lumière du soleil, p. 21. — Considérations physiques, p. 22. — Production du bleu du ciel, p. 25. — Iodure d'allyle, p. 27. — Iodure d'isopropyle, p. 28. — Acide bromhydrique, p. 30. — Acide chlorhydrique, p. 38. — Acide iodhydrique, p. 34.
- III. *Sur les rayons chimiques et la lumière du ciel*, par M. JOHN TYNDALL, p. 38. — Physique moléculaire, p. 39. — Molécules, atomes, matière, mouvement, position d'équilibre; amplitude, période de récurrence, mouvements communs, mouvements différentiels, p. 41. — Rayons chimiques et leur puissance de décomposition, p. 45. — Expériences avec le nitrite d'amyle, p. 49. — Nuage de vapeurs, p. 51. — Expériences avec le nitrite de butyl, p. 55. — Nuage très-dense, p. 56. — Nuage d'un bleu magnifique, p. 59. — Polarisation de la lumière du nuage, p. 61. — Lois de la polarisation, p. 63. — Application à la couleur bleue du ciel, p. 65. — Expériences avec l'iodure d'allyle et l'acide chlorhydrique, p. 67. — Lumière bleue et sa polarisation, p. 69.
- IV. *Température des flammes et ses relations avec la pression*, p. 78. — Résumé des recherches de M. FRANKLAND, p. 78. — Pouvoir éclairant, pression, p. 78. — Luminosité relative du gaz et des vapeurs, p. 80. — Rapport de la luminosité avec la densité, p. 82. — Résumé des recherches de M. H. Sainte-Claire-Deville, p. 84. — Augmentation de l'éclat avec la température, p. 85. — Augmentation d'éclat avec la température et la pression, p. 87. — Combustion et lumière sous pression, p. 89.
- V. *Chaleur dégagée dans la combustion*. — 1. Sur l'économie des diverses sortes de combustibles y compris les huiles minérales, par M. MACQUORN RANKINE. — Formule qui donne la quantité d'eau vaporisée, p. 97. — Effet utile du foyer. — p. 98. — Pouvoir total de vaporisation des divers combustibles simples, p. 100; composés, p. 103. — Quantité totale de chaleur développée par la combustion, p. 107. — Pouvoirs de vaporisation de divers combustibles, p. 108.

— Circonstances qui produisent les pertes de chaleur, p. 110. — Calcul de la perte de chaleur, p. 114. — Rapport de la surface de chauffe au poids du combustible brûlé par heure, p. 116. — Avantages de la combustion des huiles minérales, p. 118.

VI. *Recherches de M. HENRY SAINTE-CLAIRE-DEVILLE.* — 1° Propriétés physiques et pouvoir calorifique des pétroles et des huiles minérales, p. 121. — Degré de volatilité, coefficient de dilatation, composition des huiles brutes et distillées, p. 123. — 2° Combustion du pétrole dans les foyers des machines mobiles, p. 135. — Expériences sur un bateau à vapeur, p. 135; sur une locomobile, p. 137. — 3° Pouvoir calorifique des huiles minérales, p. 143. — Expression de la chaleur de la combustion, p. 145.

VII. *De l'aniline ou des couleurs du goudron de houille.* — Leçons faites par M. W. H.-PERKIN, p. 147. — *Première leçon*, p. 147. — Goudron de houille, p. 147. — Produits de la distillation de la houille, p. 149. — Aniline, p. 152. — Benzine, p. 145. Nitrobenzine, p. 152. — Préparation de la nitrobenzine, p. 156. — Conversion de la nitrobenzine en aniline, p. 162. — Teinte mauve, p. 157. — Ce qu'on peut obtenir d'un kilogramme de houille, p. 170. — *Deuxième leçon*, p. 171. — Mauve ou mauvéine, p. 172. — Bleu de Runge, p. 171. — Magenta, p. 176. — Fabrication du magenta, p. 179. — Leucaniline, p. 182. — Leucaniline, rosaniline et chrysaniline, p. 183. — Bleu d'aniline et bleu de Lyon, p. 184. — Préparation du bleu, p. 186. — Violet impérial, bleu de Paris, p. 189. — Iodure d'éthyle et de méthylène, p. 190. — Violet d'Hofmann, p. 193. — Violet d'Angleterre, p. 195. — *Troisième leçon*, p. 196. — Vert d'aldehyde, p. 196. — Vert d'iode, p. 198. — Vert de Perkin, p. 199. — Orange de Field, p. 200. — Noir d'aniline, p. 200. — Cramoisi, p. 201. — Acide phénique, acide picrique, p. 202. — Murexide artificielle, p. 203. — Coraline, p. 204. — Azuline, p. 204. — Jaune de Manchester, p. 206. — Acide chloroxynaphtalique, p. 207. — Carminaphte, p. 208. — Application de ces diverses matières colorantes, p. 209. — Carmins, p. 215. — Composition chimique absolue et relative de ces couleurs, p. 217.

VIII. *Nouveau mode de fabrication et de raffinage du sucre*, par E. MARGUERITE, p. 222. — Historique, p. 223. — Procédés divers, p. 224. — Composition des mélasses, p. 225. — Traitement des mélasses par l'alcool, p. 227. — Nouveau procédé, p. 228. — Recours à la sursaturation, p. 229. — Caractères distinctifs de l'opération, p. 230. — Résultats des expériences, p. 231. — Conditions essentielles de succès, p. 231. — Détails de l'opération, p. 234. — Rendement et destination du sucre produit, p. 238. — Application en grand, p. 240. — Sels précipités, p. 241. — Laboratoire d'expériences, p. 242.

IX. *Pouvoirs calorifiques des huiles minérales et de houille*, par M. HENRY SAINTE-CLAIRE-DEVILLE, p. 243. — Procédé de combustion en vase clos et sous pression, de M. Arnould Thénard, p. 244.



MÉLANGES DE CHIMIE ET DE PHYSIQUE

I

SUR L'HYDROGÉNIUM, PAR M. TH. GRAHAM (1)

On a souvent affirmé, en se fondant sur des considérations chimiques, que le gaz hydrogène est la vapeur d'un métal extrêmement volatil. On est de même porté à croire que le palladium avec son hydrogène occlus n'est autre chose qu'un alliage, dans lequel la volatilité de l'un des éléments est comprimée par son union avec l'autre, et qui doit son aspect métallique également aux deux corps qui le composent. On jugera jusqu'à quel point cette théorie est vérifiée par les faits, en lisant l'examen suivant des propriétés du corps, que je proposerais, en admettant son caractère métallique, d'appeler *hydrogénium*.

(1) Pour tous les faits antérieurs relatifs à l'occlusion de l'hydrogène par le palladium, voyez l'opuscule intitulé : *Physique moléculaire*.

1. DENSITÉ. — La densité du palladium, après qu'il a été chargé de 800 ou 900 fois son volume de gaz hydrogène, s'abaisse sensiblement; mais le changement qui s'opère ne peut se mesurer avec précision par la méthode ordinaire de l'immersion dans l'eau, à cause du dégagement continu de petites bulles d'hydrogène, qui paraît être causé par le contact avec le liquide. Toutefois, les dimensions linéaires du palladium chargé sont modifiées à tel point, qu'on peut facilement mesurer la différence, et l'on arrive ainsi par le calcul à la densité cherchée. Le palladium, sous forme de fil, se charge facilement d'hydrogène, lorsqu'on fait dégager ce gaz à la surface du métal dans un galvanomètre contenant de l'acide sulfurique étendu comme à l'ordinaire (1). On a déterminé la longueur du fil avant et après la charge, en le tendant au moyen d'un même poids assez faible pour ne pas produire une tension permanente au-dessus de la surface d'une règle graduée. La règle avait été graduée au centième de pouce, et l'on pouvait lire jusqu'aux millièmes, au moyen d'un vernier. On notait la distance entre le point de rencontre de deux lignes fixes croisées, marquées sur le fil près de chaque extrémité.

Première expérience.— Le fil provenait de palladium forgé; il était dur et élastique. Son diamètre était de 0^{mm},462; sa densité, déterminée avec soin, de 12,38. On torçait le fil à chaque extrémité de manière à y faire un anneau, et on fit une marque aussi près que possible de chaque anneau. On vernit les anneaux, de manière à limiter l'absorption du gaz à la partie contenue entre les deux marques. Pour tendre le fil, on fixa l'un des anneaux, et l'on fit passer dans l'autre une corde engagée dans une poulie et chargée de 1^{kg},5, poids

(1) On réussit très-bien quand on fait du fil de palladium une électrode négative plongeant dans l'eau acidulée d'une pile de Bunsen de 6 éléments.

suffisant pour tendre le fil, sans pourtant l'exposer à une tension excessive. On chargea le fil d'hydrogène en en faisant le pôle négatif d'une petite pile de Bunsen, composée de deux éléments, chacun de $\frac{1}{2}$ litre de capacité. Comme pôle positif on se servit d'un fil épais de platine, placé à côté du fil de palladium, et suivant ce dernier dans toute sa longueur dans l'intérieur d'un long bocal rempli d'acide sulfurique étendu. On exposa ainsi la surface du fil de palladium à l'hydrogène pendant une demi-heure. On s'assura qu'une exposition plus longue n'ajoutait pas sensiblement à la charge d'hydrogène acquise par le fil de palladium. On mesura le fil de nouveau, et l'on nota une augmentation en longueur. Enfin on l'essuya dans un linge, on le coupa à l'endroit des marques et on chauffa la portion chargée dans un tube de verre étroit, dans lequel le vide était maintenu au moyen d'un aspirateur Sprengel. La totalité de l'hydrogène occlus fut ainsi recueillie et mesurée, et le volume réduit par le calcul à la pression barométrique de $0^m,760$, et à la température de 0 degré centigrade.

La longueur du fil de palladium avant l'exposition était de $609^{mm},144$, et son poids de $1^{gr},6832$. La charge d'hydrogène qu'il reçut s'éleva à 936 fois son volume, mesurant 128 centimètres cubes, et pesant par conséquent $0^{gr},01147$.

Après que le gaz eut été complètement chassé, on s'assura, par une pesée directe, que la perte avait été de $0^{gr},01164$. Le fil chargé était de $618^{mm},923$, ce qui répondait à une augmentation en longueur de $9^{mm},779$. L'augmentation de la dimension linéaire est de 100 à 101,605, et celle de la capacité cubique, en supposant que l'expansion soit égale dans tous les sens, de 100 à 104,908. En admettant que les deux métaux soient unis sans aucun changement de volume, on peut donc dire que l'alliage se compose de :

Palladium.....	100	ou	95,32
Hydrogénium.....	4,908		4,68
	<hr/>		
	104,908		100,00

La dilatation éprouvée par le palladium, si on l'envisageait, comme un changement de volume opéré dans le métal lui-même par une force physique quelconque, serait énorme, car elle s'élève à 16 fois la dilatation du palladium chauffé de zéro à 100 degrés centigrades. La densité du fil chargé est réduite par le calcul de 12,3 à 11,79. De plus, le volume du palladium 0^{cc},1355 est au volume de l'hydrogénium 0^{cc},006714 comme 100 est à 4,91. Enfin, en divisant le poids de l'hydrogénium 0^{gr},01147 par son volume dans l'alliage, 0^{cc},006714, on trouve la densité de l'hydrogénium égale à 1,708.

La densité de l'hydrogénium serait donc très-voisine de celle du magnésium, 1,743, d'après cette première expérience. Un fil de palladium entièrement chargé d'hydrogène et frotté de magnésie (afin de rendre la flamme lumineuse) brûle comme un fil de lin imprégné de cire, quand on l'allume à la flamme d'une lampe.

On remarquera, en outre, que l'expulsion de l'hydrogène, quel que soit le moyen employé, est accompagnée d'une contraction extraordinaire du fil. Lorsqu'on chassa l'hydrogène par une douce chaleur, non-seulement le fil revint à sa longueur primitive, mais il tomba autant au-dessous qu'il s'était auparavant élevé au-dessus de ce zéro. Le fil de palladium qui mesurait d'abord 609^{mm},144, et qui augmenta de 6^{mm},77, se réduisit à 599^{mm},444; il se contracta donc de 9^{mm},7. La contraction est permanente. En même temps le palladium, loin d'augmenter, diminua de densité, c'est-à-dire qu'il tomba de 12,38 à 12,12, ce qui prouve que la contraction du fil s'était effectuée seulement en longueur. C'est l'in-

verse de l'extension du fil par le procédé du tréfilage. On pourrait peut-être expliquer le retrait du fil, en supposant que le tréfilage a pour effet de laisser les molécules du métal dans un état de tension inégale, tension excessive dans le sens de la longueur du fil. Ces particules semblent devenir mobiles et reprendre leur équilibre à mesure que l'hydrogène se dégage, et le fil se contracte en longueur en même temps qu'il se dilate en sens contraire, ainsi que le démontre sa densité finale.

Deuxième expérience. — Une autre portion du même fil de palladium fut chargée d'hydrogène par le même procédé. On trouva les résultats suivants :

Longueur du fil de palladium.....	^{mm} 488,976
Le même avec 857 ^{cc} ,15 de gaz occlus...	495,656
Allongement linéaire.....	6,68
Allongement linéaire sur 100.....	1,3663
Dilatation cubique sur 100.....	4,154
Poids du fil de palladium.....	1 ^{gr} ,0667
Volume du fil de palladium.....	0 ^{cc} ,08672
Volume du gaz hydrogène occlus.....	75 ^{cc} ,2
Poids du même.....	0 ^{gr} ,00684
Volume de l'hydrogénium.....	0 ^{cc} ,003601

Calculée d'après ces résultats, la densité de l'hydrogénium est 1,898.

Troisième expérience. — Le fil de palladium était neuf ; on eut soin de le bien recuire avant de le charger d'hydrogène ; il fut exposé au pôle négatif pendant deux heures, après quoi il cessa de s'allonger :

	mm
Longueur du fil du palladium	556,185
Le même avec 888 ^{vol} , 303 d'hydrogène..	563,632
Allongement linéaire.....	7,467
Allongement linéaire sur 100.....	1,324
Expansion cubique sur 100.....	4,025
Poids du fil du palladium.....	1 ^{gr} ,1675
Volume du fil du palladium	0 ^{cc} ,0949
Volume du gaz hydrogène occlus.....	84 ^{cc} ,3
Poids du même.....	0 ^{gr} ,007553
Volume de l'hydrogénium.....	0 ^{cc} ,003820

D'après ces résultats, le calcul donne la densité de l'hydrogénium égale à 1,977.

Il était indispensable d'admettre, dans cette discussion, que les deux métaux ne se contractent ni ne se dilatent, mais qu'ils gardent leur volume propre en s'unissant. M. Matthiessen a démontré que généralement, dans la formation des alliages, les métaux conservent à peu près leurs densités primitives (1).

Il est probable que le maximum d'absorption du gaz par le fil, savoir 935^{vol},67, fut atteint dans la première expérience déjà décrite. On peut charger le palladium d'une proportion quelconque d'hydrogène plus faible, en diminuant la durée de l'exposition au gaz (329 volumes d'hydrogène furent absorbés en vingt minutes), et l'on a ainsi un moyen d'observer si la densité de l'hydrogénium reste constante, ou si elle varie avec la proportion d'hydrogène contenu dans l'alliage. Dans la Table suivante, qui comprend les trois expériences déjà décrites, on n'a indiqué que les points essentiels :

(1) *Philosophical Transactions*, 1860, p. 177.

Volu- mes d'hydrogène occlus.	Dilatation linéaire en millim.		Densité de l'hydrogénium.
	de	à	
329	496,189	498,552	2,055
462	493,040	496,520	1,930
487	370,358	373,126	1,927
745	505,538	511,303	1,917
867	488,976	495,656	1,898
888	556,185	563,652	1,977
936	609,144	618,923	1,708

A ne comparer que la première et la dernière expérience, il semblerait que l'hydrogénium devient sensiblement plus dense quand la proportion en est faible, ainsi que le montrent les chiffres 1,708 et 2,055. Mais la dernière expérience est peut-être exceptionnelle, et toutes les autres indiquent une grande uniformité de densité. La densité moyenne de l'hydrogénium, d'après l'ensemble des expériences, mais en laissant de côté la dernière, est de 1,951, ou près de 2. Cette uniformité est en faveur de la méthode suivie dans la détermination de la densité de l'hydrogénium.

Quand on charge d'hydrogène et qu'on décharge à plusieurs reprises le même fil de palladium, on observe toujours le singulier retrait déjà décrit, qui paraît se reproduire indéfiniment.

Les dilatations ci-dessous, causées par une charge variable d'hydrogène, furent suivies, après l'expulsion du gaz, des retraits mentionnés en regard :

	Allongement.	Retrait.
	mm	mm
1 ^{re} expérience.....	9,77	9,70
2 ^e »	5,765	6,20
3 ^e »	2,36	3,14
4 ^e »	3,482	4,95
		<hr/> 23,99

Le fil de palladium, qui dans l'origine mesurait 609^{mm},144, a subi, après quatre décharges successives d'hydrogène, une contraction permanente de 23^{mm},99, c'est-à-dire une diminution de 5,9 pour 100 sur sa longueur primitive. Avec une autre portion de fil, après plusieurs décharges, la contraction s'éleva jusqu'à 15 pour 100 de la longueur primitive. On remarquera que les contractions sont plus considérables que les allongements correspondants, surtout dans le cas d'une faible charge d'hydrogène. La densité du fil contracté était de 12,12; il ne s'était donc produit aucune condensation générale des molécules du métal. Le fil se rétrécit en longueur seulement.

Dans les expériences précédentes, on chassa l'hydrogène en exposant le palladium, placé dans un tube de verre, à une chaleur modérée inférieure au rouge, et en faisant le vide au moyen d'un aspirateur Sprengel : mais on suivit aussi une autre méthode pour retirer le gaz : on employa le fil comme électrode positive, et l'on produisit ainsi un dégagement d'oxygène à sa surface. Il se forme dans ces conditions une légère couche d'oxyde de palladium, mais elle ne paraît nullement s'opposer à l'extraction et à l'oxydation de l'hydrogène.

Le fil mesurait :

Avant la charge.....	^{mm} 443,25	Différence.
Avec l'hydrogène.....	449,90	^{mm} + 6,68
Après décharge.....	437,31	— 5,94

Le retrait du fil n'exige donc pas l'emploi d'une haute température. Cette expérience démontre en outre qu'on peut enlever d'une manière complète une forte charge d'hydrogène en l'exposant au pôle positif, pendant quatre heures dans le cas actuel. Car le fil, après ce traitement, ne donna point d'hydrogène lorsqu'on le chauffa dans le vide.

Le même fil, qui avait déjà reçu plusieurs charges d'hydrogène, fut encore une fois exposé à une charge maxima, afin de savoir si son allongement sous l'influence de l'hydrogène pouvait ou non être facilité et devenir plus grand, à cause du retrait considérable qui l'avait précédé. Mais on ne constata rien de pareil, même après avoir chargé à plusieurs reprises le fil rétracté, et la dilatation conserva son rapport normal avec l'hydrogène absorbé. La densité finale du fil était de 12,18.

Le fil rétracté a subi toutefois une modification d'un autre ordre, qui paraît indiquer un profond changement moléculaire. Le métal perd peu à peu une grande partie de sa puissance d'absorption. Le dernier fil, qui avait déjà reçu six charges d'hydrogène, fut de nouveau soumis pendant deux heures à l'action de ce gaz, et n'absorba que 320 volumes; une nouvelle expérience donna 330^{vol},5. Le pouvoir absorbant du palladium avait donc été réduit au tiers de son maximum. Toutefois, ce pouvoir parut augmenter sous l'influence d'une forte chaleur rouge, qu'on obtint en faisant passer à travers le fil le courant électrique d'une pile. L'absorption s'éleva alors

1.

à 425 volumes d'hydrogène. Une seconde expérience fournit 422^{vol},5.

On s'assura de l'effet d'un simple recuit sur la longueur du fil de palladium, en l'exposant dans un tube de porcelaine à une forte chaleur rouge. Le fil mesurait 556^{mm},075 avant, et 555^{mm},875 après le recuit ; ce qui équivaut à un faible retrait de 0^{mm},2. Dans une seconde expérience avec une même longueur d'un fil neuf, il ne se produisit dans la longueur du fil aucun changement appréciable. On ne serait donc nullement fondé à attribuer, en quoi que ce soit, le retrait du fil après l'expulsion de l'hydrogène à la chaleur employée pour chasser le gaz. Le fil de palladium n'est que très-légèrement modifié dans ses propriétés physiques par le procédé du recuit, et conserve en grande partie sa dureté et son élasticité primitives.

Le fil, après plusieurs décharges, se fendille longitudinalement, acquiert une structure semblable à celle du fil à coudre, et se désagrège profondément, surtout lorsque l'hydrogène a été chassé au moyen de l'électrolyse dans une liqueur acide. Dans ce dernier cas, l'acide dissout une petite quantité de palladium. Le métal semble en même temps recouvrer tout son pouvoir absorbant, car il est alors susceptible de condenser plus de 900 volumes d'hydrogène.

2. TÉNACITÉ. — Un fil de palladium neuf, semblable au dernier, et dont 100 millimètres pesaient 0^{gr},1987, se rompit, dans des expériences faites sur deux portions différentes, sous un poids de 10 kilogrammes et de 10^{kg},17. Deux autres portions du même fil complètement chargées d'hydrogène cédèrent à un poids de 8^{kg},18 et de 8^{kg},27. On a donc :

Ténacité du fil de palladium.	100
» » » charge d'hydrogène..	81,29

La ténacité du palladium est donc amoindrie par l'addition de l'hydrogène, mais d'une manière peu considérable, et l'on se demande si le degré de ténacité qui subsiste est compatible avec aucune autre théorie que celle qui envisage le second élément en présence comme doué lui-même de la ténacité qu'on observe dans les métaux.

3. CONDUCTIBILITÉ ÉLECTRIQUE. — M. Becker, qui est fort au courant de la pratique des épreuves pour la détermination du degré de conductibilité électrique des fils métalliques, a essayé un fil de palladium, avant et après la charge d'hydrogène, comparativement avec un fil de maillechort de diamètre égal et de même longueur à 10°,5. On trouva pour les différents fils les degrés de conductibilité suivants, le cuivre pur étant égal à 100 :

Cuivre pur.	100
Palladium	8,10
Alliage de 80 pour 100 de cuivre et 20 pour 100 de nickel.	6,63
Palladium et hydrogène.	5,99

On observe généralement une diminution dans le pouvoir conducteur des alliages; aussi le palladium chargé tombe de 25 pour 100. Mais la conductibilité reste néanmoins considérable, et le résultat peut être regardé comme favorable au caractère métallique du second élément du fil.

4. MAGNÉTISME. — Il a été constaté par Faraday, comme résultat de toutes ses expériences, que le palladium était *réellement, quoique faiblement, magnétique*, et ce corps a été placé par lui au nombre de ce qu'on appelle maintenant les *métaux*

paramagnétiques. Mais le faible magnétisme du palladium ne s'étendait pas à ses combinaisons salines.

En répétant ces expériences, on se servit d'un électro-aimant de fer doux en fer à cheval, d'environ 15 centimètres de hauteur. Il pouvait supporter un poids de 60 kilogrammes sous l'action de quatre grands éléments de Bunsen. On a ainsi un aimant d'induction d'une force ordinaire. L'instrument fut placé avec ses pôles dirigés en haut, chaque pôle étant pourvu d'un petit cube de fer doux se terminant latéralement par une pointe, comme une petite enclume. Le palladium soumis à l'expérience fut suspendu entre ces deux pointes au moyen d'un étrier de papier attaché à trois fibres de soie de cocon, d'une longueur de 3 décimètres, et le tout fut recouvert d'une cloche de verre. Un filament de verre attaché au papier se mouvait, en guise d'indicateur, autour d'un cercle de papier, collé sur la cloche et divisé en degrés. Le métal, qui était un fragment oblong de palladium déposé par l'électricité, d'environ 8 millimètres de long et 3 millimètres de large, fut amené au repos dans une position équatoriale, c'est-à-dire avec ses extrémités également éloignées des pôles de l'aimant, lequel fut alors chargé par le contact avec la pile. On observa une légère déviation du palladium, de 10 degrés seulement, le magnétisme agissant contre la torsion du fil suspenseur. Le même palladium, chargé de 604^{vol},6 d'hydrogène, éprouva une déviation de 48 degrés, et se mit alors au repos. Le gaz ayant été ensuite chassé, et le palladium placé de nouveau dans le sens de l'équateur par rapport aux pôles de l'aimant, il ne se produisit pas la plus faible déviation. Il est donc évident que l'hydrogène accroît le faible magnétisme du palladium. Afin d'établir quelques termes de comparaison, on plongea la même petite masse de palladium déposé par l'électricité dans une solution de sulfate de nickel, ayant une den-

sité de 1,082, qu'on sait être magnétique. La déviation s'éleva dans ce cas à 35 degrés, c'est-à-dire qu'elle était moindre que dans le cas de l'hydrogène. Lavé ensuite et imprégné d'une solution de protosulfate de fer d'une densité de 1,048 (2,3 pour 100 du poids du palladium était absorbé), le palladium indiqua une déviation de 50 degrés, ou environ la même qu'avec l'hydrogène. Avec une solution plus forte du même sel, d'une densité de 1,17, la déviation était de 90 degrés, et le palladium s'orienta dans la direction de l'axe.

Le palladium, sous forme de fil ou de feuille, n'éprouva aucune déviation, lorsqu'on le plaça dans le même appareil, dont la sensibilité médiocre était, dans ces circonstances, un véritable avantage. Mais, après avoir été chargé d'hydrogène, le palladium sous cette forme subit régulièrement une déviation de 20 degrés. Un lavage du fil ou de la feuille à l'acide chlorhydrique, dans le but d'enlever toutes traces possibles de fer, ne modifia pas ce résultat. Le palladium déposé d'une solution de cyanure, ou bien précipité au moyen de l'acide hypophosphoreux, et placé dans un tube de verre, ne montra pas dans notre appareil de propriétés magnétiques, mais il devint sensiblement magnétique après avoir été chargé d'hydrogène.

Il paraît donc que l'hydrogénium est magnétique, propriété qui n'appartient qu'aux métaux et à leurs combinaisons. Ce magnétisme n'est pas appréciable dans le gaz hydrogène qui a été classé par Faraday et par M. Edm. Becquerel au bas de la liste des corps diamagnétiques. On admet que ce gaz est sur la limite des corps paramagnétiques et diamagnétiques. Mais le magnétisme est si susceptible d'extinction sous l'influence de la chaleur, que cette propriété dans un métal peut très-bien disparaître entièrement lorsqu'il se trouve à l'état de fusion ou sous forme de vapeur, ce qui paraît avoir

lieu pour l'hydrogène gazeux. De même que le palladium occupe un haut rang dans la série des métaux paramagnétiques, de même il faut admettre que l'hydrogénium s'élève au-dessus de cette classe et se range parmi les corps vraiment magnétiques, tels que le fer, le nickel, le cobalt, le chrome et le manganèse.

5. LE PALLADIUM ET L'HYDROGÈNE A UNE HAUTE TEMPÉRATURE.

— La facile perméabilité du palladium pour l'hydrogène, sous l'influence de la chaleur, implique la rétention de ce dernier élément par le métal même à la température du rouge vif. L'hydrogénium doit se mouvoir, en effet, à travers le palladium par cémentation, procédé moléculaire qui exige du temps. Dans les premières tentatives qu'on fit pour arrêter l'hydrogène dans son passage à travers du métal rouge, on fit passer le gaz dans un tube de palladium chauffé, en dehors duquel on maintenait le vide, et immédiatement après un courant d'acide carbonique dans lequel on laissa refroidir le métal. En soumettant ensuite le palladium aux épreuves ordinaires, on n'y trouva aucune trace d'hydrogène. La courte exposition du métal à l'influence du gaz acide carbonique paraît avoir été suffisante pour dissiper l'hydrogène. Mais lorsqu'on chauffa au rouge la feuille de palladium dans la flamme de l'hydrogène, et qu'on la refroidit subitement en la plongeant dans l'eau, on trouva une faible proportion d'hydrogène renfermée dans le métal. Un volume de métal égal à $0^{\circ},062$ abandonna $0^{\circ},080$ d'hydrogène, c'est-à-dire que le volume du gaz mesuré à froid était égal à 1,306 fois celui du métal. Cette quantité de gaz équivaldrait à trois ou quatre fois le volume du métal à la température du rouge. Le platine traité de la même manière parut aussj fournir de l'hydrogène, mais la quantité était trop petite pour qu'on y

pût compter et ne mesurait que les 0,06 du volume du métal. La perméabilité de ces métaux pour l'hydrogène est donc attribuable à leur pouvoir d'absorption, et paraît indépendante de toute hypothèse relative à leur porosité.

La plus grande vitesse de perméabilité qu'on observa fut à raison de 4 litres d'hydrogène (3992 centimètres cubes) par minute au travers d'une plaque de palladium de 1 millimètre d'épaisseur et correspondant à 1 mètre carré de surface, à une vive chaleur rouge, très-peu inférieure au point de fusion de l'or. Il y a donc un mouvement de l'hydrogène au travers de la substance du métal avec une vitesse de 4 millimètres par minute.

Les conclusions générales qui résultent de ce travail sont les suivantes. Dans le palladium complètement chargé d'hydrogène, par exemple, dans le fil de palladium soumis à l'Académie, il existe un composé de palladium et d'hydrogène, dans des proportions qui sont voisines de celles d'équivalent à équivalent. Les deux substances sont solides, métalliques et blanches. L'alliage contient environ 20 volumes de palladium pour 1 volume d'hydrogénium, et la densité de ce dernier est égale à 2, un peu plus élevée que celle du magnésium, avec lequel on peut supposer que l'hydrogénium possède quelque analogie. Cet hydrogénium a un certain degré de ténacité, et il est doué de la conductibilité électrique d'un métal. Enfin, l'hydrogénium prend place parmi les métaux magnétiques. Ce fait se relie peut-être à la présence de l'hydrogénium dans le fer météorique, où il est associé à certains autres éléments magnétiques.

Les propriétés chimiques de l'hydrogénium le distinguent de l'hydrogène ordinaire. L'alliage de palladium précipite le mercure et son protochlorure d'une dissolution de bichlorure de mercure, sans aucun dégagement d'hydrogène ; c'est-à-

dire que l'hydrogénium décompose le bichlorure de mercure, ce qui n'a pas lieu avec l'hydrogène. Ce fait explique pourquoi M. Stanislas Meunier ne réussit pas à trouver l'hydrogène occlus par le fer météorique, en dissolvant celui-ci dans une solution de bichlorure de mercure, l'hydrogène étant employé comme le fer lui-même à la précipitation du mercure. L'hydrogénium (associé au palladium) s'unit avec le chlore et l'iode dans l'obscurité, réduit les sels de peroxyde de fer à l'état de protoxyde, transforme le prussiate rouge de potasse en prussiate jaune, et possède enfin une puissance désoxydante considérable. Il paraît constituer la forme active de l'hydrogène, comme l'ozone est celle de l'oxygène.

II

SUR UNE NOUVELLE CLASSE DE RÉACTIONS CHIMIQUES PRODUITES PAR LA LUMIÈRE, PAR M. JOHN TYNDALL.

« Que la Société royale veuille bien me permettre d'appeler l'attention des chimistes sur une méthode expérimentale, ou forme nouvelle d'expériences, très-simple dans sa conception, et que néanmoins mes renseignements m'autorisent à considérer comme nouvelle, persuadé qu'elle deviendra entre leurs mains un puissant instrument de recherches. Elle consiste à soumettre les vapeurs des liquides volatils à l'action de la lumière concentrée du soleil, ou celle des rayons également concentrés de la lumière électrique.

Action de la lumière électrique. — Un tube long de 80 à 90 centim., d'un diamètre intérieur de 7 1/2 centimètres, que j'avais souvent employé pour mes recherches sur la chaleur rayonnante, était maintenu dans une position horizontale. A l'une de ses extrémités était placée une lampe électrique, disposée de manière que le faisceau de rayons lumineux et le tube avaient le même axe. Dans les premières expériences, le tube était fermé par des plaques de sel

gemme, et dans les suivantes, par des plaques de verre. Je nommerai ce tube, comme dans les occasions précédentes où j'en faisais usage, le *tube à expériences*.

Le tube à expériences était en communication avec une machine pneumatique, ainsi qu'avec une série de tubes dessiccatifs et d'autres pour l'épuration de l'air.

Les tubes affectés aux expériences spéciales (j'en ai employé peut-être une cinquantaine) étaient transformés en bocal de Wolff. Chacun d'eux était fermé par un bouchon que traversaient deux tubes de verre. Un de ces tubes (*a*) ne descendait pas au-dessous du bouchon, tandis que l'autre (*b*) descendait jusqu'au fond du vase, se terminant par une pointe effilée et un orifice du diamètre de 0,9 de millimètre. Je reconnus nécessaire de luter soigneusement le bouchon. Le petit bocal ainsi formé, à moitié rempli du liquide dont la vapeur devait être expérimentée, était mis en communication par le tube *a* avec le tube expérimental, près du bout opposé à la lumière, et par le tube *b* avec le courant d'air épuré, cette dernière communication, toutefois, étant d'abord fermée par un robinet.

Le vide ayant été fait dans le tube à expériences, le robinet était ouvert avec précaution ; l'air entrant aussitôt dans le tube *b*, en sortait par l'extrémité effilée, montait à la surface du liquide en bouillonnant et se chargeant de vapeur, et finalement passait par le tube *a* dans le tube à expériences.

La puissance que possède la lumière électrique de déceler la moindre particularité dans les gaz que contient le tube à expériences, et accuser jusqu'aux impuretés de ce tube lui-même, est vraiment extraordinaire. Lorsque l'expérience est faite dans une chambre obscure, on trouve quelquefois qu'un tube qui semblait être parfaitement propre et limpide était réellement très-sale. Une propreté rigoureusement

absolue serait ainsi la seule qui résiste à l'épreuve de la lumière électrique.

J'expose maintenant les résultats que j'ai obtenus par les applications de cette méthode.

Nitrite d'amyle (température de l'ébullition 91° à 96° C.). — Dans la première expérience, la vapeur de ce liquide entra dans le tube lorsque la lumière électrique le parcourait dans sa longueur. Des nuages curieux se formèrent au point d'entrée et se répandirent en tourbillonnant dans tout l'espace intérieur.

Le vide ayant été fait de nouveau, le mélange d'air et de vapeur fut introduit dans le tube encore obscur, qu'un faisceau de rayons électriques faiblement convergent parcourut ensuite d'un bout à l'autre. Pendant un instant le tube resta *optiquement vide*, on n'y observait rien de particulier ; mais avant qu'une seconde se fut écoulée, on vit apparaître dans tout l'espace envahi par la lumière une nuée de globules liquides, formant une sorte de précipité. Le nuage devint de plus en plus dense par l'action continue de la lumière, laissant voir çà et là une vive irisation.

Le faisceau lumineux fut rendu plus convergent, de manière à former un cône qui avait environ 24 centimètres de hauteur de l'entrée du tube au foyer. Le tube fut nettoyé et rempli encore dans l'obscurité. Lorsque la lumière y eut fait invasion, le précipité fut si rapide et si intense, après être resté un instant invisible, que le cône prit tout à coup un éclat éblouissant, et sembla transformé en un solide lumineux.

On laissa le mélange de gaz et de vapeur pénétrer dans le tube éclairé par la lumière diffuse du laboratoire, et le résultat fut le même. Mais le cône radieux restait invisible aussi longtemps qu'on ne faisait pas agir la lumière électrique.

La quantité de mélange d'air et de vapeur était d'ailleurs réglée sans difficulté. La rapidité de l'action diminuait à mesure que la vapeur était plus raréfiée. Lorsque, par exemple, la colonne de mercure de la machine pneumatique ne s'était abaissée que de 15 centimètres, l'action n'était pas, à beaucoup près, aussi rapide que lorsque le vide était fait à son maximum. Alors, cependant, il était intéressant d'observer au bout de quelques secondes, suivant l'axe du tube, un cordon floconneux d'un bleu-clair très-délicat, qui grossissait peu à peu et finissait par remplir le cône lumineux.

Si l'air du mélange était remplacé par de l'oxygène sec, le résultat n'éprouvait aucun changement.

Même résultat encore pour un mélange d'hydrogène avec la vapeur.

L'effet n'est donc pas dû à une action de la vapeur du nitrite sur le gaz qui lui sert de véhicule.

Cette conclusion fut confirmée par la manière dont se conduisit la vapeur employée sans mélange d'aucun gaz : l'effet ne différa pas essentiellement de ceux qui avaient été obtenus. Il est ainsi parfaitement établi que la cause des phénomènes réside dans la vapeur elle-même.

Relativement à l'air et au verre du tube expérimental, les rayons électriques, quand ils y entraient, étaient complètement froids. Ils avaient été tamisés par leur passage dans une solution d'alun et en traversant l'épaisse lentille biconvexe de la lampe. Lorsque l'on employait des rayons non tamisés, l'effet était encore le même ; les rayons calorifiques obscurs ne paraissent donc avoir aucune influence sur le résultat.

Je n'ai pas cherché à déterminer exactement la nature de l'action dont je viens de décrire les effets ; je me propose simplement de signaler aux chimistes un genre d'expériences qui nous dévoile des réactions nouvelles et très-remar-

quables, et je leur abandonne le soin d'en examiner les produits. La molécule de nitrite d'amyle est divisée par certaines ondes de la lumière électrique, il en résulte de l'acide nitreux et d'autres produits, dont un probablement est du nitrate d'amyle. Les fumées brunes de l'acide nitreux se montraient dans le nuage du tube à expériences.

Le nitrate d'amyle, moins volatil que le nitrite, ne pourrait se maintenir à l'état de vapeur, et il se précipiterait en globules liquides sur la voie lumineuse.

Dans les parties antérieures du tube, la vapeur exerce une action tamisante, qui fait que l'action chimique est moindre sur les parties postérieures. Dans quelques expériences, le précipité nuageux s'étendait exactement dans la première moitié du tube. Dans ce cas, lorsque la lampe était transportée à l'autre extrémité du tube et dirigée en sens contraire, la seconde moitié subissait la même action et présentait le même résultat que la première.

Action de la lumière du soleil. — La lumière du soleil opère également la décomposition de la vapeur de nitrite d'amyle. Le 10 octobre, j'ai rendu obscure une partie d'une petite chambre de l'Institut royal éclairée par le soleil, ne laissant entrer les rayons que par une ouverture des volets de la fenêtre. Le faisceau lumineux était reçu sur une grande lentille plan-convexe, et il en résultait au delà de cette lentille un cône convergent que rendaient parfaitement visibles les corpuscules opaques en suspension dans l'air de la chambre. Le tube à expériences fut rempli dans le laboratoire, recouvert ensuite d'une étoffe noire et transporté dans la partie obscure de la chambre. Dès qu'il fut placé derrière la lentille, suivant la direction des rayons, il se forma un précipité abondant. A l'extrémité opposée à la lentille, la vapeur était en partie protégée contre l'action de

la lumière par celle qui se trouvait en avant, cette action était en outre diminuée par la divergence des rayons, et les résultats étaient en conséquence plus faibles. Lorsque cette seconde extrémité était placée à son tour contre la lentille, il y avait inversion dans les effets des deux moitiés du tube.

Considérations physiques. — Je me suis proposé de déterminer les éléments particuliers de la lumière blanche qui produisent les effets dont il s'agit. Je trouvai d'abord que lorsque le faisceau lumineux n'entrait dans le tube à expériences qu'après avoir traversé un verre rouge, l'effet était considérablement affaibli, mais non pas absolument détruit. Il en fut de même avec des verres jaunes de nuances diverses. L'adjonction d'un verre bleu avant l'enlèvement du jaune ou du rouge augmentait le précipité; et si ensuite on enlevait le rouge, il y avait une nouvelle augmentation de précipité. Donc, pour ces couleurs au moins, les rayons les plus réfringibles sont aussi ceux qui exercent la plus grande action chimique sur le nitrite d'amylo.

La couleur de ce composé indique qu'il en sera de même dans le cas de la lumière blanche. En effet, le nitrite d'amylo liquide est d'un jaune faible, mais distinct néanmoins; en d'autres termes, les rayons jaunes sont ceux qu'il renvoie le plus facilement. Mais ce ne sont pas les rayons renvoyés qui produisent les effets chimiques, ce sont les rayons absorbés. Ici, le bleu est absorbé comme le complémentaire du jaune, et de là résulte l'action plus énergique des rayons bleus. Ce raisonnement prouve, toutefois, que les mêmes rayons sont absorbés par un liquide et sa vapeur.

Une solution de chromate de potasse, substance dont on peut rendre la couleur à très-peu près identique avec celle



du nitrite d'amyle, fut trouvée beaucoup plus efficace pour intercepter les rayons chimiques que les verres rouge et jaune. Mais de toutes les substances qui furent éprouvées sous ce rapport, aucune n'égale le nitrite, aucune n'absorbe aussi bien les rayons qui agissent sur sa vapeur. Une couche de ce liquide, qui n'avait pas quatre millimètres d'épaisseur, et qui n'affaiblissait que d'une quantité presque insensible l'intensité lumineuse, suffit pour absorber totalement la puissance chimique d'un faisceau concentré de lumière électrique.

La relation intime qui subsiste entre un liquide et sa vapeur, en ce qui concerne leur action sur la chaleur rayonnante, a été amplement démontrée (1). Quant au nitrite d'amyle, cette relation est plus spécifique que dans les cas qui avaient été considérés jusqu'à ce jour ; car ici, comme les faits l'attestent, le constituant spécial de la lumière qui provoque la décomposition de la vapeur est arrêté par le liquide.

Ici se présente une question de physique moléculaire d'une extrême importance : — Quel est le mécanisme réel de cette absorption, et quel est son siège (2) ?

Je me figure, ainsi que font d'autres physiciens, une molécule comme un groupe d'atomes, maintenus dans leur ensemble par leurs forces mutuelles, et pouvant, néanmoins, changer leurs positions respectives par des mouvements relatifs. La vapeur du nitrite d'amyle doit être regardée comme un assemblage de telles molécules. La question à résoudre est celle-ci : — Dans l'acte de l'absorption, sont-ce

(1) Voir l'opuscule intitulé : *Radiation*.

(2) Mon attention fut très-fortement attirée sur ce sujet, il y a quelques années, par une conversation avec mon excellent ami le professeur Clausius.

les molécules elles-mêmes ou leurs atomes qui agissent ? La force vive des ondes interceptées est-elle transmise à la molécule considérée comme un tout indivisible, ou à ses parties constituantes ?

La molécule indivisible ne peut que vibrer en vertu des forces exercées entre elle et les molécules voisines. L'intensité de ces forces, et par suite la vitesse de vibration serait, dans ce cas, une fonction de la distance respective des molécules. Or, l'absorption identique par le nitrite liquide et par sa vapeur indiquerait une vitesse de vibration pareillement identique, et cela seul démontre, à mes yeux, que l'absorption s'effectue principalement à l'intérieur de la molécule. Car il est difficile d'admettre que, si l'absorption était l'acte de la molécule considérée comme un tout indivisible, elle pût conserver la même vitesse de vibration lorsque la substance passe de l'état de vapeur à l'état liquide.

Dans le fait, la décomposition du nitrite d'amyle est elle-même, jusqu'à un certain point, une preuve de cette absorption moléculaire intérieure. En effet, si l'absorption était l'acte de la molécule comme un tout, les mouvements *relatifs* de ses atomes constituants resteraient invariables, et il n'existerait aucune cause mécanique qui tendît à leur séparation. C'est probablement le synchronisme des vibrations d'une partie de la molécule avec les ondes incidentes qui permet à l'amplitude de ces vibrations d'augmenter jusqu'à la rupture de la chaîne qui rattache entre elles les parties de la molécule.

Le nitrite d'amyle *liquide* est probablement aussi décomposé par la lumière, mais la réaction, si elle existe, est incomparablement moins rapide et moins distincte que celle de la vapeur. Le liquide a été soumis à l'action des rayons solaires concentrés jusqu'à son ébullition, et on l'a laissé

bouillir pendant un temps considérable, sans qu'on ait pu y découvrir un changement sensible (1).

Je serais porté à étendre beaucoup, sinon même à généraliser complètement le fait, qu'un liquide et sa vapeur absorbent les mêmes rayons. Un flacon de chlore liquide, que l'on prépare pour moi en ce moment même, aura, si je ne me trompe, la propriété d'enlever au chlore et à l'hydrogène leur pouvoir de se combiner plus efficacement qu'aucun autre filtre des rayons lumineux. Une ampoule contenant du chlore et de l'hydrogène exactement dans les proportions nécessaires pour former de l'acide chlorhydrique ayant été placée à une extrémité du tube à expériences, on laisse pénétrer dans ce tube, par son autre extrémité, un faisceau de rayons électriques qui le parcourt dans toute sa longueur. Le tube étant d'abord rempli de chlore, l'ampoule resta intacte; lorsqu'ensuite il eut été rempli d'air, l'incidence des rayons détermina une explosion violente et immédiate. Je prévois pour le chlore liquide une action semblable à celle du gaz dans cette expérience, même encore plus énergique. La vérification de cette conjecture, si elle a lieu, sera favorable aux vues théoriques suivant lesquelles le chlore lui-même est *moléculaire* et non *monatomique*. J'espère pouvoir, un jour peu éloigné, produire devant la Société royale d'autres faits de cette nature.

Production du bleu de ciel par la décomposition du nitrite d'amyle. — Lorsque la quantité de vapeur de nitrite est considérable, et la lumière intense, l'action chimique est extrêmement rapide, et le précipité devient tellement

(1) Le 21 octobre dernier, M. Chapman m'a dit dans une conversation qu'une fois il exposa de la vapeur de nitrite d'amyle à l'action de la lumière. J'ignore quel fut le résultat.

dense qu'il *blanchit* la gerbe lumineuse. Mais il n'en est plus ainsi quand la vapeur est raréfiée et distribuée bien uniformément dans le tube à expériences. L'effet que j'ai maintenant à décrire fut obtenu avec sa plus grande perfection dans un cas où la vapeur de nitrite provenait d'un reste d'humidité de son liquide dans le tuyau de conduite de l'air sec, où il s'en était introduit accidentellement une petite quantité.

Dans ce cas, plusieurs secondes se passèrent avant qu'on vit rien apparaître dans la gerbe électrique. La décomposition commença ensuite à devenir visible, et marcha lentement. Les premiers globules du précipité étaient trop petits pour être distingués à la loupe. Quand la lumière était très-forte, le nuage était d'un bleu clair laiteux, tandis qu'une intensité de lumière modérée donnait un bleu pur et profond. Dans les importantes expériences de Brucke sur le bleu de ciel et le rouge qui teinte l'horizon le matin ou le soir, du mastic pur et dissous dans de l'alcool est introduit par gouttes dans de l'eau qu'on agite. Lorsque le mastic et l'alcool sont exactement dans les proportions convenables, la résine se précipite en particules qui échappent par leur extrême ténuité aux plus puissants microscopes. Le mélange trouble paraît bleu quand il est vu par réflexion, il paraît jaunâtre par transparence, et l'augmentation du précipité peut faire passer cette dernière couleur à l'orange ou même au rouge.

Mais le développement de la couleur dans la vapeur raréfiée de nitrite d'amyle, bien que susceptible de la même explication, présente plus d'analogie avec ce qui se passe dans notre atmosphère. Le bleu, en outre, est plus pur et se rapproche mieux du bleu de ciel que celui qu'on obtient dans le mélange trouble de Brucke. On trouverait difficilement une confirmation plus frappante de la théorie de

Newton sur les couleurs du ciel; car, jamais je n'ai vu, même dans le ciel des Alpes, un bleu plus riche ou plus pur que celui qu'on peut obtenir par une disposition convenable de la lumière tombant sur la vapeur précipitée. Ne serait-ce pas ainsi que se comporte la vapeur aqueuse de notre atmosphère? et ne pourrions-nous légitimement attribuer à des particules liquides d'un ordre de grandeur infinitésimal les remarquables couleurs observées au-dessus de la soupape de sûreté d'une locomotive, par M. le principal Forbes, et qu'il rattachait si habilement aux couleurs du ciel?

Lorsqu'on faisait le vide dans le tube à expériences qui avait contenu le mélange d'air et de vapeur de nitrite d'amyle, il était difficile d'éviter, sous les pistons de la machine pneumatique, des explosions semblables à celles qui se produisent avec la vapeur de bisulfure de carbone ou d'autres substances, et que j'ai décrites ailleurs. Lors même qu'il ne restait qu'une quantité de vapeur infiniment petite, les explosions étaient assez fortes pour détruire les soupapes de la machine.

Iodure d'allyle, (Temp. d'ébullition 101° C.) — Parmi les liquides qui ont été exposés jusqu'à ce jour à la lumière concentrée de l'électricité, l'iode d'allyle vient immédiatement après le nitrite d'amyle, sous le rapport de la rapidité de l'action et de son intensité. Dans mes expériences sur l'iode d'allyle j'ai employé l'oxygène et l'hydrogène, aussi bien que l'air, comme véhicules de sa vapeur, sans trouver aucune différence essentielle dans les effets correspondants. La colonne nuageuse était ici d'une exquise beauté, mais avec des formes totalement différentes de celles que produisait le nitrite d'amyle. Elle tournait tout entière autour de l'axe du faisceau de lumière; en quelques points

elle se rétrécissait comme le centre d'un clepsydre, et des filets soyeux d'une grande délicatesse formaient des spirales sur les parties renflées de la surface. Elle se contournait aussi en volutes élégantes analogues à celles des coquilles. J'ai observé souvent sur les Alpes, dans certaines conditions atmosphériques, des nuages d'un lustre de perles particulier, et j'ai vu apparaître un lustre précisément semblable quand l'expérience était faite avec l'hydrogène pris pour véhicule de la vapeur. Par une disposition convenable de la lumière, il se développait dans le tube de vives couleurs purpurines de vapeur d'iode.

Nous pouvons appliquer ici les remarques qui ont été faites sur la décomposition du nitrite d'amyle par la lumière, et sur les conséquences théoriques de ce fait dans la question de l'absorption moléculaire : si l'absorption était due à la molécule considérée comme un tout, l'iode ne se séparerait pas de l'allyle avec lequel il est combiné. Le non-synchronisme de l'iode avec les ondes de chaleur obscure est démontrée par sa merveilleuse transparence à cette espèce de chaleur. Son synchronisme avec les ondes lumineuses, dans le cas actuel, n'est-il pas la cause de son divorce avec l'allyle? De nouvelles expériences sur ce point sont en cours de préparation.

Iodure d'isopropyle. — L'action de la lumière sur la vapeur de ce liquide est d'abord plus languissante que sur la vapeur d'iodure d'allyle, et peut-être, par cette circonstance, se trouve-t-on privé de la vue de belles réactions. Au bout de quelques minutes d'exposition, cependant, on voit poindre quelques nuages dont la densité augmente par l'action prolongée de la lumière, en même temps que leurs formes remarquables se dessinent. Dans chacune des expériences faites sur ce composé, la colonne nébuleuse, qui occupait

toute la longueur du tube à expériences, se divisait, vers le centre, en deux parties très-distinctes. Au centre même, dans une de ces expériences, on voyait un globe uni par deux axes, à droite et à gauche, avec les deux portions adjacentes, qui étaient de forme cylindrique. Le globe et les cylindres avaient un mouvement commun de rotation. L'action de la lumière se continuant, le mouvement se troubla singulièrement, et il s'y produisit de véritables paroxysmes : les diverses parties de la masse nébuleuse se précipitaient soudainement les unes contre les autres avec une extrême violence, et en même temps les formes devenaient tantôt très-élégantes, tantôt bizarres et grotesques. Ça et là, c'était une réunion de fibres analogues à celles du bois. Parfois, un mouvement longitudinal engendrait une série de zones ou de courbes transversales ; l'influence retardatrice des parois du tube produisait un effet qui me rappelait, sur une moindre échelle, les bandes de boue de la Mer de glace. Les commotions avaient leur maximum d'intensité dans la partie antérieure du tube. Ici, des bourgeons de la matière nuageuse naissaient comme sur une tige d'arbre, ils faisaient leur croissance en quelques secondes, et ressemblaient bientôt à des branches garnies de fleurs. Mais, de toutes les apparitions, la plus curieuse fut celle d'une tête de serpent, car telle fut la forme qu'affectait un noyau de cette matière nuageuse ; son développement rapide présenta une bouche très-marquée, de laquelle s'élança tout à coup un petit nuage allongé qui figurait une langue. En somme, les effets correspondants à l'iodure d'isopropyle ont leur caractère propre, parfaitement tranché ; on ne peut les confondre avec d'autres parmi tous ceux que j'ai observés. Une magnifique couleur mauve se développait dans la partie postérieure du tube, sur une longueur de 36 centimètres, et la vapeur d'iode s'y faisait reconnaître ; ce splendide coloris,

d'une nuance mixte, résultait peut-être d'un mélange de la couleur purpurine de la vapeur d'iode avec le bleu de ciel que donne spécialement la vapeur précipitée. Ainsi que dans les expériences précédentes, tous les effets étaient dus à la lumière ; il ne se produisait rien dans l'obscurité.

Acide bromhydrique. — La solution aqueuse de cet acide était introduite dans un petit bocal de Wolff, et transportée dans le tube à expériences par un courant d'air.

Le tube ayant été ainsi rempli d'un mélange d'acide, de vapeur d'eau et d'air, on y laissa jaillir un faisceau lumineux, la lentille étant placée de manière à donner un cône de lumière très-intense. Rien n'apparut dans les deux premières minutes ; mais, au bout de ce temps, commença à se dessiner un faible nuage bleuâtre dans la partie la plus concentrée de la lumière. Un second parut bientôt après, s'unissant au premier par un mince cordon de la même matière bleuâtre.

Sous l'action prolongée de la lumière, le premier nuage se décomposa graduellement en une série de disques très-déliés ; ces disques tournaient autour d'un axe perpendiculaire à leur surface, puis ils se mêlèrent et, par leur combinaison, donnèrent naissance à une sorte de vis dont la génératrice était inclinée. La surface de cette vis se transforma en entonnoir, de l'extrémité duquel partait le cordon aboutissant à l'autre nuage. Ce nuage subit également plusieurs modifications successives, après lesquelles les deux nuages se transformèrent en deux groupes d'entonnoirs placés les uns dans les autres. Ceux du nuage le plus éloigné ressemblaient, par leur forme, à des verres à liqueur. Il y avait jusqu'à six entonnoirs ainsi disposés concentriquement dans chaque groupe, et les deux groupes étaient toujours réunis par le cordon déjà mentionné. Il se forma

ensuite d'autres cordons, puis des tubes déliés de matière nuageuse qui se contournaient en spirales et enveloppaient les entonnoirs.

Quand la lumière devenait plus intense, le cordon devenait plus mince entre les deux nuages, et sa couleur plus blanche, ce qui s'expliquait par l'agrandissement de ses particules. Finalement, les entonnoirs se fondirent en deux nappes, de la forme de deux parapluies, de couleur bleu-tendre, et si minces, si délicates qu'elles semblaient avoir été faites par des esprits; dans les gazes les plus fines, on ne trouverait rien qui pût leur être comparé; c'étaient comme des feuillets d'air bleu.

Une seconde expérience conduisit, à très-peu près, au même résultat. Un nuage, qui prit assez promptement la forme d'un parapluie, se forma en avant, suivi d'un autre à 15 centimètres en arrière; ils se résolurent en entonnoirs d'une forme beaucoup plus allongée que dans le cas précédent. Le second nuage était relié au premier par un filament, mais il se terminait, du côté opposé, par une tige en forme de fer de lance, qui s'étendait, sur une longueur d'environ 36 centimètres, vers le fond du tube.

Après quelques changements successifs, la nappe de l'avant prit la forme d'une cloche, dont la surface convexe servait d'appui à un cylindre creux, long de 6 centimètres. Bientôt ce cylindre se détacha de la cloche et se recourba en anneau brillant des couleurs de l'iris; cet anneau, qui semblait complètement isolé, tournait sur son axe, au milieu du tube. Son diamètre intérieur pouvait avoir 3 centimètres, et le diamètre extérieur 4 centimètres et demi.

La masse nébuleuse totale, composée de ces diverses parties hétérogènes, était animée d'un mouvement de rotation. La rotation était d'autant plus rapide que la lumière

était plus intense. Les disques, les entonnoirs, les feuillets et les volutes montraient parfois les couleurs de la diffraction, qui variaient avec la position de l'œil de l'observateur.

L'humidité semblait favorable à la production des phénomènes; et de là naissait une question, celle de savoir jusqu'à quel point la lumière participait à leur cause. L'acide bromhydrique fume au contact de la vapeur aqueuse de l'air, même quand il émane de sa solution; sa diffusion dans l'eau ne semble pas satisfaire son avidité pour ce liquide. L'acide chlorhydrique, comme l'on sait, donne lieu à la même remarque. Ces nuages de formes si étranges ne pourraient-ils pas être le produit d'une action de cette nature, pour laquelle la lumière ne serait plus qu'un auxiliaire simplement utile et accidentel ?

De l'acide bromhydrique, introduit dans le tube à expériences, y resta exposé pendant cinq minutes à la lumière diffuse. On rendit ensuite la chambre obscure, et l'on fit jaillir le faisceau lumineux dans le tube : au bout de deux minutes, qui se passèrent sans la production d'aucun effet visible, les nuages apparurent et subirent les mêmes transformations successives que précédemment.

Il est indifférent que l'acide bromhydrique séjourne plus ou moins longtemps dans le tube à expériences avant l'action du faisceau lumineux, jamais un effet appréciable n'a précédé l'introduction de la lumière. Une fois le tube fut rempli de vapeur aqueuse, d'air et d'acide bromhydrique, qu'on laissa pendant quinze minutes dans le tube complètement obscur, et la lumière électrique y pénétra ensuite : le vide optique se continua pendant deux minutes, puis les nuages firent leur apparition.

En obligeant les rayons électriques à traverser une couche d'eau avant de pénétrer dans le tube, on n'a remarqué

aucune diminution dans l'énergie de leur action chimique ; mais ils la perdaient totalement quand ils traversaient une couche d'acide bromhydrique de même épaisseur que la couche d'eau. Ceci nous montre que les vibrations de l'acide liquide sont synchrones avec celles de l'acide gazeux ; et nous arrivons encore à la conclusion que c'est dans les atomes constituants de la molécule, et non dans la molécule elle-même, qu'est le siège de l'absorption.

Acide chlorhydrique. — La solution aqueuse de cet acide était employée et traitée comme la solution d'acide bromhydrique. Je me propose d'invoquer le secours d'un artiste habile, de mes amis, pour reproduire les effets qu'on observe pendant la décomposition de l'acide chlorhydrique par la lumière, si réellement ils peuvent être reproduits ; mais j'ai lieu de craindre que tout son talent ne parvienne pas à en donner quelque idée. Le nuage fut lent à croître et n'acquies son plein développement qu'au bout de quinze ou vingt minutes. Alors il se divisa en quatre ou cinq parties, reliées entre elles consécutivement par de minces cordons d'une direction axiale. Chacune de ces parties avait une structure et des ornements très-complexes, où se remarquaient des fibres, des lances, des entonnoirs, des feuilles, des volutes et des fleurs de lis irisées. Cependant, la structure du nuage, dans toute sa longueur, était parfaitement symétrique ; c'était un nuage de révolution, dont l'axe coïncidait avec celui du faisceau lumineux. Il y a beaucoup de points de ressemblance entre les nuages des acides chlorhydrique et bromhydrique, tandis que l'un et l'autre diffèrent considérablement de ceux qui ont été mentionnés avant eux. Dans le fait, chaque liquide paraît avoir son nuage spécial, qui varie dans d'étroites limites à partir de son type normal. La formation du nuage dépend des

forces qui lui sont inhérentes plus que des circonstances qui lui sont extérieures. Il est vrai qu'en chauffant ou refroidissant le tube à expériences sur certains points, on détermine la production de flexions et de tourbillons extraordinaires; mais quand le tube est maintenu dans des conditions constantes, la structure spécifique du nuage se révèle, le caractère distinctif de chaque substance s'imprime dans le précipité nébuleux qui dérive de la décomposition de sa vapeur.

Dans une expérience où la lumière traversait une couche d'acide chlorhydrique liquide avant d'entrer dans le tube, une exposition de treize minutes ne donna pas de résultat. Une couche d'eau ayant été substituée à la couche de l'acide, une exposition d'une minute fut suffisante pour produire un commencement de décomposition avec les effets caractéristiques qui l'annonçaient.

Acide iodhydrique. — La solution aqueuse de cet acide a subi également l'épreuve de la lumière concentrée. Un premier essai ne donna pas de résultats visibles, mais les suivants en produisirent d'extraordinaires. On voit se maintenir dans ces expériences, entre les trois acides iodhydrique, bromhydrique et chlorhydrique, cet air de famille qu'ils présentent généralement dans leurs physionomies. Tous les trois, par exemple, offraient d'abord aux regards des observateurs deux petits nuages reliés par un cordon de matière pareillement nuageuse qui faisaient lentement leur croissance, et marchaient, pour ainsi dire, d'un pas réglé vers leur apogée de force, d'éclat et de magnificence. Le vert et le cramoisi les plus vifs que jamais j'aie eu l'occasion d'observer sont ceux qui se produisent dans les premières phases de l'action de l'acide iodhydrique. La formation progressive du nuage peut être assimilée au dévelop-



pement graduel de l'organisme chez les êtres vivants, qui passe insensiblement de l'état de masse informe, ou d'agréation d'organes rudimentaires, à une structure dont on admire la merveilleuse complexité. De ma vie, je ne crois pas avoir rien vu de plus étonnant que les effets que j'obtins le 28 octobre avec l'acide iodhydrique. Le nuage occupait sur l'axe du tube une longueur d'environ un demi-mètre, et il se transporta lentement de l'extrémité voisine de la lampe à l'extrémité opposée. L'espace abandonné se remplissait d'un brouillard amorphe, résultat, probablement, de la décomposition qui s'accomplissait dans le nuage proprement dit. Un cône central tournait son sommet vers l'extrémité éloignée, et de fines draperies semblaient se détacher et tomber de sa base circulaire. Sur cette même surface circulaire était posé un vase du galbe le plus exquis, ce vase en contenait un autre semblable, et de leurs bords s'épandait, sous les apparences de nappes liquides, une matière vaporeuse où resplendissaient les couleurs du spectre. Du centre du vase intérieur partait un cordon de nuage qui se prolongeait à quelque distance sur l'axe du tube, et sur ses côtés se montraient symétriquement deux tourbillons vivement irisés. La partie frontale du nuage, dans laquelle pénétrait le cordon, se transforma successivement en roses, en tulipes et en héliotropes ; de nouvelles métamorphoses offrirent l'apparence d'une série de bouteilles d'une forme élégante, emboîtées les unes dans les autres ; puis celle d'un poisson avec ses yeux, ses ouïes et ses nageoires. La lampe fut retirée pour quelques minutes, et le nuage laissé dans l'obscurité. Après le rétablissement de la lumière, on retrouva le nuage, mais immobile ou sans mouvements perceptibles ; il avait perdu beaucoup de ses couleurs, mais ses belles formes s'étaient conservées. Sur quelques points il présentait des analogies avec les

cascades électriques de Gassiot, mais la délicate complication des détails et la beauté de l'ensemble le mettaient au-dessus de tout objet de comparaison. Un de mes amis, auquel je le montrais avec ravissement, disait que la configuration générale lui rappelait une de ces formations marines gélatineuses qui ne sont visibles que parce qu'une membrane à tout juste la consistance nécessaire pour réfléchir la lumière. Cette comparaison est, en effet, celle qui me paraît la moins imparfaite ; elle ne se fonde pas seulement sur des symétries extérieures ; ces membranes qui s'enclavent dans des membranes, ces nappes vaporeuses si déliées qui se superposent, s'enroulent, se pénètrent, se combinent avec tant de bonheur sous des aspects si variés, donnent l'idée d'un tout dont les parties s'enchaînent comme les organes les plus compliqués dans l'économie animale. Le nuage satisfaisait rigoureusement aux lois de la *symétrie binaire* ; pas un disque, un filament, une tache n'apparaissait sur un côté du tube sans avoir exactement son symétrique sur l'autre côté. Pour moi, je l'avoue, devant un spectacle aussi merveilleux, aussi extraordinaire, je demeurai en extase pendant deux heures, ne pouvant me lasser de le contempler (1).

Je n'ai pas encore déterminé les conditions essentielles

(1) « Quelle admirable perfection ! On dirait que c'est fait au tout. Combien cela pourrait être utile aux dessinateurs de broderies ! » Telles étaient les réflexions exprimées par les préparateurs qui m'assistaient dans les expériences. M. Ladd, bien familiarisé, comme l'on sait, avec les reflets de lumière électrique dans les milieux raréfiés, assurait que jamais il n'en avait vu qui pussent rivaliser en beauté avec ceux que je me suis efforcé de décrire. Je rapporte ces remarques pour qu'on sache comment les phénomènes affectaient d'autres yeux que les miens.

pour reproduire avec certitude les effets que j'ai obtenus en opérant sur les acides bromhydrique, chlorhydrique et iodhydrique. Pour ces acides, l'air est le seul véhicule que j'aie employé. Je ne hasarde aucune opinion sur la nature chimique des réactions. D'ailleurs, je n'ai fait encore aucune expérience sur ces acides à l'état de gaz secs.

La conférence qui suit fait, jusqu'à un certain point, double emploi avec le mémoire que nous venons d'analyser; nous la reproduisons cependant intégralement, parce que c'est un modèle d'exposition et de rédaction.

III

SUR LES RAYONS CHIMIQUES ET LA LUMIÈRE DU CIEL.

(Conférence faite à l'Institution royale le 15 janvier 1869, par
M. JOHN TYNDALL.)

La première de mes recherches dans le domaine de la Physique, entrepris conjointement avec mon ami M. le professeur Knoblauch, avait pour objet : « Les Propriétés magnéto-optiques des Cristaux, et les Relations du Magnétisme et du Diamagnétisme avec l'arrangement moléculaire » (1). Ce sujet attira nécessairement mes réflexions sur la structure des cristaux, sur leurs propriétés optiques dépendant de cette structure, et plus particulièrement sur les remarquables phénomènes que manifestent certains cristaux placés dans le champ d'un aimant assez puissant. Ces propriétés, ces phénomènes dépendent évidemment de la manière dont les molécules se sont réunies et coordonnées sous l'empire de la force de cristallisation ; et j'étais porté naturellement à épuiser toutes les combinaisons que me fournissait mon imagination, pour me faire quelque tableau mental de cette

(1) *Philosophical Magazine*, juillet 1850.

architecture moléculaire. La nature de cette recherche a eu pour effet d'imprimer une teinte particulière à mes méditations scientifiques, une direction à mes travaux subséquents, et de me faire trouver dans les conceptions de la physique moléculaire une sorte d'attrait irrésistible. La plupart des idées que j'ai produites sont empreintes de ce cachet spécial. C'est ainsi, par exemple, que le sujet de ma première conférence, dans cette enceinte, était « l'Influence de l'Agrégation matérielle, sur les Manifestations de la Force ; et par les mots « Agrégation matérielle » j'entendais indistinctement tous les arrangements que prennent les particules de matière, quelle que soit leur cause, naturelle ou artificielle. Un mémoire, que j'ai publié en 1853, avait pour titre : « Sur les Influences moléculaires ; » j'y exposais le résultat d'expériences où la chaleur ordinaire était l'agent explorateur de la structure moléculaire. Le même ordre d'idées s'est produit dans le discours prononcé devant la Société royale, en 1853, et celui de 1864, ayant pour titre : « Contributions à la Physique moléculaire. » Enfin, mes efforts dans le cours de ces dix dernières années ont été concentrés vers un but unique : faire de la chaleur rayonnante un instrument qui nous fasse saisir et transmettre, en quelque sorte, les dernières particules de la matière.

Les travaux dont il s'agit aujourd'hui ne se sont pas écartés de cette direction. Dans les recherches que je viens de rappeler, j'employais des tubes de verre et de cuivre, que je désignais, pour les distinguer des autres, par l'appellation de « tubes à expériences, » et dans lesquels la chaleur rayonnante agissait sur les gaz et les vapeurs qu'il s'agissait d'étudier. Désirant, il y a deux ou trois mois, rendre visible ce qui se produisait dans ces tubes, à l'entrée des gaz ou des vapeurs, je reconnus la nécessité de les éclairer vivement à

l'intérieur; et, en conséquence, un faisceau de lumière électrique, condensé par une lentille, fut dirigé suivant l'axe du tube. L'éclairage ainsi obtenu eut immédiatement un résultat remarquable, en révélant les impuretés ou saletés, au sein desquelles nous vivons habituellement. Car, en dépit de tous les lavages qu'il était possible de faire subir au tube à expériences avec l'eau, l'alcool, les acides et les alcalis, et qui lui donnaient en plein jour une apparence de propreté et de pureté parfaite, la lumière électrique démontrait que, dans la plupart des cas, cette apparence de netteté n'était qu'une illusion. En réalité, l'air que nous respirons ne peut jamais avoir qu'une pureté approximative, et du reste, je ne prétends pas que dans un état de pureté absolue, il valût mieux pour notre santé (1).

Des vapeurs de nature diverse ont été introduites dans un tube à expériences de verre, long d'un mètre, large d'environ 8 centimètres : en général, les vapeurs étaient parfaitement transparentes, et le tube qui les contenait paraissait aussi vide qu'avant leur introduction. Dans deux ou trois cas, cependant, un faible nuage troubla cette transparence. J'en éprouvai un instant d'inquiétude, car je pouvais craindre que, dans mes premières expériences, certaines actions que j'attribuais à la vapeur pure et transparente eussent été dues réellement à la matière nébuleuse que je venais d'observer. Les désappointements momentanés, les contrariétés intermittentes sont, pour ainsi dire, l'état normal du chercheur de la nature, et c'est là le secret de ses succès : il se trouve ainsi sollicité à renouveler ses observations avec plus de soins, avec

(1) Les impuretés dont il est question consistent, pour la plus grande partie, dans des germes organiques dont l'action sur l'économie nous est complètement inconnue.

plus d'exactitude, à serrer de plus près le côté délicat des questions, et c'est ainsi qu'il est conduit à de nouvelles découvertes. Ce nuage que la lumière révélait à mes yeux était produit par la lumière elle-même, je ne tardai pas à le vérifier, et je vis s'ouvrir de nouveaux champs à mes explorations, dans ce domaine inaccessible aux sens qui absorbe presque toute la vie intellectuelle du philosophe physicien.

Que sont ces vapeurs sur lesquelles nous discutons ? Elles sont des agrégations de *molécules*, ou de petites masses de matière, et chaque molécule est elle-même une agrégation de parties plus petites, nommées *atomes*. Une molécule d'eau, par exemple, est composée de deux atomes d'hydrogène et d'un d'oxygène; une molécule d'ammoniaque comprend trois atomes d'hydrogène et un d'azote, etc. Ainsi les molécules, dont la petitesse est telle que nous ne pouvons la concevoir, sont formées de parties distinctes encore plus petites. Lors donc qu'il est question d'une vapeur composée, nous devons nous la figurer mentalement comme une agrégation de molécules séparées, et cependant extrêmement rapprochées les unes des autres, chaque molécule étant un groupe d'atomes plus rapprochés encore les uns des autres que les molécules. Telle est la part qui revient à la *matière* dans notre conception d'une vapeur (1). Mais à cette conception nous devons joindre une seconde idée de *mouvement*. Les molécules ont des mouvements qu'elles possèdent comme corps ou masses

(1) Newton semblait admettre que les molécules pouvaient être rendues visibles au microscope, et penser différemment en ce qui concerne les atomes. Finalement, il ajoute cette remarque : « Il semble que ce qu'il y a de plus mystérieux et de plus admirable dans la nature, la constitution des corpuscules, échappera toujours à notre vue, en raison de leur transparence. » (HERSCHEL, *La Lumière*, art. 1145.)

entières et indivisibles; et leurs atomes constituants ont aussi des mouvements qui leur sont propres et s'exécutent indépendamment de ceux des molécules; exactement de même que les mouvements des corps à la surface de la terre sont indépendants de la révolution de notre planète dans son orbite.

Les molécules de vapeur sont maintenues à leurs distances respectives par des forces qui sont, virtuellement ou actuellement, des forces de répulsion. Entre ces forces répulsives et la pression atmosphérique que supporte la vapeur, l'équilibre s'établit dès que les molécules se trouvent placées respectivement à des distances convenables. Dans cet état d'équilibre, l'intervention momentanée d'une nouvelle force peut obliger les molécules à se rapprocher davantage, mais elles reviennent à leurs premières positions dès que la force cesse d'agir; et il en serait ainsi dans le cas où cette force aurait eu, au contraire, pour effet momentané d'augmenter l'écartement mutuel des molécules. Mais ces remarques ne sont pas applicables aux atomes constituants.

Je dois vous dire que nous touchons ici à la limite extrême de la physique moléculaire, que j'entreprends de familiariser vos esprits avec des idées qui n'ont pas encore obtenu un crédit universel, qui n'ont pas cours généralement, même en chimie, et que plusieurs chimistes ont pu juger insoutenables. Mais, qu'elles soient soutenables ou insoutenables, il est incontestablement d'une haute importance scientifique de les discuter. Arrêtons-nous donc à considérer nos atomes groupés ensemble pour former une molécule. Chaque atome est tenu séparé de ses voisins par une force répulsive; mais alors pourquoi la répulsion n'a-t-elle pas pour effet de rompre l'association des atomes et de les disperser? Les molécules s'éloignent les unes des autres quand on diminue ou qu'on

supprime leur pression extérieure; pourquoi n'en est-il pas ainsi des atomes? C'est qu'entre deux atomes voisins il y a deux forces en action, l'une attractive et l'autre répulsive, et que la position de chaque atome, sa position relativement à ses voisins, est déterminée par l'équilibre de ces deux forces. Si les atomes se rapprochent un peu trop, la répulsion prédomine et les éloigne; s'ils s'écartent trop, c'est l'attraction qui devient prédominante, et le rapprochement des atomes s'ensuit. Le point où l'attraction et la répulsion sont précisément égales est pour les atomes leur *position d'équilibre*. Si l'on ne suppose pas un froid absolu, et le froid absolu n'existe pas dans le coin de l'univers que nous habitons, les atomes sont dans un état perpétuel de vibrations, ces vibrations n'étant que des écarts alternatifs, en sens contraire, des *positions d'équilibre*.

Au sein d'une vapeur ainsi constituée, nous avons maintenant à lancer un rayon de lumière. Mais d'abord, qu'est-ce qu'un rayon de lumière? C'est une longue file d'ondes innombrables, excitées et se propageant dans un milieu élastique d'une ténuité presque infinie, qui remplit tout l'espace et qu'on nomme l'éther. Ces ondes de lumière ne sont pas toutes de même grandeur, quelques-unes sont beaucoup plus longues que d'autres; mais toutes se meuvent avec la même rapidité dans l'espace, de même que les ondes sonores d'inégales longueurs se propagent avec une égale vitesse dans l'air. Il suit de là que les ondes les plus courtes doivent se succéder plus rapidement les unes aux autres que les ondes les plus longues. Les divers degrés de vitesse des ondes lumineuses qui viennent frapper la rétine ou le nerf optique donnent naissance, dans les impressions que nous en recevons, aux diverses *couleurs*. Il y a d'ailleurs des ondes également innombrables émises par le soleil et les autres corps lumineux,

qui atteignent la rétine sans y exciter la sensation de lumière. Si les longueurs des ondes excèdent une certaine limite, ou si elles sont inférieures à une certaine autre limite, elles n'ont pas la propriété, d'exciter la vision. Nous devons noter particulièrement et inculquer dans nos esprits que le pouvoir de produire la lumière ne dépend pas tant de la *force* ou *amplitude* des ondes que de leurs *périodes de récurrence*. J'ai laissé souvent pénétrer dans mes yeux des ondes tellement fortes qu'elles eussent instantanément et à jamais ruiné le nerf optique si leur force eût été distribuée différemment, et qui cependant ne me faisaient éprouver ni sensation de lumière ni aucune autre sorte d'impression, parce que leurs périodes n'étaient pas celles que demandait la rétine.

Vous possédez maintenant les premiers éléments des questions dans lesquelles nous aurons à nous engager. Et vous remarquerez que, bien que les masses et les mouvements considérés échappent par leur petitesse à toute appréciation de nos sens, les actions qui s'exercent sont soumises aux lois universelles et invariables de la mécanique, comme elles le seraient s'il s'agissait des masses ordinaires et d'ondes d'une grandeur sensible. Je ne crois pas qu'il existe, de nos jours, un esprit vraiment scientifique qui veuille établir une différence essentielle entre les phénomènes chimiques et les effets mécaniques. Les uns et les autres ne diffèrent réellement que par la grandeur des masses entre lesquelles ils se produisent ; mais sous ce rapport on pourrait remarquer une différence analogue, dans un sens inverse, entre la mécanique ordinaire et l'astronomie. Si l'on en juge par sa tendance actuelle, la mission future de la physique sera principalement d'opérer en chimie une grande réforme, en y substituant au chaos des phénomènes l'ordre et la généralité des lois de la mécanique.

Quand une théorie nouvelle se produit dans un ordre quelconque d'idées, qu'elle soit vraie ou qu'elle soit fausse, il importe avant tout, pour la juger, qu'on l'expose avec une parfaite clarté ; car, pour découvrir l'erreur ou la vérité d'une chose, il faut d'abord connaître cette chose d'une manière précise. Conformément à cette maxime, je m'appliquerai à m'expliquer clairement, et j'aborde ce qui concerne les ondes et les molécules de l'éther. Supposons qu'une onde ou une série d'ondes vienne choquer une molécule de manière à communiquer à toutes ses parties le même mouvement, la molécule se mouvra comme un tout indivisible ; et puisque toutes les parties prendront un *mouvement commun*, les atomes constituant n'en recevront aucune tendance à leur dissociation. Des *mouvements différents* sont nécessaires pour les dissocier ; c'est la seule cause mécanique qui puisse effectuer la décomposition de la molécule.

Mais des chocs d'ondes ou de séries d'ondes seront-ils toujours exactement distribués de telle manière qu'il en résulte une égalité parfaite d'impulsions sur tous les atomes de la molécule ? Il est difficile de l'admettre, car les atomes ont des poids différents, probablement aussi des grandeurs différentes ; tout au moins, il est à peu près certain que le rapport de la masse à la surface qui reçoit l'action des ondes est variable d'un atome à un autre. S'il en est ainsi effectivement, ce qui me paraît immensément probable, chaque onde qui passe sur une molécule tend à la décomposer, elle tend à emporter les atomes les plus légers, ou qui lui présentent une plus grande surface, en les séparant de leurs compagnons plus lourds ou mieux préservés de son action. Deux atomes placés ainsi dans des conditions différentes sont, en quelque sorte, comme un passager qui se tient sur le pont d'un navire, et le navire lui-même. Aussi longtemps que l'un et

l'autre partagent également les mouvements du vent et de la mer, aucune cause n'agit pour les séparer ; dans le langage chimique, ils sont à l'état de combinaison. Mais une vague qui passe sur le pont trouve moins de résistance dans l'homme que dans le navire ; en conséquence, l'homme est emporté, et l'on peut dire qu'il s'opère une décomposition.

Les molécules composées sont donc rigoureusement décomposables par les ondes de l'éther ; le fait est possible en lui-même, et il se présente à nos esprits sous les dehors d'une certaine probabilité. Mais un examen plus sévère des éléments de la question va nous conduire à dégager la véritable valeur de cette idée. Un fait d'abord bien remarquable, c'est que les ondes qui ont été reconnues jusqu'à ce jour les plus efficaces pour opérer la séparation des atomes, sont précisément celles qui ont le plus faible pouvoir mécanique. Si l'on me permet une comparaison grossière, de grandes vagues sont impuissantes à produire des effets qu'on obtient par une succession de petites rides à la surface de l'eau. Les rayons violets et ultra-violets de la lumière du soleil sont doués au plus haut degré de la propriété d'effectuer les décompositions chimiques ; et comparativement avec les rayons rouges et ultra-rouges, ces *rayons chimiques* n'ont, pour ainsi dire, qu'une énergie mécanique infinitésimale. Il est probable que, dans certains cas, cette énergie devrait être multipliée par des millions pour égaler celle des rayons ultra-rouges ; et cependant ceux-ci se montrent dépourvus de toute action, là où les autres produisent de grands effets. Nous remarquerons ici une frappante similitude entre les molécules chimiques et la rétine de l'œil humain, sous le rapport de leur impressionnabilité par la lumière. Les rayons émanés d'une bougie située à la distance d'un kilomètre, ont une énergie plus que suffisante pour exciter en nous la sensation de lumière ;

tandis que des ondes d'une période différente, dont l'énergie (l'amplitude) était vingt millions de fois plus grande, n'ont produit sur la rétine qui en recevait le choc aucune sensation de lumière, ni aucun effet de nature quelconque, — mécanique, physiologique, chimique ou thermique.

D'où vient donc le merveilleux pouvoir de ces petites ondes pour rompre les liens de l'union chimique? Puisqu'il n'est pas un résultat de leur force, il doit être, comme la sensation de la vision, un effet de leurs périodes de récurrence; et quelques explications vous feront comprendre que c'est réellement dans ces périodes que réside la cause des phénomènes. Le choc d'une seule onde ne produit sur un atome ou sur une molécule qu'un effet infinitésimal. Pour produire un effet sensible, les impulsions successives doivent *s'accumuler*, et leur accumulation n'est possible qu'autant qu'elles arrivent par périodes identiques avec les périodes du mouvement vibratoire que le choc a fait naître dans les atomes. Il est clair que si cette condition se trouve satisfaite, chacune des ondes successives rencontre l'atome exactement dans la position convenable pour que la nouvelle impulsion s'ajoute à la somme des impulsions précédentes. L'effet mécanique est parfaitement semblable à celui que produit un enfant lorsqu'il met en mouvement une escarpolette, par une suite d'impulsions appliquées à des intervalles convenables. Un seul battement du pendule d'une horloge n'a pas d'effet sensible sur un autre pendule de même longueur d'une horloge à l'état de repos; mais une succession de battements produit une accumulation d'effets dont la somme finit par devenir sensible, et a même pour résultat de faire marcher la seconde horloge. De même encore, une seule onde d'air qui rencontre un lourd diapason ne lui communique pas un mouvement appréciable, ne lui fait rendre, par conséquent,

un son perceptible; mais les chocs répétés d'une série d'ondes se succédant en périodes concordantes avec celles de ses propres vibrations, parviennent à le rendre sonore. Je pense que c'est là le point de vue sous lequel nous devons envisager l'action chimique de la lumière. Les faits et la raison s'accordent pour établir que la dissociation des atomes est due à l'accumulation d'impulsions qui résulte de leur synchronisme avec les ondes les plus courtes de l'éther. Je suis convaincu que telle est la véritable cause mécanique des décompositions qui s'effectuent sous l'influence de la lumière.

Revenons maintenant à ce nuage demi-transparent qui est apparu dans le tube à expériences dont je vous ai parlé, et tâchons d'appliquer à ce phénomène les considérations que je viens de vous exposer. On savait depuis longtemps que la lumière opérait la décomposition d'un certain nombre de corps. L'iodure de méthyl ou d'éthyl, par exemple, dont la transparence est parfaite, devient brun et opaque sous l'influence de la lumière, par suite de la précipitation de l'iode. L'art de la photographie est fondé sur les actions chimiques de la lumière; en un mot, les effets que les considérations théoriques précédentes nous permettaient de prévoir ne sont pas seulement probables, ils sont admis comme des résultats de l'observation.

Mais la méthode suivie dans les expériences qui ont donné lieu à l'apparition du nuage, et qui consiste simplement à soumettre les *vapeurs* de substances volatiles à l'action de la lumière, en même temps qu'elle donne aux expériences une belle forme, nous permet d'étendre beaucoup les opérations de la lumière, ou plutôt de l'énergie du rayonnement, considéré comme agent chimique. Elle nous fournit aussi un moyen de mettre en évidence, dans nos laboratoires, des

actions qui ne se produisaient jusqu'ici que dans le laboratoire de la nature. Je me propose maintenant de vous rendre témoins de quelques-unes de ces actions qui sont susceptibles d'être rendues visibles; et de devenir visibles par suite de ce fait que, dans un grand nombre de cas, une ou plusieurs des substances dont la lumière effectue la dissociation, sont relativement non *volatiles*. Ces produits de la décomposition exigent, pour se maintenir à l'état de gaz, une température plus élevée que celle qui suffit à la vapeur dont ils proviennent. Si donc leur température est au-dessous d'une certaine limite, ils se précipitent en globules liquides, et donnent ainsi naissance au nuage qu'a fait apparaître l'action de la lumière.

Cela dit, je procède aux expériences. Voici un petit flacon, fermé par un bouchon que traversent deux tubes de verre. Le premier de ces tubes se termine immédiatement au-dessous du bouchon, tandis que l'autre descend jusqu'au fond du vase et plonge dans un liquide transparent qui forme une couche d'environ trois centimètres de hauteur. Le liquide est du *nitrite d'amyl*, substance dont chaque molécule contient 5 atomes de carbone, 11 d'hydrogène, 1 d'azote et 2 d'oxygène. Les ondes de notre lumière électrique, agissant sur ce groupe d'atomes, en rompent immédiatement les liens. Le grand tube horizontal que vous voyez est celui que je nomme « tube à expériences; » il communique avec le premier tube de notre flacon par un robinet à l'aide duquel on peut intercepter ou rétablir cette communication. Le second tube, celui qui descend jusqu'au fond du flacon, se rattache à un tube en U, rempli de fragments de verre sur lesquels on a versé de l'acide sulfurique. Le tube en U se termine par un tube moins large bourré de coton. Notre lampe électrique est placée à une des extrémités du tube à expériences, dans

lequel on a fait le vide au moyen de cette machine pneumatique. Nous voici prêts pour l'expérience.

L'ouvre doucement le robinet. Qu'arrive-t-il ? L'air de cette salle s'introduit d'abord dans le tube bourré de coton, qui arrête les innombrables corpuscules organiques et inorganiques qui forment la poussière flottant dans l'atmosphère. Ainsi nettoyé, il passe dans le large tube en U, et il y est desséché par l'acide sulfurique. Il poursuit sa route par le tube étroit relié au précédent, descend au fond du petit flacon, pénètre dans le liquide, d'où il s'élève à la surface en bouillonnant et se chargeant de vapeur de nitrite d'amyl. Enfin, le mélange d'air et de vapeur arrive jusque dans l'intérieur du tube à expériences.

Mais dans cet état, le tube est toujours, pour nos yeux, absolument vide, nous chercherions vainement à y découvrir quelque chose de nouveau. L'air et la vapeur sont tous les deux invisibles. La lentille de la lampe est placée de manière à rendre le faisceau de rayons lumineux légèrement convergent; le point de convergence, ou le foyer, se trouve dans la vapeur, à peu près au centre du tube. Vous remarquerez que le tube restera obscur pendant un instant après que la lampe sera devenue lumineuse, mais cet instant sera si court qu'à peine vous pourrez l'apprécier. La lampe électrique est allumée; le tube semble encore vide; puis tout à coup apparaît un nuage blanc, donc le vif éclat chasse les ténèbres. De fait, que s'est-il passé? Sous l'action des ondes de l'éther, les molécules de vapeur d'amyl se sont décomposées, leurs éléments constituants ont été violemment séparés; ne pouvant conserver l'état de gaz, ces éléments se résolvent en une pluie de globules, qui prennent sur le passage des rayons l'aspect d'un fer de lance lumineux. Nous voyons ici se vérifier ce principe élémentaire, que les rayons lumineux, si

intenses qu'ils puissent être, ne sont visibles que par la rencontre de quelque corps opaque, qu'ils rendent plus ou moins brillant. L'espace, traversé par les rayons qui émanent du soleil et des étoiles, n'en est pas moins invisible. L'éther lui-même, qui remplit l'espace, et dont les mouvements constituent la lumière, ne saurait nous apparaître comme un corps visible.

Vous n'apercevez aucun nuage dans l'extrémité du tube à expériences opposée à la lampe. Il y a là, cependant, de la vapeur de nitrite d'amyl, mais elle n'est pas affectée par les rayons qui la traversent. Concentrons davantage la lumière, en la recevant sur un miroir concave d'argent, qui la renverra dans le tube. Un cône de lumière d'une prodigieuse intensité traverse le tube, et néanmoins vous n'y voyez pas de précipité, pas une trace de nuage. Quelle en est la raison ? C'est que la très-petite partie de la lumière qui est apte à décomposer la vapeur est totalement épuisée par son action sur la portion antérieure, et presque à l'entrée du tube. La grande masse de lumière subsistant après le tamisage, qui en a séparé les rayons efficaces, est dépourvue de toute action sur les molécules de nitrite d'amyl. La distinction établie déjà entre l'influence de la *période* (nombre de vibrations) et celle de l'*énergie* (amplitude) se trouve ici confirmée d'une manière frappante. Entre ces deux influences, il n'y a pas seulement une différence essentielle et caractéristique, mais le plus étonnant contraste : car la partie inefficace de la lumière a plus d'un million de fois l'énergie de la partie efficace. Nous nous rappelons d'ailleurs que la seconde, celle qui est pour nous l'énergie utile, et qu'on pourrait appeler l'énergie spécialement *relative aux atomes*, est l'apanage exclusif des plus petites ondes lumineuses. Je renverse le tube à expériences, de manière à présenter la vapeur de son autre extrémité à

l'action des rayons non tamisés, vous voyez un nuage très-fin se former instantanément par précipitation.

La lumière du soleil opère aussi la décomposition de la vapeur de nitrite d'amyl, comme l'a démontré l'expérience que je vais rapporter. Une petite chambre de l'Institution royale, où le soleil pénétrait, fut rendue obscure, et l'on y laissa entrer seulement un faisceau de rayons de cet astre par une lucarne du volet. Les rayons traversaient une lentille convergente placée sur leur passage, d'où résultait un cône lumineux que la poussière flottant dans l'air de la chambre rendait visible. Un tube à expériences, rempli de vapeur de nitrite d'amyl, fut ensuite disposé de manière à recevoir, par une de ses extrémités, ce cône de lumière, et aussitôt l'on vit se former avec abondance le précipité nuageux, au moins dans la partie voisine de l'entrée des rayons. La vapeur située en arrière était protégée contre l'action décomposante par la vapeur située en avant, mais elle donna lieu au même phénomène que celle-ci, par un simple renversement du tube.

Arrêtons-nous un moment, pour jeter un regard sur le chemin que nous avons déjà parcouru. D'abord, nous sommes partis de quelques définitions. Une vapeur, vous ai-je dit, est une agrégation de molécules qui se repoussent mutuellement, mais dont la force expansive est contrebalancée par une pression extérieure. Une molécule est une agrégation d'atomes, dont chacun est tenu en équilibre par deux forces directement opposées, et qui toutefois oscillent perpétuellement autour de leurs positions d'équilibre. Un rayon de lumière est une série d'ondes innombrables de l'éther, parmi lesquelles il en est, comme nous l'avons démontré, qui ont le pouvoir d'exercer une action chimique ; cette action chimique dépend beaucoup moins de la grandeur des ondes, ou de leur

amplitude, que de leurs périodes de récurrence. La lumière est tamisée par la vapeur qu'elle décompose, en ce sens qu'elle perd les rayons qui ont servi à effectuer la décomposition. Enfin, tous les effets produits par la lumière électrique peuvent l'être également par la lumière du soleil.

Il vous importe particulièrement de vous rendre familière cette idée, que tout effet chimique dû à l'action d'un rayon implique nécessairement la destruction de ce rayon. Mais le mot *rayon* ne peut plus nous satisfaire ; il est temps de bannir de notre langage toutes les expressions qui n'ont pas une signification exacte et précise. En conséquence, au lieu de rayons, nous dirons des ondulations éthérées ou lumineuses. Cette nouvelle expression explique presque d'elle-même le fait que je recommandais à votre attention : les ondes ne produisent des effets chimiques qu'en cédant leurs propres mouvements aux molécules ou à leurs atomes constituants. Mais sur ce dernier point, nous avons tranché une importante question de physique moléculaire, qui peut s'énoncer en ces termes : — Lorsque des ondes d'éther rencontrent une vapeur composée, est-ce aux molécules proprement dites, ou est-ce à leurs atomes que les ondes transmettent leurs mouvements ? Nous avons admis que c'est aux atomes, car si les atomes eux-mêmes n'étaient pas ébranlés, comment expliquer leur séparation violente. Cependant, la question est digne d'un nouvel examen, elle est d'ailleurs susceptible d'un nouveau genre d'épreuve, dont vous apprécierez vous-mêmes toute la portée.

Ainsi que je l'ai déjà dit, les molécules sont en équilibre sous l'action simultanée de deux forces, leur répulsion mutuelle et une pression extérieure. Si elles vibrent, leur vitesse de vibration doit dépendre de la force élastique qu'elles exercent mutuellement l'une sur l'autre. Tout changement qui survient dans cette force doit modifier la vitesse de vibra-

tion, et cette modification subie, les molécules ne peuvent plus détruire les ondes qu'elles détruisaient auparavant. Cela posé, la force élastique qui s'exerce entre deux molécules éprouve un changement considérable dans une vapeur qui passe à l'état liquide. Donc, si le liquide détruit les mêmes ondes que sa vapeur, c'est une preuve que la destruction des ondes ne doit pas être attribuée aux molécules. Il faut que ce point important soit parfaitement éclairci. Les ondes détruites sont celles dont les vibrations sont synchrones avec celles des molécules ou des atomes qui reçoivent le choc. C'est un principe qu'on exprime quelquefois en disant que les corps rayonnent et absorbent les mêmes rayons, et qui est devenu la base de l'analyse spectrale; c'est la grande loi que Kirchhoff a si heureusement fait servir à l'explication des lignes de Fraunhofer, comme à la détermination de la composition chimique de l'atmosphère du soleil. Nous sommes donc bien fondés à conclure que, si les ondes détruites sont les mêmes avant et après le passage de la vapeur à l'état liquide, les molécules, dont la vitesse des vibrations a totalement varié, ne peuvent être le siège de l'absorption des ondes; et que, par conséquent, le mouvement ondulatoire n'a pu être transmis qu'aux atomes, dont la vitesse de vibration est restée invariable. Il ne s'agit plus maintenant que d'interroger l'expérience, pour savoir si, en effet, la vapeur et le liquide exercent la même action sur les ondes lumineuses.

Dans ce but, je place en avant de ce tube à expériences, chargé de nitrite d'amyl en vapeur, un petit flacon large de 6 millimètres, rempli de nitrite d'amyl à l'état liquide. Je fais jaillir un filet de lumière électrique, qui traverse successivement le liquide et la vapeur. Et vous voyez que les rayons lumineux, malgré toute la puissance que nous leur avons re-

comme, ne produisent aucun effet sur la vapeur. Le liquide a intercepté toutes les ondes efficaces. J'enlève le liquide ; à l'instant même l'action chimique commence, et presque aussitôt nous voyons paraître le nuage brillant, précipité par une partie de la lumière, et éclairé par l'autre. Je remets le liquide en place, et l'action chimique cesse immédiatement. Je l'enlève de nouveau, et l'action recommence. C'est ainsi que nous pénétrons dans ce monde mystérieux des molécules et des atomes.

L'air, qui nous a servi de véhicule pour l'introduction de la vapeur dans le tube à expériences, peut être remplacé par l'oxygène, l'hydrogène ou l'azote. Dans l'hydrogène, le nuage tombe, en raison, sans doute, de la grande légèreté de ce gaz. Cette chute semble confirmer, sans la démontrer cependant, l'opinion suivant laquelle les nuages de notre atmosphère doivent être formés de vésicules ou de petites vessies vides, et non de globules pleins, sans quoi ils ne pourraient flotter. Voici un tube à expériences rempli de nitrite d'amyl, qu'on a introduit avec de l'hydrogène. La lumière électrique y détermine l'apparition d'un précipité nuageux peu épais, dont la couleur blanche est légèrement bleuâtre. Quelques coups de pistons de la machine pneumatique enlèvent le nuage en laissant un reste de vapeur, et un petit faisceau de rayons électriques fait paraître un second nuage plus délicat que le premier. Ces effets peuvent se répéter ainsi une demi-douzaine de fois, et ils laisseront subsister encore assez de vapeur pour la production d'un nuage aussi remarquable par la suavité de ses teintes que par l'exquise délicatesse de sa contexture.

Au lieu du nitrite d'amyl, on peut soumettre à la même expérience, et avec un égal succès, beaucoup d'autres substances, qui étaient considérées jusqu'à ce jour, ainsi que le nitrite d'amyl lui-même, comme chimiquement inaltérables

par la lumière. Je prendrai pour exemple une seule de ces autres substances, parce que ses effets sont identiques avec un des grands phénomènes de la nature. Vous savez que notre atmosphère contient du gaz acide carbonique, qui sert de nourriture au monde végétal tout entier. Le soleil ne peut décomposer ce gaz que lorsqu'il a été aspiré par les feuilles des plantes. Dans les feuilles, ce gaz est en contact, ou en proximité intime, avec des substances qui sont toutes prêtes à s'emparer de l'un de ses éléments, à mesure qu'ils sont rendus libres. Dès qu'il y a un commencement de dissociation des éléments sous l'influence des rayons solaires, le carbone est saisi et assimilé par la feuille, tandis que l'oxygène se déverse dans l'atmosphère.

Voici maintenant le tube à expériences chargé de vapeur dérivée d'un certain liquide qu'on nomme nitrite de buthyl. L'air a été le véhicule de la vapeur, et dans cet état, quelle que soit l'intensité de la lumière, l'action chimique est à peine sensible. Mais j'introduis dans le tube une série de bulles d'air qui ont traversé un bain d'acide chlorhydrique, et j'y laisse jaillir une seconde fois la lumière électrique. Vous voyez immédiatement se produire un précipité nuageux d'une énorme densité, et l'action a été si rapide qu'il nous a été difficile d'observer l'instant d'obscurité qui subsiste après l'introduction des rayons lumineux. Cette prodigieuse augmentation d'effet est due visiblement à la présence de l'acide chlorhydrique. De même que la chlorophylle, dans les feuilles des plantes, absorbe un des éléments de l'acide carbonique, l'acide chlorhydrique s'empare de l'une des parties constituantes du nitrite de buthyl, au fur et à mesure que s'opère leur dissociation par l'action de la lumière électrique.

Dans ces expériences, la lumière nous a servi à deux fins : une petite partie des ondes lumineuses s'est employée à dé-

composer les vapeurs, et tout le reste, ce que nous appelons la grande masse de lumière, rendait visible le précipité résultant de cette décomposition. Nous pouvons augmenter indéfiniment la ténuité des particules nébuleuses, par une réduction suffisante de la quantité de vapeur soumise à l'expérience. Si la vapeur est assez raréfiée, les particules du nuage sont d'abord d'une telle ténuité que le microscope le plus puissant ne les rendrait pas visibles; leur diamètre, probablement, pourrait s'évaluer en millièmes de millimètre. Mais elles grandissent d'une manière remarquable; la lumière qu'elles réfléchissent prend aussi graduellement plus d'intensité, et en ce moment elle éblouit nos yeux, elle remplit tout ce vaste amphithéâtre. Pendant leur croissance, ces particules montrent souvent une magnifique irisation. J'ai vu quelquefois dans les Alpes des effets d'irisation dont j'étais émerveillé, et qui cependant étaient loin d'égaliser ceux que nous obtenons dans nos laboratoires. Mais nous n'avons pas actuellement à nous occuper d'irisation, et nous devons aborder une autre matière : je me propose de vous entretenir de deux sortes de phénomènes qui se posent comme des énigmes devant le météorologiste; je veux parler de la couleur bleue du ciel et de la polarisation de la lumière.

Qu'il me soit permis de dire brièvement que je n'aurais pas porté de sitôt mes recherches sur ces deux sujets, si je n'y avais été stimulé par la correspondance d'un savant illustre. Voici un passage d'une lettre que m'adressait sir John Herschel, et qui se rapporte aux effets de lumière dont vous venez d'être témoins : « Ces phénomènes de rayonnement appellent les recherches des théoriciens, et spécialement les vôtres. Je suis charmé de voir qu'ils attirent votre attention sur la couleur bleue du ciel, et je le serai encore beaucoup plus si vous y trouvez une explication satisfaisante de la po-

larisation de la lumière que nous renvoie la voûte atmosphérique. » Je me laissai persuader, et je me sentis même animé d'un désir ardent de contribuer, si cela était possible, à élucider une question sur laquelle les hommes les plus autorisés ont émis les opinions les plus divergentes.

Occupons-nous d'abord de la couleur du ciel. Comment est-elle produite, et comment pourrions-nous la produire? Sous le rapport de son origine, elle se trouve dans une condition particulière. En général, la lumière d'un corps résulte d'une certaine décomposition de la lumière blanche. Ainsi, par exemple, un verre est bleu, parce que sa substance, ou sa contexture moléculaire, a la propriété d'éteindre le rouge, le jaune et le vert de la lumière blanche qui rencontre sa surface, et de ne livrer passage qu'aux rayons bleus. Une fleur de géranium est rouge, parce qu'elle éteint tous les rayons autres que les rouges, et que par conséquent ces derniers sont les seuls qu'elle réfléchisse. De telles couleurs sont nommées des couleurs d'absorption. Mais ce n'est pas ainsi que se forme la couleur du ciel. Ce bleu d'azur qui s'est identifié, dans nos expressions, avec notre firmament, est une lumière totalement réfléchie. Si l'atmosphère ne contenait aucune substance propre à réfléchir les rayons solaires, le fond bleu n'existerait pas, et nos regards plongeraient indéfiniment dans les abîmes obscurs de l'espace. La réflexion de cette couleur est effectuée par des particules incolores, et elle ne dépend que d'une seule condition, qui consiste dans une extrême petitesse de ces particules. De toutes les ondes visuelles émises par le soleil, les plus courtes sont celles qui correspondent à la couleur bleue. Or, de petites particules ont plus de pouvoir sur ces petites ondes que sur les grandes, et par conséquent la couleur bleue devra prédominer sur la lumière qu'elles auront réfléchie. La teinte cramoisie dont se

revêtent les Alpes matin et soir est due, au contraire, à de la lumière *transmise*, c'est à-dire à de la lumière qui a fait un long trajet dans l'atmosphère, et perdu les rayons bleus, que des réflexions successives ont disséminés dans l'espace. En réglant convenablement la quantité de vapeur soumise à l'action de la lumière, on peut obtenir, comme je vous l'ai dit, des particules nuageuses de toutes dimensions, depuis le degré de petitesse infinitésimale et ultra-microscopique, jusqu'à l'ordre de grandeur qui les rend parfaitement visibles. Or, dans la période de leur croissance et de leur développement graduel, il y a une époque où elles donnent du bleu, même un bleu magnifique, qui ne le cède pas, en profondeur et en pureté, à celui du beau ciel de l'Italie. Commençons par établir ce fait. Un baromètre a été annexé au tube à expériences, et il indique, par la hauteur de la colonne mercurelle, qu'on y a fait le vide. J'introduis dans ce tube une petite quantité d'air mélangé de vapeur de nitrite de buthyl, suffisante seulement pour faire descendre le mercure de 12 dixièmes de millimètre; cela revient à dire que le mélange d'air et de vapeur exerce une pression égale à $\frac{1}{600}$ environ de la pression atmosphérique ordinaire. J'ajoute maintenant un mélange d'air et d'acide chlorhydrique, qui augmente de 12 millimètres la dépression de la colonne de mercure, et dans le mélange total ainsi composé, je fais agir la lumière électrique. L'effet se produit lentement; peu à peu cependant le tube s'illumine, et il nous offre un nuage dont la couleur bleue est parfaitement caractérisée. Nous voyons cette couleur acquérir graduellement plus d'intensité, plus d'éclat et de pureté; elle atteint un maximum de force et de splendeur; puis elle passe insensiblement au clair et au blanc. L'expérience peut être répétée sur d'autres substances, douées des propriétés optiques ou chimiques les plus diverses, et dans

chaque cas on verra le *nuage naissant* ou *commençant* reproduire la couleur bleue. La conséquence est manifeste, et nous autorise à formuler ce principe général, que les particules extrêmement petites, incolores en elles-mêmes, quelles que soient les propriétés optiques de la substance prise en masse, sont aptes à produire la couleur bleue du firmament.

J'aborde maintenant une autre question, qui se rapporte également à l'optique atmosphérique, mais d'un caractère plus subtil et plus caché encore que sa couleur bleue; je veux dire le beau et mystérieux phénomène de la polarisation de la lumière du ciel. La polarité d'un aimant consiste en ce qu'il possède *deux pôles*, deux points ordinairement considérés comme ses extrémités, où résident des forces de directions opposées. Les forces polaires, ainsi que vous le savez tous, se manifestent spécialement par des attractions et des répulsions. On a donné le nom de polarisation à une sorte de *bilatéralité*, dont Huyghens avait remarqué quelques indices qui furent commentés par Newton; et dont la découverte appartient au physicien français Malus. La reflexion de quelques rayons de lumière par les vitres d'une fenêtre du palais du Luxembourg fut, pour le génie de Malus, l'occasion de cette grande découverte. Toutefois, on attache aujourd'hui à la polarisation une idée différente de celle qu'on s'en était formée du temps de Malus, dans un état encore trop peu avancé des théories de l'optique. Le son que produit une détonation d'arme à feu se propage dans l'air par une suite d'ondes uniformes. Toutes les couches d'air sphériques qui ont pour centre commun le point d'explosion sont mises en mouvement l'une après l'autre, chacune d'elles transmettant son mouvement à la suivante, et revenant à sa position d'équilibre. Ainsi, toute molécule d'air qui se trouve sur le passage d'une onde fait simplement deux petites excursions en sens con-

traire, et les vibrations qui résultent de la répétition de ces excursions s'exécutent suivant la même direction que la propagation des ondes sonores. On dit en conséquence que ces vibrations sont *longitudinales*. Dans le cas de la lumière, au contraire, les vibrations sont *transversales*; c'est-à-dire que les molécules de l'éther vibrent perpendiculairement à la ligne suivant laquelle se propagent les ondes de lumière. Sous ce rapport, les ondes lumineuses ressemblent mieux que les ondes sonores aux vagues de la mer, ou aux rides d'une nappe d'eau. Dans le cas d'un rayon *ordinaire* de lumière, les vibrations de l'éther s'exécutent suivant toutes les directions perpendiculaires au rayon; mais si le rayon choque obliquement la surface plane d'une vitre ou autre surface plane de verre, comme dans l'expérience observée par Malus, la partie réfléchie de ce rayon ne vibrera plus également dans toutes les directions. Si, en outre, la réflexion s'est faite *sous un certain angle*, les vibrations n'auront plus lieu que dans un seul plan et la lumière ainsi comformée ou modifiée s'appelle *lumière polarisée dans un plan*.

Un rayon lumineux qui traverse du verre ordinaire exécute ses vibrations dans l'intérieur de ce verre exactement comme dans l'air, ou comme dans l'éther de l'espace. Mais il n'en est plus ainsi lorsque le rayon traverse certains cristaux transparents. Les cristaux ont aussi leur bilatéralité; leur constitution moléculaire est telle qu'elle ne souffre de vibrations que suivant certaines directions déterminées. Il y a, par exemple, un cristal bien connu, la tourmaline, qui se montre décidément hostile à toutes les vibrations dirigées perpendiculairement à l'axe du cristal; il les éteint immédiatement, tandis qu'il laisse passer avec une entière liberté les vibrations parallèles à l'axe. En conséquence, un rayon de lumière qui a traversé une épaisseur quelconque de ce cristal, en sort

polarisé. Le même fait s'observe dans le beau cristal nommé spath d'Islande, ou spath à double réfraction. Suivant une certaine direction, et une seule, il montre le neutralité du verre; mais tout rayon lumineux qui ne suit pas cette direction particulière se dédouble, ou se divise en deux rayons distincts, dont les vibrations s'accomplissent dans deux plans à angles droits.

Nicol a trouvé un moyen très-ingénieux de se débarrasser de l'un des rayons polarisés qui résultent du dédoublement d'un rayon ordinaire dans le spath d'Islande. Ce moyen consiste dans l'emploi d'un prisme en spath, auquel on a donné le nom de son inventeur. Le prisme de Nicol peut polariser un rayon de lumière, et si ce rayon était d'avance polarisé, le prisme, dans une position particulière, l'intercepte; tandis que, dans toute autre position, il le laisse passer.

Déjà nous avons un peu éclairé la route qui doit nous conduire à l'examen de la lumière du ciel. Quand on regarde le ciel avec le prisme de Nicol, en tournant l'instrument autour de son axe, on remarque des variations de clarté considérables, qui dépendent à la fois de la position du prisme et des points du firmament vers lesquels on le dirige. Dans certaine position du prisme et pour certains points, on trouve que la lumière semble totalement transmise par le prisme. Si, à partir de cette position, on fait tourner le prisme sur son axe, la clarté diminue jusqu'à ce que l'angle décrit soit de 90 degrés. Si le prisme a la position la plus avantageuse, on obtient l'effet de clarté maximum en regardant le ciel suivant une direction perpendiculaire aux rayons du soleil, c'est-à-dire à la ligne droite qui va du soleil au lieu de l'observation. Permettez-moi maintenant de vous communiquer les résultats de quelques observations que j'ai faites, il y a peu de jours, sur le sommet de la colline de Primerose. Le soleil était

près de se coucher, et de petits nuages légers, d'une teinte neutre, flottaient dans l'air. En faisant varier la position du prisme, et observant toujours les nuages transversalement aux traînées des faisceaux solaires, on les voyait tantôt comme des nuages blancs sur un ciel obscur, tantôt comme des taches noires sur un fond brillant. Dans une de ses positions l'instrument éteignait presque toute la lumière du ciel, et alors, par contraste, les nuages paraissaient blancs; ensuite, une rotation de 90° rendait au ciel tout son éclat, et l'effet inverse du précédent se produisait.

Ces expériences démontrent que la lumière bleue du ciel est polarisée, et que la direction de polarisation maximum est perpendiculaire aux rayons du soleil. Car il est certain que si cette lumière était de même nature que la lumière ordinaire du soleil, le mouvement angulaire du prisme n'y produirait aucun effet; elle traverserait le prisme indifféremment dans toutes ses positions. Lorsqu'elle est détruite en grande partie, c'est qu'elle est en grande partie polarisée.

Un rayon lumineux qui rencontre la surface d'une plaque de verre est polarisé par réflexion. Si l'incidence a lieu sous un certain angle, la polarisation est *complète*; pour tout autre angle elle est seulement *partielle*. Une belle loi découverte par sir David Brewster fournit un moyen facile de déterminer l'angle de polarisation de toute substance diaphane dont on connaît l'indice de réfraction. Cette loi, que Brewster déduisit de ses expériences, est confirmée par la théorie des ondulations, et l'on peut s'en rendre compte par des considérations géométriques. Lorsqu'un rayon rencontre une plaque de verre, il est en partie réfléchi et en partie réfracté, comme s'il s'était dédoublé. Sous une certaine incidence, le rayon réfléchi et le rayon réfracté sont perpendiculaires l'un à l'autre, et alors l'angle d'incidence est l'angle de polarisation. La valeur de

cet angle dépend de la nature du milieu diaphane : il est de $52^{\circ} \frac{1}{2}$ pour l'eau, de $57^{\circ} \frac{1}{2}$ pour le verre et de 68° pour le diamant.

Maintenant, nous sommes en mesure d'attaquer les grandes difficultés de la question qui nous occupe. Nous avons vu que, pour obtenir le maximum de polarisation de la lumière du ciel, il faut diriger les regards perpendiculairement aux rayons du soleil. C'est ce qu'on exprime quelquefois en disant que la polarisation maximum fait un angle de 90° avec le soleil. Cet angle, qui est compris entre les rayons directs et les rayons réfléchis, se compose des angles d'incidence et de réflexion, et par conséquent il est double de l'angle d'incidence. Donc, l'angle d'incidence correspondant au maximum de polarisation du ciel est de 45° , moitié de 90° . Ainsi, nous connaissons l'angle de polarisation atmosphérique maximum, et nous avons à nous demander quelle est la substance dont l'indice de réfraction correspond à cet angle de polarisation. Si nous la connaissions, nous serions fortement tentés de conclure que c'est elle dont les particules, excessivement ténues et disséminées dans l'atmosphère, produisent la polarisation de la lumière du ciel. Sir John Herschel remarque que, « si l'angle de polarisation avec le soleil était de 76° au lieu de 90° , l'eau ou la glace pourrait être le corps réfléchissant, quelque invraisemblable que pût être l'existence de particules d'eau non vaporisée dans une atmosphère sans nuages, par un beau jour d'été. » Mais un angle de polarisation de 45° correspond à un indice de réfraction égal à 1 ; cela veut dire qu'il n'y a pas de réfraction, et, par suite, qu'il n'y a pas de réflexion. Brewster et d'autres sont ainsi arrivés à la conclusion que le corps réfléchissant était l'air lui-même. Le docteur Rubenson, d'Upsal, a supposé égal à 90° , 2' l'angle compris entre les rayons directs et réfléchis, et la moitié de cet angle

est si près de l'angle de polarisation de l'air que Buchan, dans son *Traité de météorologie*, y voit une confirmation de la conclusion de Brewster. Il est difficile cependant d'attacher à cette conclusion une signification bien précise. Quand de la lumière est réfléchiée, elle doit l'être à la surface de contact de deux milieux inégalement réfringents. Mais, pour satisfaire à la loi de Brewster, la réflexion devrait être faite *dans* l'air et *sur* l'air lui-même, ainsi que l'observe John Herschel, qui ajoute : « Plus on creuse la question, plus on y trouve de difficultés. Il est probable que la solution, quand on la trouvera, contiendra l'explication de la couleur bleue du ciel. »

Je vous ai entraînés, à ma suite, dans les profondeurs d'un véritable labyrinthe, et peut-être trouverez-vous qu'en cela j'ai montré plus de confiance dans votre capacité que de prudence et de sagesse. Je pense néanmoins que l'intelligence qui a puisé ses forces à une autre source, et les a exercées dans un autre ordre d'idées, peut très-bien s'intéresser à des questions de la nature de celles-ci, quelles que soient leur complication et l'obscurité qui les enveloppe. Je n'ose pas espérer que vous ayez saisi tous les détails de cette discussion, mais tous ceux qui m'auront prêté une attention suffisante reconnaîtront l'importance du rôle qu'a rempli la loi de Brewster dans l'épreuve des théories relatives à la couleur et la polarisation de la lumière du ciel. Cette loi conduit à la conclusion extraordinaire déjà mentionnée, que la réflexion devrait s'effectuer à la surface de contact de deux milieux également réfringents, où cependant elle est aussi impossible que dans le cœur même d'un milieu optiquement homogène. Je me propose maintenant d'établir en votre présence ces trois faits : 1° la couleur bleue du ciel peut être produite par les particules suffisamment petites de toute espèce de matière, en confirmation de nos premières expériences ; 2° de telles par-

ticules peuvent produire une polarisation identique avec la polarisation du ciel ; 3^e la matière, dans cet état de division extrême, où les particules sont probablement plus petites dans leurs dimensions que les ondes lumineuses, s'affranchit complètement de la loi de Brewster, la direction de la polarisation maximum devenant absolument indépendante de l'angle de polarisation, tel que nous l'avons défini. Quant à la raison de ces faits, je la laisse au compte de la théorie des ondes lumineuses et de ses progrès futurs.

Dans ce tube à expériences, dont la disposition vous est connue, j'introduis une vapeur décomposable par les ondes de lumière. La pression du mélange d'air et de vapeur fait descendre la colonne mercurielle d'environ 2 1/2 centimètres. J'ajoute à ce mélange de l'air qui a traversé un bain d'acide chlorhydrique, en quantité suffisante pour obtenir un surcroît de dépression de 74 centimètres, suffisante, en d'autres termes, pour que le tube soit plein sous la pression atmosphérique. Enfin, je donne l'essor au jet de lumière électrique dans l'intérieur de ce tube. Pendant quelque temps on n'aperçoit rien ; l'action chimique s'exerce indubitablement, et un commencement de condensation doit en être le produit ; mais les molécules qui se précipitent ne sont pas encore réunies en particules d'une étendue suffisante pour réfléchir d'une manière sensible les ondes lumineuses. Ainsi que je l'ai dit précédemment, en me fondant sur des résultats positifs d'expériences, les particules engendrées par l'action chimique sont d'abord si petites que leur diamètre probablement s'exprimerait par des millièmes de millimètre. C'est en se laissant guider par de telles considérations que notre vision intellectuelle plonge plus profondément dans le monde atomique, et nous montre, entre autres résultats théoriques, combien nous sommes encore loin de la réalisation de l'espoir

conçu par Newton qu'un jour on parviendrait à rendre les molécules visibles au microscope. Mais pendant que je vous parle, vous voyez naître dans le tube à expériences une légère et tendre couleur bleue ; elle s'accroît et prend du corps ; déjà elle rivalise avec les teintes les plus riches du ciel le plus pur ; mais les particules seraient encore invisibles au microscope. La couleur est uniforme, sans solutions de continuité, et nous ne pouvons y distinguer les particules, pas plus que nous ne distinguons les molécules dans un corps dont la couleur est due à une absorption moléculaire. Ce bleu est aussi profond et aussi foncé que celui du ciel pour l'observateur placé sur un des sommets les plus élevés des Alpes. Nous le voyons cependant prendre plus d'éclat, tout en conservant l'intensité de sa teinte ; puis enfin le blanc vient se mêler au pur azur, et annoncer ainsi que les particules ne sont plus assez petites pour ne réfléchir que les plus petites ondes (1).

Le corps dont j'ai employé la vapeur était de l'iodure d'allyle, mais j'aurais pu aussi bien en prendre un autre, et le choisir arbitrairement dans une douzaine de substances placées devant moi. Vous avez vu ce que donne le nitrite de buthyl ; le nitrite d'amyl, le bisulfure de carbone, le benjoin, l'éther benzoïque, etc., reproduiraient la même couleur bleue. Dans tous les cas où de la matière passe lentement de l'état de molécules à l'état de masse, la transition est marquée par la production du bleu. Mais poursuivons nos expériences. — Vous m'avez vu examinant, à travers ce prisme de spath, la couleur bleue du « nuage. » (A peine puis-je employer cette expression de nuage, tant sa contexture et ses propriétés apparentes sont différentes de celles des nuages ordinaires.) Le

(1) Peut-être obtiendrait-on une image photographique avant l'apparition du bleu, car les rayons ultra-bleus sont les premiers réfléchis.

prisme est celui de Nicol, et je voudrais que chacun de vous en eût un entre les mains. Eh bien, ce bleu que je regarde maintenant devient, si je puis le dire, un fragment de ciel plus parfait que le ciel lui-même. Lorsque je regarde normalement aux rayons éclairants, de même que je supposais précédemment qu'on regardait l'atmosphère normalement aux rayons directs du soleil, j'obtiens, non-seulement une polarisation partielle, mais la polarisation *parfaite* ou *totale*. Dans une position du Nicol, la lumière bleue semble arriver à l'œil sans rencontrer aucun obstacle ; dans une autre position, elle est absolument interceptée, et le tube à expériences est réduit complètement au *vide optique*. Derrière le tube on a tendu un morceau d'étoffe noire pour empêcher toute lumière étrangère de venir modifier les impressions de l'œil. Dans cette dernière position, le tube étant invisible, l'étoffe noire est vue telle qu'elle est. Si la lumière du ciel était polarisée avec la même perfection, et qu'elle fût observée avec un Nicol disposé convenablement, le résultat pour l'œil ne serait pas un simple affaiblissement du rayonnement atmosphérique ; la voûte plus ou moins lumineuse serait remplacée par les ténèbres de l'espace.

Le Nicol, d'après sa construction, a le pouvoir d'intercepter les vibrations qui s'effectuent dans une certaine direction, et seulement celles-là. Toutes les vibrations qui s'exécutent perpendiculairement à cette direction sont complètement éteintes, et quant aux vibrations obliques, leurs composantes parallèles à la même direction subsistent seules. On conçoit sans peine que, de la position que doit avoir le Nicol, soit pour transmettre, soit pour éteindre la lumière de notre nuage initial, on puisse conclure la direction des vibrations de cette lumière. Pour vous représenter plus facilement ces vibrations, supposez une ligne droite menée d'un point quelconque du

nuage perpendiculairement au faisceau de rayons électriques qui éclaire le nuage. Les particules de l'éther le long de cette droite, qui transmettent la lumière à l'œil, vibrent dans une direction qui est à la fois perpendiculaire à la droite et au faisceau lumineux. Et si d'autres droites en nombre quelconque sont menées ainsi du même point du nuage, comme les rayons d'une roue, les particules de l'éther sur chacune d'elles oscilleront de la même manière. Il s'ensuit évidemment que toutes les vibrations totalement polarisées doivent s'exécuter parallèlement à un plan perpendiculaire à l'axe du nuage ou au faisceau lumineux. C'est là, en effet, le plan de vibration de la lumière polarisée. On peut également supposer un cercle décrit à la surface du tube à expériences et des cordes fixées aux divers points de sa circonférence. Si toutes les cordes sont tendues perpendiculairement au tube à expériences et mises en vibration dans une direction perpendiculaire à elles-mêmes et au tube, le mouvement des éléments de ces cordes représentera le mouvement des molécules de l'éther. Je pense donc que chacun de mes auditeurs se fait maintenant une idée parfaitement nette de ces vibrations.

Notre nuage initial est virtuellement un prisme de Nicol, et entre cette espèce de prisme et le Nicol réel nous pouvons produire tous les effets qu'on obtient entre le polariseur et l'analyseur d'un polariscope. Par exemple, si l'on place entre le Nicol et le nuage initial une plaque mince de sélénite, qui est du sulfate de chaux cristallisé, on obtient les beaux phénomènes chromatiques de la lumière polarisée. La couleur d'une plaque de cette matière, comme peut-être vous le savez, dépend de son épaisseur. Si l'épaisseur est uniforme, la couleur est uniforme. Si, au contraire, la plaque est taillée en coin, l'épaisseur augmentant régulièrement à partir de l'arête qui figure le tranchant, la surface présente une magnifique

série de zones colorées parallèles à cette arête. La forme qu'il convient le mieux de donner à la plaque pour obtenir cette succession de couleurs est peut-être celle qui fut imaginée par M. Darker, de Lambeth, cet homme de génie que nous avons eu le regret de perdre récemment. Une plaque de cette forme, comme celle que je tiens en main, est mince au centre, et son épaisseur va en augmentant vers la circonférence. En la plaçant entre le Nicol et le nuage, on obtient, au lieu d'une série de bandes rectilignes, un système d'anneaux splendidement colorés. Les couleurs sont les plus vives quand on regarde le nuage suivant une direction perpendiculaire à son axe. On observe précisément les mêmes phénomènes quand on regarde le bleu du firmament dans une direction perpendiculaire aux rayons du soleil.

Jusqu'ici nous avons éclairé notre nuage initial avec de la lumière ordinaire, et nous avons trouvé qu'une partie de cette lumière, réfléchi latéralement par le nuage dans toutes les directions, était totalement polarisée. Mais si la lumière qui pénètre dans le tube est polarisée, d'autres effets doivent se produire, et nous allons les examiner. Entre la lampe électrique et l'entrée du tube je placai ce beau prisme de Nicol, assez grand pour recevoir et polariser tout le faisceau lumineux. La position actuelle du prisme est telle, que le plan de vibration des rayons qui émergent et qui tombent sur le nuage est vertical. Comment le nuage va-t-il se comporter à l'égard de ces rayons ? Cet amas de petites particules, sans forme et sans structure, nous rend manifeste, de la manière la plus frappante, la bilatéralité de la lumière. Il se montre incapable de réfléchir les rayons dans une direction verticale, soit ascendante, soit descendante, tandis qu'il laisse tout leur essor aux rayons qui se réfléchissent horizontalement, soit vers la droite, soit vers la gauche. Je changai maintenant la

position du Nicol polariseur, en le tournant autour de son axe de manière à rendre horizontal le plan de vibration; et vous voyez que le nuage réfléchit librement les rayons lumineux dans les deux sens opposés de la direction verticale, mais qu'il ne laisse plus partir aucun rayon de direction horizontale, à droite ou à gauche.

Examinons ce qui se passe à la surface d'une particule du nuage rencontrée par un rayon de la lumière électrique, je réclame ici toute votre attention. Figurez-vous la particule comme une petite sphère. Nous nommerons *axe* de cette sphère celui de ses diamètres qui coïncide en direction avec le rayon; en conséquence, un des pôles est tourné vers la lumière, et l'autre pôle vers le côté opposé, l'équateur étant d'ailleurs le cercle également distant des deux pôles. Concevez maintenant, sur l'hémisphère éclairé, un petit cercle parallèle à l'équateur, à égale distance du pôle et de l'équateur, c'est-à-dire à la latitude de 45 degrés. Voici d'abord ce qui arrive avec la lumière ordinaire: toutes les vibrations tangentes au petit cercle sont réfléchies, totalement polarisées, mais toutes celles qui s'effectuent perpendiculairement au plan du cercle poursuivent leur route à travers la sphère, et ne subissent aucune réflexion. Si ensuite, au lieu de lumière ordinaire, on suppose de la lumière déjà polarisée, il est clair qu'en deux points opposés les vibrations auront lieu suivant les tangentes, tandis qu'en deux autres points opposés, elles s'accompliront perpendiculairement aux tangentes. Dans le premier cas, la particule réfléchit la lumière, et dans le second, elle la transmet à travers sa substance, sans la réfléchir. Ce qui est vrai pour une particule, l'est également pour toutes celles qui sont dans les mêmes conditions; et de là résulte l'inaptitude du nuage à réfléchir les rayons lumineux suivant deux directions particulières, tandis qu'il les

réfléchit complètement suivant deux autres directions. Les faits sont maintenant compréhensibles, ils se dégagent avec la rigueur et la netteté des conceptions géométriques. Les ondes lumineuses et les petites surfaces qui en reçoivent l'impression échappent à la portée de nos sens; mais notre imagination les agrandit, et nous les voyons intellectuellement tout aussi bien que si leur étendue était celle des objets les plus sensibles et les plus ordinaires.

Supposons l'atmosphère de notre planète enveloppée par une membrane imperméable à la lumière, avec une ouverture à l'extrémité du diamètre dirigé vers le soleil, cette ouverture laissant entrer un faisceau de rayons qui traverse l'atmosphère. Ces rayons, se trouvant entourés de tous côtés par de l'air qui n'est pas éclairé directement, seront dans le même cas, et ils auront les mêmes apparences que les rayons électriques qui arrivaient dans l'espace obscur où apparaissait le nuage initial. Le trajet des ondes lumineuses dans l'atmosphère sera encore signalé par la couleur *bleue*, et il émettra dans toutes les directions latérales de la lumière polarisée semblable à celle qui émanait du nuage. De fait, la belle nuance azur sera la même dans les deux cas. Et si, au lieu de laisser les rayons solaires entrer librement par l'ouverture, nous placions là un prisme de Nicol qui polariserait la lumière solaire à son entrée dans l'atmosphère, les particules qui produisent la couleur bleue du ciel se comporteraient absolument comme celles du nuage initial dans les mêmes conditions. Suivant deux directions opposées la lumière bleue serait totalement réfléchie, et suivant deux autres la réflexion serait nulle. En un mot, le filet de rayons solaires qui se serait introduit dans l'air obscur donnerait lieu aux mêmes apparitions que les rayons électriques dans le nuage. On peut dire que le nuage lui-même représente un lambeau de ciel

dans nos laboratoires, avec tous les phénomènes que nous observons dans le firmament.

Si je n'avais déjà imposé d'assez pénibles efforts à vos intelligences, j'entreprendrais de vous décrire toute une série de faits extraordinaires qu'on obtient en laissant les particules du nuage initial grandir et approcher, par leur volume, de celles des nuages véritables de l'atmosphère. Les anneaux colorés de la sélénite, mentionnés précédemment, constituent, à l'égard de la lumière polarisée, un réactif des plus subtils qui en décèle les plus faibles traces. Lorsque nous regardons un nuage initial *normalement*, c'est-à-dire perpendiculairement à sa surface, les couleurs des anneaux ont leur maximum d'intensité, et on les voit s'affaiblir d'une manière sensible dès que la direction des rayons visuels est *oblique*. Mais supposons le nuage toujours observé normalement à travers le prisme de Nicol et la sélénite, et laissons agir la lumière : les particules grossissant graduellement, le nuage prendra une constitution moins délicate, le bleu deviendra moins intense et passera au blanc, en même temps que les couleurs de la sélénite s'affaibliront. Il arrivera enfin un moment où le nuage cessera d'émettre des rayons polarisés perpendiculairement à son axe, et alors les couleurs de la sélénite achèveront de disparaître. Cependant, à cette époque de l'expérience, si l'on regarde le nuage *obliquement*, les couleurs reparaisent, moins vives, à la vérité, que précédemment, mais néanmoins avec une force et un éclat remarquables. Ainsi, le rayon qui a cessé d'émettre des rayons polarisés dans la direction normale au faisceau éclairant émet abondamment de cette même lumière dans des directions obliques. Nous en concluons que la direction de la polarisation maximum dépend de la grandeur des particules du nuage et de sa constitution apparente.

Mais ce n'est pas tout; et pour vous faire comprendre ce qui suit, je dois faire quelques remarques sur les couleurs de la sélénite. Comme nous le savons déjà, si l'épaisseur de la sélénite est constante, la lumière polarisée lui donne une couleur uniforme. Dans cette hypothèse, supposons que le prisme de Nicol soit d'abord placé de telle manière que la couleur uniforme de la plaque ait son intensité maximum, et supposons que cette couleur soit le *vert*. Si ensuite on fait tourner le prisme autour de son axe, la lumière s'affaiblit, et elle disparaît complètement lorsque le prisme a décrit un angle de 45 degrés. Ici, le prisme est arrivé à un point *neutre*, où la sélénite se conduit, non plus comme un cristal, mais comme une plaque de verre amorphe. Si la rotation continue, une nouvelle couleur apparaît dans la sélénite, et cette couleur n'est plus le vert, mais sa couleur complémentaire, le *rouge*. Celle-ci atteint son maximum d'intensité à une distance angulaire de 45° du point neutre, ou de 90° de la position initiale. Par une nouvelle rotation de 45°, le prisme arrive à un nouveau point neutre, où le rouge a disparu après s'être affaibli graduellement, et au delà de cette position, le vert reparaît pour atteindre son maximum d'intensité à 180° de la position initiale. En définitive, dans la rotation totale de 180°, un intervalle de 90° donne constamment la couleur *complémentaire* de celle que donnait la position initiale.

Si maintenant nous revenons à la plaque de sélénite dont l'épaisseur est variable, les résultats précédents nous permettent de prévoir les changements que produira la rotation du prisme de Nicol dans le système des anneaux colorés. On peut d'abord trouver une position de l'instrument qui rende le centre obscur et les anneaux qui l'entourent éclairés de certaines couleurs très-vives. A partir de cette position, une rotation de 90° rendra le centre brillant, et la couleur de

chacun des anneaux sera remplacée par sa complémentaire. Mais quel est le but de ces considérations préliminaires, celui que j'ai le plus spécialement en vue ? C'est de pouvoir vous dire, avec la pleine assurance d'être compris de vous tous, qu'un nuage initial peut être modifié dans sa constitution de manière à produire sur les rayons lumineux un effet équivalent à une rotation de 90° du prisme de Nicol. Par des actions intérieures très-curieuses, que je ne puis décrire ici, le nuage de notre tube à expériences se divise quelquefois en sections de textures différentes. Certaines sections sont plus grossières que d'autres dans leur aspect, souvent quelques-unes sont irisées pour l'œil nu, tandis que les autres ne le sont pas. Quand un nuage ainsi divisé est regardé normalement avec le Nicol et la sélénite, il arrive souvent que le système des anneaux change de caractère dans le passage d'une section à la suivante. Une première section, par exemple, donne le centre *obscur* et le système de couleurs correspondantes dans les anneaux ; le passage à la seconde section, à travers un point neutre, fera apparaître le centre *brillant* avec des anneaux de couleurs respectivement complémentaires des précédentes. Quelquefois, dans un tube à expériences de la longueur d'un mètre, on n'observe pas moins de quatre inversions successives de cette nature. Or, ces inversions démontrent incontestablement que dans le passage d'une section de notre nuage initial à la section suivante, le plan de vibration du rayon polarisé tourne subitement d'un angle de 90 degrés ; le brusque et singulier changement qui s'opère ainsi étant dû entièrement à la différence de consistance des deux parties du nuage. Si vous me demandez quelle est la cause de cette différence, je vous répondrai que je ne la connais pas. Personne encore ne la connaît. Sa détermination reste à la charge des théories de l'optique.

Arrivés à ce point, vous expliquerez vous-mêmes sans difficultés un bel effet qui se produit dans l'atmosphère dans des circonstances favorables, vous l'expliquerez du moins dans la mesure où il est explicable. Ce tube à expériences contient de la vapeur d'iodure d'allyl dont la force élastique est de 2 1/2 centimètres, et j'achève de le remplir, sous la pression de 76 1/2 centimètres, avec de l'air qui a traversé une solution aqueuse d'acide chlorhydrique. Nous avons actuellement dans le tube de l'air mélangé avec des vapeurs d'iodure, d'eau et d'acide. Je sou mets ce mélange pendant quelque temps à l'action de la lumière, et il se forme un nuage bleu. Conformément à une remarque précédente, ce *nuage initial* est totalement différent, dans sa constitution et ses propriétés optiques, de ceux qui flottent dans l'air ; mais en précipitant la vapeur d'eau du mélange, nous pouvons en obtenir un parfaitement semblable aux nuages atmosphériques. Ce nouveau nuage, véritablement digne de son nom, se montrera au milieu même de notre nuage initial. On a fait le vide dans un vase clos, d'une capacité égale environ au tiers de la capacité du tube, avec lequel il peut communiquer par un tuyau muni d'un robinet. Quand j'ouvrirai le robinet, le mélange gazeux fera irruption dans le vase vide, le refroidissement dû à la dilatation des fluides produira une précipitation de vapeur d'eau, et de là résultera le nuage dont il s'agit, nous voici prêts pour l'expérience. Je regarde d'abord le nuage bleu, dans les conditions convenables pour obtenir un centre obscur avec le système d'anneaux vivement colorés qui lui correspond. Maintenant, je tourne le robinet, et vous voyez se réaliser dans le tube l'effet qui était prévu. Mais quel est le résultat optique ? Le centre des anneaux devient tout à coup lumineux et brillant, d'obscur qu'il était, et toutes les couleurs des anneaux ont été remplacées par leurs com-

plémentaires. Pendant que je continue à observer le phénomène, je vois le nuage grossier, l'amas de molécules d'eau se dissiper peu à peu, comme ferait un nuage atmosphérique sur le fond bleu du ciel, car notre nuage bleu est resté à sa place. Le premier s'écarte comme un voile, laissant pleinement le second à découvert, et en même temps le centre obscur des anneaux se reproduit avec le premier assemblage de couleurs.

Il me semble raisonnable de m'arrêter ici. Vous avez courageusement suivi mes pas sur une route difficile, et nous pouvons à bon droit faire une halte sur les sommets que nous avons atteints. Un jour viendra, je l'espère, où nous pourrons reprendre notre marche ascendante, et gravir ensemble de nouveaux escarpements, pour arriver à l'un de ces points culminants d'où l'on embrasse les plus vastes horizons.

IV

DE LA TEMPÉRATURE DES FLAMMES ET DE SES RELATIONS AVEC LA PRESSION.

I. — *Résumé des recherches de M. Frankland.*

En 1861, je décrivis l'effet d'une diminution de pression sur quelques phénomènes de combustion, et je déduisis de ces expériences la loi suivante :

La diminution du pouvoir éclairant de la flamme du gaz et des bougies est directement proportionnelle à la diminution de la pression atmosphérique (1).

Quelques expériences faites, il y plus d'un an, sur la nature de l'agent lumineux dans la flamme du gaz de la houille (2), m'amènèrent à mettre en doute l'exactitude de la théorie communément admise et proposée pour la première fois par Davy (3), d'après laquelle la lumière d'une flamme de gaz, et en

(1) *Transactions philosophiques*, t. CLI, p. 629.

(2) *Lectures sur le gaz de houille faites à l'Institution Royale en mars 1867.*
— *Journal de l'Éclairage au gaz.*

(3) *Transactions philosophiques pour 1817*, p. 75.

général des flammes lumineuses, serait due à la présence de particules solides.

Il est maintenant généralement admis que la matière fuligineuse produite lorsqu'une toile métallique est appuyée sur la flamme du gaz ou celle d'une bougie, et que le dépôt de suie qui recouvre un morceau de porcelaine blanche placé dans une semblable position et sur les mêmes flammes, ne sont pas constitués par du carbone pur, mais contiennent en outre de l'hydrogène, dont on ne les débarrasse complètement que par l'exposition prolongée à une température blanche dans une atmosphère de chlore. En poursuivant ce sujet, je trouvai que certaines flammes peuvent posséder un haut degré d'éclat sans contenir des particules solides. Ainsi, la flamme de l'arsenic métallique brûlant dans l'oxygène émet une lumière blanche remarquablement intense; or, comme l'arsenic métallique bout à 180 degrés centigrades, et comme le produit de sa combustion, l'acide arsénieux, bout à 218 degrés centigrades, alors que la température d'incandescence des corps solides est d'au moins 500 degrés centigrades, il est évidemment impossible ici d'admettre la présence de particules solides en ignition dans la flamme. En outre, si l'on fait brûler la vapeur du sulfure de carbone dans l'oxygène ou l'oxygène dans la vapeur du sulfure de carbone, il en résulte une lumière non moins insupportable par son éclat. Eh bien, la matière fuligineuse n'existe dans aucune partie de cette flamme, et le point d'ébullition du soufre (440 degrés centigrades) étant au-dessous de la température d'incandescence, l'hypothèse de particules solides dans la flamme est de même inadmissible dans ce cas.

Si, dans cette dernière expérience, on substitue du gaz protoxyde d'azote à l'oxygène, le résultat est le même; et l'éblouissante lumière produite par la combinaison de ce mé-

lange est si riche en rayons les plus réfrangibles, qu'elle a été employée pour prendre des photographies instantanées et pour montrer les phénomènes de fluorescence.

On pourrait citer beaucoup d'autres exemples semblables de production de lumière brillante par l'incandescence de matières gazeuses ou vaporisées. Je n'en mentionnerai qu'un seul. Parmi les réactions chimiques recherchées pour la production de lumières éblouissantes, il en est peu qui surpassent la combustion énergique du phosphore dans l'oxygène. Eh bien, l'acide phosphorique, produit de cette combustion, est volatil à une chaleur rouge, et il est ainsi manifestement impossible que cette substance puisse exister sous forme solide dans la flamme du phosphore, dont la température dépasse de beaucoup celle du point de fusion du platine.

Pour ces raisons et pour d'autres énoncées dans les mémoires cités plus haut, je crois que les particules incandescentes de charbon ne sont pas la source de la lumière dans la flamme du gaz et des bougies, mais que leur éclat est dû aux réactions hydrocarbonées, denses mais transparentes; et, en généralisant les conséquences des expériences déjà mentionnées, je suis conduit à cette conclusion : *Les gaz et les vapeurs denses deviennent lumineux à une température beaucoup plus basse que les fluides aériformes d'un poids spécifique comparative-ment faible.* Cette loi est presque entièrement, sinon tout à fait, indépendante de la nature du gaz ou de la vapeur. Enfin, et comme confirmation, j'ai découvert que les gaz de faible densité qui ne sont pas lumineux à une température donnée lorsqu'ils brûlent sous la pression atmosphérique normale, peuvent le devenir lorsqu'on les fait brûler sous une forte pression. Ainsi, des mélanges d'hydrogène et d'oxyde de carbone avec l'oxygène n'émettent que peu de lumière quand on les fait brûler ou détoner à l'air libre, mais produisent un

éclat intense lorsqu'ils détonent dans des vases de terre clos de manière à empêcher leur expansion au moment de leur combustion.

J'ai récemment donné plus d'extension à ces expériences en faisant brûler des jets d'hydrogène et d'oxyde de carbone sous une pression généralement croissante jusqu'à 20 atmosphères. Ces expériences étaient exécutées dans un vase solide en fer, garni d'une plaque de verre épaisse et d'une dimension suffisante pour permettre les observations optiques de la flamme. L'aspect d'un jet d'hydrogène brûlant dans l'oxygène est trop connu pour mériter une description : en augmentant la pression jusqu'à 2 atmosphères, l'intensité lumineuse, primitivement faible, s'accroît très-sensiblement, et à 10 atmosphères de pression, la lumière émise par un jet d'environ 1 pouce de longueur est suffisante pour permettre à l'observateur de lire un journal à la distance de 2 pieds de la flamme, et cela sans qu'aucune surface réfléchissante en augmente l'intensité. Examiné au spectroscope, le spectre de cette flamme est brillant et parfaitement continu du rouge au violet. Douée d'un pouvoir éclairant initial plus grand, la flamme de l'oxyde de carbone, dans l'oxygène, devient beaucoup plus lumineuse, sous la pression de 10 atmosphères, qu'une flamme d'hydrogène de la même dimension et brûlant sous la même pression. Le spectre de l'oxyde de carbone brûlant dans l'air est d'une continuité bien connue : dans l'oxygène et sous une pression de 14 atmosphères, le spectre de cette flamme est très-brillant et parfaitement continu.

S'il est vrai que le phénomène de l'ignition est plus éclatant dans les gaz denses que dans les fluides raréfiés, le passage de l'étincelle électrique au travers des différents gaz doit produire une quantité de lumière variant avec leurs densités. Cette prévision se vérifie quand on fait passer, autant que

possible, sous les mêmes conditions, des étincelles électriques à travers l'hydrogène, l'oxygène, le chlore et l'acide sulfureux.

L'intensité lumineuse est très-faible dans le cas de l'hydrogène, considérable pour l'oxygène et très-grande pour le chlore et l'acide sulfureux. Lorsque l'acide sulfureux liquéfié est enfermé dans des tubes forts munis de fils de platine, et que l'on peut alors élever la température jusqu'à ce que la pression intérieure atteigne 3 ou 4 atmosphères, le passage des étincelles d'induction au travers du gaz est accompagné de brillants éclairs de lumière. Bien plus, si un courant d'étincelles d'induction provenant de la bobine de Ruhmkorff passe au travers d'une certaine quantité d'air confiné dans un tube de verre communiquant avec une pompe foulante, de telle sorte que la pression puisse être augmentée graduellement à 2 ou 3 atmosphères, un accroissement très-marqué d'éclat accompagne le passage de l'étincelle : au contraire, en permettant à l'air condensé de s'échapper, on observe des phénomènes inverses.

L'arc électrique d'une pile de 50 éléments de Grove est beaucoup plus lumineux lorsqu'on interpose de la vapeur de mercure au lieu d'air atmosphérique, dans le passage de la décharge, entre les pointes de charbons.

Les gaz et vapeurs que nous venons de mentionner ont les densités relatives suivantes :

Hydrogène.....	1
Air	14,5
Oxygène.....	16
Acide sulfureux.....	32
Chlore.....	35,5
Mercure.....	100
Acide phosphorique.....	71 ou 142

La faible lumière émise par le phosphore brûlant dans le chlore semble à première vue constituer une exception à la loi précédemment indiquée, la densité du produit de combustion. Le trichlorure de phosphore étant 68,7, la lumière produite devrait être considérable.

Mais l'éclat lumineux d'une flamme dépend aussi de sa température, et on peut démontrer que, dans ce cas, celle-ci est très-inférieure à celle que produit la combustion du phosphore dans l'oxygène.

Nous n'avons pas toutes les données nécessaires pour calculer la température de ces flammes; mais, d'après Andrews, le phosphore brûlant dans l'oxygène donne 5 747 unités de chaleur, qui, divisées par le poids du produit, pour 1 gramme de phosphore, donnent 2 500 unités. Lorsque le phosphore brûle dans le chlore, il produit seulement, d'après la même autorité, 2 085 unités de chaleur, qui, divisées comme précédemment par le poids du produit, donnent 470 unités.

Il est donc évident que la température, dans le dernier cas, doit être beaucoup au-dessous de celle qui se produit dans le premier, à moins que la chaleur spécifique de l'acide phosphorique ne soit beaucoup plus considérable que celle du trichlorure de phosphore; de fait, j'ai trouvé que si l'on élevait la température de la flamme du phosphore dans le chlore d'environ 500 degrés centigrades, en chauffant préalablement les deux éléments à ce degré, on obtenait une brillante lumière blanche.

Il est évident que les résultats précédents ont un intérêt direct pour le développement des théories généralement admises sur la constitution du Soleil, des étoiles et des nébuleuses. Mais je réserve de semblables applications pour le moment où de nouvelles expériences, actuellement en train, seront terminées.

II. — *Résumé des recherches de M. Henry Sainte-Claire-Deville.*

Cherchons d'abord quelle est la condition principale que doit remplir une flamme pour être éclairante. Si on prend une flamme obscure et chaude, comme celle d'un brûleur de Bunsen, et qu'on y introduise du sel marin, chacun sait qu'on obtient une lumière peu intense, monochromatique, puisque le prisme ne l'étale pas en spectre et n'y fait apparaître qu'une raie brillante. Mais augmentons la température de cette flamme en y injectant, par exemple, de l'oxygène, et immédiatement l'éclat s'avive, le nombre de raies se multiplie, et, par conséquent, on approche d'un spectre complet. Les expériences de MM. Wolf et Diacon sont, à ce point de vue, d'une netteté remarquable. Mais employons l'appareil de M. Delvay qui permet de développer, pour s'en servir dans les expériences spectroscopiques, une température de 2 500° environ, par conséquent une température extrêmement élevée. Dans cette flamme le spectre du sodium s'étale, se complète, et on peut alors admettre que le grand nombre de raies brillantes que ce spectre contient se confondent pour former un tout qui semble continu. On fait une observation du même genre quand on fait brûler de grandes masses de sodium à l'air ou dans l'oxygène, ou quand on enflamme du lithium; la flamme du sodium, qui est ordinairement monochromatique et jaune, celle du lithium, qui est ordinairement rouge, deviennent toutes les deux blanches; elles contiennent alors toutes les couleurs du spectre, parce qu'elles en contiennent tous les rayons ou, si l'on veut, toutes les raies brillantes de toute réfrangibilité. Elles deviennent donc éclairantes quand le métal brûle à une haute température. Cette observation

est encore exacte même pour les parties invisibles, pour les rayons chimiques des flammes dont les raies se pressent et se multiplient dans le spectre au fur et à mesure qu'on emploie pour les produire des sources lumineuses à températures plus élevées. C'est là une observation capitale due à M. Mascart.

Ainsi, le nombre des raies s'accroît à mesure que la température s'élève dans les flammes qui la produisent et, quand cette température a atteint une certaine intensité, les raies se confondent pour donner un spectre continu. Alors la flamme devient nécessairement blanche, brillante et éclairante.

C'est un phénomène du même genre qui se passe dans l'expérience de M. Frankland. Les raies augmentent en nombre et en intensité dans la flamme de l'hydrogène, à mesure que la pression exercée sur le mélange tonnant en dedans et au dehors du chalumeau va elle-même en augmentant. Que faut-il en conclure de plus rationnel, sinon que la température elle-même augmente dans la flamme à mesure que la pression augmente? C'est là un fait capital dont la démonstration pourrait paraître suffisante. Mais il est plein de conséquences tellement importantes que des vérifications directes doivent encore être exigées. Je reviendrai plus loin sur ces conséquences et sur les procédés de vérification que je compte employer, mais je désire montrer tout de suite que ces considérations, tirées de l'analyse spectroscopique, expliquent très-bien le fait du pouvoir éclairant considérable de l'hydrogène arséniqué, pouvoir dont la théorie de Davy, que je crois, en effet, incomplète à ce point de vue, ne peut expliquer par la présence supposée d'un corps solide dans la flamme. Il est bien évident que les gaz en brûlant donnent des raies. Si ces raies sont brillantes et nombreuses pour des raisons tenant à la nature même des substances observées, il

est clair que la flamme de ces gaz sera brillante et d'autant plus *éclairante* que leur spectre contiendra des raies réfrangibles plus différentes. C'est là un phénomène appartenant à l'arsenic contenu dans la flamme de l'hydrogène arséniqué, et il me semble qu'il est inutile de faire intervenir, pour expliquer un pareil fait, la considération des densités, compromises, d'ailleurs, par l'objection soulevée par le docteur Frankland lui-même, à propos de la flamme du phosphore brûlant dans le chlore.

Ainsi, le pouvoir éclairant d'une flamme entièrement gazeuse est une propriété spécifique qui se rattache à la production des raies fournies par les matières qu'elle contient, et il est aussi inexplicable que les propriétés des corps eux-mêmes, la couleur, la densité, etc.

D'ailleurs, l'idée de M. Frankland, relative à la production dans les flammes ordinaires d'hydrogène carboné très-dense, me semble difficile à appuyer par l'expérience. On sait bien, en effet, que tous ces hydrogènes carbonés se dédoublent, aux températures les plus basses, en charbon hydrogéné, c'est vrai, mais opaque, et en hydrogène pur. Je crois donc que la théorie de Davy reste entière (1).

(1) J'ai démontré que dans l'oxyde de carbone fortement chauffé, il y avait dissociation du gaz avec production d'oxygène et d'un charbon jaune, pulvérulent et léger, auquel est due, suivant toute apparence, la coloration bleue de la flamme de l'oxyde de carbone. Ce charbon transparent a une couleur jaune précisément complémentaire de la couleur bleue de cette flamme. M. Cailletet a observé qu'en absorbant et refroidissant brusquement les gaz pris à la tuyère d'un haut fourneau, produits par conséquent par des charbons entièrement dénués de parties volatiles, ces gaz sont troublés, rendus presque opaques par une sorte de brouillard épais et brunâtre qui, au bout d'un temps très-long, se résout en un dépôt noir de charbon jaunâtre, extrêmement divisé.

J'ai dit que si la flamme de l'hydrogène devient éclairante à haute pression, cela tient à ce que la température de la flamme s'accroît à mesure que la pression à laquelle se fait la combustion s'élève elle-même. Voyons maintenant les conséquences de ce fait, en le supposant bien établi.

M. Debray et moi, nous avons démontré que la température de combinaison de l'hydrogène et de l'oxygène était à la pression ordinaire d'environ 2 500°. Nous avons déterminé ce point fixe en versant dans de l'eau un kilogramme de platine fondu porté à la température la plus élevée qu'on puisse avec ces gaz produire dans l'intérieur d'un four en chaux, et calculant avec l'élévation de température de cette eau, avec la chaleur spécifique du platine et la loi de son accroissement avec la température données par M. Pouillet, avec la chaleur latente calculée par M. Person. Nous aurions désiré contrôler par un grand nombre d'essais un résultat aussi important et le fixer, autant que le permettent les données du calcul, d'une manière incontestable. Pour cela, il fallait employer de grandes masses de platine, et se mettre à l'abri d'accidents très-graves, d'explosions terribles dont nous avons manqué d'être victimes. Nous nous préoccupions vivement de la solution de cette question, lorsque M. Bunsen publia son beau mémoire sur les températures de combustion. L'excellence de la méthode inventée par le grand physicien d'Heidelberg nous dispensait de recourir de nouveau à un procédé pénible et dangereux, d'autant plus que les nombres obtenus par M. Bunsen sont en accord le plus parfait avec les nôtres. M. Bunsen donne 2 800° comme la température de combinaison des deux gaz purifiés et introduits à l'état de sécheresse absolue dans son eudiomètre à soupape. En tenant compte de l'humidité des gaz employés dans nos expériences et de l'azote introduit dans nos gazomètres par l'eau servant au

déplacement de ces gaz, on arrive à un nombre très-voisin de 2 800° que j'adopte désormais comme la vraie température correspondant à ce phénomène.

En adoptant le nombre 2 500°, j'arrivais à la fraction 0,44(1), pour représenter la portion des gaz qui se combinent réellement au moment où la chaleur du mélange étant maximum, la dissociation de l'eau correspondant à cette température met obstacle à l'union complète de ses éléments. En adoptant le nouveau nombre 2 800°, on trouve que la partie combinée, ou non dissociée de la flamme d'hydrogène et d'oxygène est réellement de 0,50 ou la moitié de la masse totale. L'eudiomètre à soupape a permis en outre à M. Bunsen de rechercher la température de combustion lorsque la pression partielle des gaz oxygène et hydrogène est régulièrement diminuée. Il suffit pour cela d'ajouter au mélange tonnant une certaine quantité de gaz inerte. Alors M. Bunsen a vu décroître rapidement cette température au fur et à mesure qu'il faisait décroître la tension partielle des gaz tonnants. Qu'arriverait-il maintenant si on cherche la température à une pression plus élevée que la pression atmosphérique ? Les expériences de M. Frankland le montrent manifestement. Mais, pour acquérir une certitude absolue, il faut une vérification éclatante qu'on pourra obtenir en fondant du platine dans une atmosphère artificiellement condensée ou en y répétant les expériences de M. Bunsen avec l'eudiomètre à soupape. Ce sont ces expériences que je vais commencer en travaillant dans un laboratoire à parois de fer et susceptibles de résister à une pression de 3 atmosphères au moins, pression que l'expérience du pont de Kehl nous montre comme absolument inoffensive pour l'homme.

(1) Voyez *Leçons sur la dissociation*, p. 290. Hachette, 1866. *Leçons de la Société chimique*.

On comprendra tout de suite les conséquences pratiques qui pourront découler d'une série d'expériences faites sous pression avec les combustibles communément employés. Elles conduisent immédiatement à l'essai de foyers alimentés d'air forcé sous une pression égale à la pression de la vapeur dans un générateur. Ces foyers, surtout s'ils sont alimentés avec les huiles minérales dont on commence déjà à préconiser l'emploi et qui ne laissent aucun résidu après leur combustion ; ces chaudières où les produits de la combustion comprimés à cinq atmosphères, par exemple, se mouvraient à travers les tubes avec une vitesse cinq fois moindre que dans nos appareils actuels, réaliseraient sans doute une économie considérable de la surface de chauffe. C'est à cause de l'intérêt que des recherches de cette nature peuvent avoir, en fournissant aux ingénieurs de la marine les données nécessaires pour en calculer les résultats, que l'Empereur a bien voulu ordonner que des expériences fussent faites dans le laboratoire de l'École normale. Là, une grande chambre cylindrique en fer, susceptible de contenir l'opérateur et ses appareils et capable de supporter une pression considérable d'air fourni par une pompe à vapeur, constituera un laboratoire où toutes les manifestations nécessaires à la détermination des températures produites par les flammes et les combustibles solides pourront s'effectuer sans danger.

Si, comme c'est déjà presque démontré par tout ce que je viens de dire et par toutes les observations faites par les ingénieurs et les médecins dans les chambres à air comprimé, si la température de combustion s'élève quand la pression augmente, ce sera une analogie de plus à ajouter à celles que j'ai signalées en si grand nombre entre les phénomènes de combinaison et de composition d'une part, et les phénomènes de la condensation des vapeurs et de la volatilisation d'autre

part. En effet, on peut appeler température de condensation maximum de la vapeur ce qu'on désigne improprement par le point d'ébullition d'un liquide. Cette température n'est pas autre que celle à partir de laquelle une vapeur ne se condense plus à la surface d'un thermomètre froid et qui s'échauffe uniquement au moyen de la chaleur latente à lui cédée par la vapeur au milieu de laquelle il est plongé. Le point d'ébullition ou point de condensation s'élève, on le sait, quand on augmente la pression au-dessus du liquide qui fournit la vapeur.

Le phénomène est plus complexe en apparence, mais parfaitement corrélatif à l'acte de la condensation des vapeurs lorsqu'on considère la combinaison des corps et en particulier de l'oxygène et de l'hydrogène dans le chalumeau.

En admettant que la température de combinaison de l'hydrogène et de l'oxygène soit de 2 800 degrés, la quantité d'eau formée à la pression de 760 millimètres sera dans la flamme au point le plus ardent (1) :

$$\frac{637 + (2\ 800 - 100) 0,475}{3\ 833} = 0,50;$$

c'est-à-dire qu'une moitié seulement de l'oxygène et de l'hydrogène seront combinées à la pression de 760 millimètres. Mais si nous augmentons la pression, la température de la flamme augmentant aussi, on voit, d'après la formule précédente, que la proportion de la matière combinée ou d'eau formée ira en croissant et que, par conséquent, la tension de la vapeur d'eau formée dans cette flamme ira en croissant au fur et à mesure que la pression augmentera, exactement

(1) Voir *Leçons de Chimie*, professées en 1864-1865 devant la Société chimique, p. 290. Hachette, 1866.

comme la tension d'une vapeur saturée augmente au fur et à mesure qu'on augmente la température. Enfin, la température de combinaison d'un mélange gazeux, comme la température maximum de condensation ou point d'ébullition d'une vapeur, augmente avec la pression.

La matière combinée dans la flamme joue le même rôle que la matière condensée dans une enceinte pleine de vapeur dont on fait varier la pression et la température de manière que la vapeur soit toujours saturée.

Il est clair, d'après cela, que la quantité de matière non combinée ou dissociée dans la flamme diminue en même temps que la pression augmente. On peut donc supposer qu'il y a une pression où un mélange d'hydrogène et d'oxygène produirait en se combinant cette température de 6 800° qui correspond à une combinaison totale. Mais il n'est pas plus possible de faire à cet égard d'hypothèse sérieuse que de se demander s'il y a une pression à laquelle l'eau ne pourrait plus entrer en ébullition, quelle que soit la température qu'on lui appliquât.

V

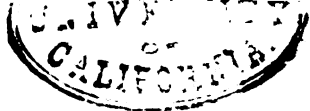
CHALEUR DÉGAGÉE DANS LA COMBUSTION.

I. — *Sur l'économie des diverses sortes de combustibles, y compris les huiles minérales.*

(Conférence faite à l'Institution royale des Services unis, le 1^{er} avril 1867, par M. W. MACQUORNE RANKINE.)

On ne trouvera pas dans ce petit nombre de pages un principe nouveau, ni quelque nouvelle recherche expérimentale, mais un simple essai de résumé des principes théoriques qui doivent diriger, au point de vue de l'économie, la consommation du combustible, et l'ébauche d'une sorte de cadre où viennent se placer, pour leurs applications pratiques, les données acquises dans cette matière, aussi bien que celles qu'on peut espérer d'acquérir encore.

Quelques remarques préliminaires me semblent opportunes, sur les divers modes en usage, pour exprimer les quantités de chaleur, et sur celui qu'il convient d'adopter dans le cas actuel. Quand il s'agit de travaux scientifiques, on prend ordinairement pour unité de chaleur la quantité de chaleur



nécessaire pour élever d'un degré la température d'une quantité pondérable d'eau déterminée, qu'on a prise elle-même pour unité de poids, quelle que soit d'ailleurs cette dernière unité. Par exemple, dans l'emploi des mesures anglaises, l'unité de chaleur à l'usage des savants est la quantité de chaleur qui élève la température d'une livre d'eau d'un degré de l'échelle Fahrenheit, plus spécialement qui élève cette température de 39° Fahr. à 40° Fahr. Lorsqu'on dit que pendant une opération qui sera, si l'on veut, la combustion d'une livre de combustible d'une certaine nature, il s'est produit tant d'unités de chaleur, on veut dire que cette opération, en ne supposant aucune déperdition de chaleur, a élevé ou a été capable d'élever d'un degré la température du même nombre de livres d'eau.

Je place ci-dessous les nombres qui rappellent les rapports des unités britanniques aux unités françaises ou métriques, parce que l'emploi des mesures françaises s'est tellement généralisé dans le domaine des sciences exactes, qu'il importe de connaître parfaitement leurs valeurs en mesures anglaises et de se les rendre familières, surtout aujourd'hui que leur usage dans ce royaume est légalement autorisé.

Un degré centigrade = 1,8° Fahr.

Un kilogramme = 2,2046 liv.

Par conséquent, une unité française de chaleur est égale à $1,8 \times 2,2046$ ou 3,968 unités britanniques.

Ce mode d'expression des quantités de chaleur est une suite de la manière dont les savants déterminent ces quantités elles-mêmes par leurs expériences délicates ; ils emploient à cet effet l'instrument nommé calorimètre d'eau, qui contient une certaine masse d'eau, dans laquelle on fait passer la chaleur que développe une opération quelconque, telle que la

combustion d'une quantité déterminée d'une substance combustible, et l'on mesure l'élévation de la température de l'eau. Connaissant le poids de l'eau du calorimètre, on peut calculer le nombre d'unités de chaleur qu'a produit la combustion. Mais ce procédé, si simple en apparence, exige des soins très-minutieux et des appareils de précision, sans lesquels les résultats pourraient être fort inexacts. Il s'y trouve une cause particulière d'inexactitude qui tient à la grande difficulté d'obtenir une température uniforme dans toute la masse de l'eau. Voici un vase contenant une certaine quantité d'eau, et un thermomètre en un point de cette eau ; ce thermomètre accuse une certaine température, mais en un autre point de la même eau il pourrait marquer une toute autre température. Le calorimètre doit, en conséquence, être pourvu d'un « agitateur », comparable à un propulseur à hélice, destiné à mêler sans cesse toutes les parties de l'eau et à leur donner ainsi une même température.

Il y a, d'une autre part, des pertes de chaleur inévitables. L'eau du calorimètre cède de la chaleur par conduction, et il s'en échappe avec les gaz qui sont le produit de la combustion. On doit indispensablement évaluer ces pertes de chaleur et en tenir un compte exact.

L'emploi du calorimètre pour les usages scientifiques est donc une opération très-laborieuse, qu'on ne peut guère admettre dans les expériences faites sans une extrême précision et sur une grande échelle.

Pour nous convaincre des erreurs que comporte ce mode d'opération, supposons que nous ayons de l'eau dans une chaudière, et que nous chauffons cette eau jusqu'à ce que nous voyions apparaître des bulles de vapeur [s'élevant à sa surface, sous la pression atmosphérique ordinaire : nous pourrions nous tromper gravement si nous pensions que

toute la masse liquide est à la température de l'ébullition. Il peut arriver que les couches inférieures soient à des températures plus basses que la couche superficielle, et par conséquent le seul fait de l'ébullition est loin de suffire pour faire connaître la quantité de chaleur contenue dans la masse de l'eau.

Dans les applications qui se rapportent aux machines à vapeur et qui sont de la pratique la plus ordinaire, l'unité de chaleur qu'il semble le plus convenable d'adopter est l'*unité de vaporisation* ; c'est-à-dire, la quantité de chaleur qu'absorbe en se vaporisant l'unité de poids de l'eau sous la pression moyenne atmosphérique de 10 333 kilogrammes sur 1 mètre carré de la surface, l'eau étant fournie par une chaudière à la température de la vaporisation, laquelle n'est autre que le *point normal d'ébullition*, à 100° C. Cette unité de chaleur se définit avec précision, elle se mesure et s'identifie sans difficultés.

Sous certains rapports, on peut dire qu'elle est la même dans tous les pays. Peu important, en effet, les différentes unités de poids ou de mesure dont on peut faire usage, lorsque l'on se borne à considérer le nombre d'unités de poids d'eau que fait vaporiser, au point normal d'ébullition, une unité de poids d'une sorte quelconque de combustible. Ce nombre est exactement le même, quel que soit le système de mesure supposé, qu'il soit anglais, français ou de toute autre nation.

L'unité anglaise de vaporisation se définit : la quantité de chaleur qui vaporise une livre d'eau au point normal d'ébullition (212° Fahr. ou 100° C.), en supposant la chaudière alimentée d'eau à cette température. Elle équivaut à 966 unités de chaleur anglaises ordinaires, c'est-à-dire qu'elle est égale à 966 fois la quantité de chaleur qui élève de 1° Fahr. la tem-

pérature d'une livre d'eau. L'unité française de vaporisation est pareillement la quantité de chaleur qui vaporise un kilogramme d'eau à la température normale d'ébullition, et qui équivaut à 537 unités de chaleur françaises ordinaires. On voit que ces résultats sont indépendants des unités de poids, et qu'on obtiendrait les mêmes nombres dans les deux cas, si l'on faisait usage d'une même échelle thermométrique (1).

Cela posé, cette évaluation de la chaleur en unités de vaporisation est la mieux appropriée aux questions pratiques sur l'emploi des combustibles. On y trouve d'abord l'avantage d'éviter les grands nombres, de ne pas embarrasser les calculs de nombres de cinq ou de six chiffres, lorsque des nombres de deux chiffres peuvent suffire; et cet avantage est plus important qu'on ne serait peut-être porté à le penser. D'une autre part, les pouvoirs calorifiques des combustibles se trouvent exprimés en fonction de l'effet utile qu'ils sont le plus ordinairement destinés à produire. Un troisième avantage, qui a été déjà signalé, consiste en ce que l'expression des pouvoirs calorifiques se trouve indépendante des divers systèmes de poids et mesures.

Mais il ne suffit pas de savoir exprimer des quantités de chaleur en vertu de certaines conventions, il faut savoir aussi

(1) On sait parfaitement, aujourd'hui, qu'une quantité donnée de chaleur équivaut à une certaine quantité de travail mécanique, et que, spécialement pour élever d'un degré Fahr. la température d'une livre d'eau, on doit dépenser, par exemple, en frottement, la quantité de travail qui serait nécessaire pour élever 772 livres à la hauteur de 1 pied. Si nous multiplions 772 par 966, nous obtenons en *livres-pied* le travail mécanique qu'il faut dépenser pour vaporiser 1 livre d'eau : de sorte que la vaporisation d'une quantité d'eau donnée, par travail mécanique seulement, exige autant de travail que l'élévation de cette eau à la hauteur exprimée par le produit; c'est-à-dire à la hauteur de 745 800 pieds, ou 227 300 mètres, environ. Tel est l'équivalent mécanique de l'unité de vaporisation.

déterminer positivement ces mêmes quantités par des expériences sur la vaporisation de l'eau, et ici encore il y a des précautions rigoureuses à observer si l'on aspire à des résultats exacts. En premier lieu, la chaudière doit être constamment « alimentée » ou entretenue d'eau à la température de l'ébullition; il faut du moins, quand on ne peut satisfaire à cette condition, tenir compte, par le calcul, de la différence des températures. Dans la pratique, l'eau d'alimentation est presque toujours à une température inférieure à celle de l'ébullition. D'une autre part, la pression atmosphérique qui s'exerce à la surface de l'eau n'a pas généralement sa valeur normale, d'où la nécessité d'une nouvelle correction relative à la différence entre la température de l'ébullition sous la pression réelle et celle de l'ébullition sous la pression normale.

La quantité d'eau qui se vaporise est donc influencée à la fois par la température de l'eau d'alimentation et par la température du point d'ébullition : cette double influence est corrigée par la formule suivante, qui va être expliquée :

$$E \text{ (réduite)} = E \text{ (observée)} \times \left[1 + \frac{T_1 - T_0 + 0,3 (T_b - T_1)}{996 \text{ Fahr. ou } 537 \text{ cent.}} \right]$$

« E (observée) » signifie la quantité de vapeur qui s'est formée réellement, et qu'on a pu observer, lorsque la température de l'eau d'alimentation et celle du point d'ébullition étaient différentes de 212° F.

« E (réduite) » représente la valeur à laquelle serait réduite la quantité précédente, si ces deux températures avaient été celle de 212° F.

T₁ est la température de l'ébullition sous la pression normale, ou, d'après nos conventions, celle de 212° F; T₀ est la

température de l'eau d'alimentation; T_b , celle du point d'ébullition sous la pression réelle.

Si la température de l'ébullition n'a pas été observée, on peut la conclure de la pression atmosphérique, au moyen des tables construites pour cet objet.

L'exactitude exige encore qu'on s'applique soigneusement à prévenir un effet particulier qui se produit souvent dans les chaudières, c'est l'entraînement, sous forme d'écume ou de brouillard, d'une certaine quantité d'eau liquide, par l'action mécanique des bulles de vapeur. On neutralise cet effet au moyen d'une disposition qui ne laisse passer hors de la chaudière que de la vapeur sèche, mais qui se pratique difficilement sur une grande échelle. Quand on ne peut s'opposer ainsi à la sortie de l'eau liquide, on doit l'évaluer aussi bien que possible, et en tenir compte.

Après avoir défini l'unité de chaleur, je vais m'occuper d'abord du pouvoir de vaporisation *totale* ou *théorique* que peut fournir un combustible d'une nature donnée, c'est-à-dire de la quantité d'eau que peut vaporiser un poids donné du combustible de la nature supposée, dans l'hypothèse qu'il n'y ait aucune perte de chaleur; et ensuite du pouvoir *effectif* ou *utilisable* de vaporisation, avec l'emploi des foyers et des chaudières dont nous disposons.

Le rapport du pouvoir effectif ou pouvoir total de vaporisation est une fraction qu'on pourrait nommer *l'effet utile du foyer et de la chaudière*, mais que je nommerai, pour abrégé, *l'effet utile du foyer*. Nous aurons donc, en désignant par E et E' le pouvoir total et le pouvoir effectif,

$$\text{Effet utile du foyer} = \frac{E'}{E}$$

Nous remarquerons, à cette occasion, que le pouvoir total

de vaporisation dépend uniquement de la composition chimique du combustible, tandis que le pouvoir effectif dépend, en outre de cette composition, de la construction des appareils de chauffage, de leur tirage et de diverses autres circonstances.

Le pouvoir total de vaporisation des différentes sortes de combustibles a été déterminé par des expériences de laboratoire, dont les résultats ont été enregistrés, et aujourd'hui nous sommes riches en documents de cette nature. Les expériences consistaient à brûler une petite quantité de chaque espèce de combustible, en prenant les plus grands soins d'éviter les pertes de chaleur, et à mesurer exactement la quantité de chaleur qui se développait par cette combustion. Comme il n'était pas toujours possible d'éviter la sortie des produits gazeux dans un état plus ou moins chaud, on y suppléait en mesurant la quantité de ces gaz et leur température, et calculant en conséquence la chaleur qu'ils emportaient. C'est ainsi qu'ont procédé Dulong, Despretz et autres savants, qui ont doté l'industrie du fruit de leurs recherches ; nous devons beaucoup particulièrement aux travaux plus modernes de Favre et de Silbermann, dont les résultats ont été publiés dans les *Annales de Physique et de chimie*, 1852-1853, vol. 34, 36 et 37. Ces résultats méritent toute notre confiance, et ils semblent ne laisser plus rien à désirer pour ce qui concerne le pouvoir total ou théorique de vaporisation. Mais nos connaissances sur le pouvoir effectif sont encore très-bornées : si nous savons beaucoup à cet égard, il nous reste encore plus à savoir.

Je vais maintenant considérer en particulier le pouvoir total de vaporisation de certaines espèces de combustibles, d'après les valeurs données par les expériences que je viens de mentionner.

On peut distinguer deux grandes classes de combustibles, formées la première de corps simples, et la seconde de corps composés. Mais, en fait de corps simples, je ne citerai que le petit nombre de ceux qui ont, dans la pratique, une importance réelle. En voici le tableau :

Corps simples.	Oxygène par unité de poids.	Air par unité de poids.	Unités de vaporisation.
Gaz hydrogène	8	36	64,2
Carbone solide	$2 \frac{2}{3}$	12	15,0
Carbone solide, pour son premier degré d'oxy- dation].	$1 \frac{1}{3}$	6	4,5
Carbone gazeux, dans $2 \frac{1}{3}$ parties d'oxyde de carbone	$1 \frac{1}{3}$	6	10,5
Carbone pur et gazeux (conclu théoriquement)	$2 \frac{2}{3}$	12	21,7

} 15,0

La première de ces trois colonnes de chiffres indique le poids d'oxygène nécessaire pour brûler l'unité de poids du corps simple. Par exemple, 1 livre d'hydrogène exige 8 livres d'oxygène pour sa combustion complète. On peut remplacer l'oxygène pur par la quantité d'air qu'indique la seconde colonne. La troisième fait connaître le pouvoir total de vaporisation. Elle indique, par exemple, que la combustion de 1 livre d'hydrogène peut vaporiser 64,2 livres d'eau. C'est, de tous les corps connus, celui qui a le plus grand pouvoir de vaporisation. On voit de même que 1 livre de carbone exige, pour sa combustion, $2 \frac{2}{3}$ livres d'oxygène, ou 12 livres d'air, et qu'en brûlant elle dégage assez de chaleur pour vaporiser 15 livres d'eau.

Le carbone se présente sous diverses formes, ou dans divers

états d'agrégation, notamment sous la forme de charbon de bois, de coke, de plombagine, de diamant, et la chaleur dégagée par sa combustion n'est pas la même pour ces diverses formes, ainsi que cela résulte des expériences de Favre et de Silbermann. La chaleur de combustion est d'autant moindre que le carbone est plus dur et plus dense, et la raison en est évidemment qu'une certaine quantité de cette chaleur se transforme dans le travail nécessaire pour vaincre la cohésion des molécules. Ainsi, le diamant, par exemple, ne vaporise pas 15 fois son poids d'eau, parce que c'est l'état où le carbone a le plus de cohésion, et que les résultats ci-dessus exposés se rapportent au carbone sous la forme de coke ou de charbon de bois. Cette remarque a de l'importance pour la considération de quelques autres phénomènes dont je vais bientôt m'occuper.

Le nombre de la troisième colonne relatif au carbone solide suppose qu'il brûle en donnant de l'oxyde de carbone, c'est-à-dire en absorbant seulement la moitié de la quantité d'oxygène qu'il est capable d'absorber. On sait, en effet, que l'oxygène s'unit au carbone dans deux proportions différentes. Une partie de carbone, en poids, et une partie et un tiers d'oxygène forment de l'oxyde de carbone. L'oxyde de carbone lui-même est un combustible, et en brûlant il se combine avec autant d'oxygène qu'il en contient déjà, pour former de l'acide carbonique. Dans un fourneau qui ne reçoit pas assez d'air, le carbone ne se combine qu'avec la première proportion d'oxygène, et le résultat est de l'oxyde de carbone. Chaque livre de carbone s'empare de $1 \frac{1}{3}$ livre d'oxygène, qu'il trouve dans 6 livres d'air. Nous devons remarquer que, lorsque le carbone ne se combine qu'avec une seule proportion d'oxygène, son pouvoir de vaporisation ne se trouve pas seulement réduit de moitié, puisqu'il n'est que

6.

de 4,5, tandis que la combinaison avec les deux proportions a un pouvoir de vaporisation égal à 15 ; le premier n'est que les trois-dixièmes du second.

En d'autres termes, si nous brûlons l'oxyde de carbone qui s'est formé, et dont le poids est $2\frac{1}{3}$ livres, puisqu'il se compose de 1 livre de carbone et de $1\frac{1}{3}$ livre d'oxygène, nous développerons une quantité de chaleur, ou de pouvoir de vaporisation, représentée par $10\frac{1}{3}$, différence entre 4,5 et 15.

Cette remarque nous conduit à une conclusion importante. Dans chacun des deux degrés successifs de la combustion du carbone, le fait chimique est exactement le même, savoir la combinaison du carbone, ou de l'oxyde de carbone avec une même quantité d'oxygène. Mais les circonstances physiques ne sont pas les mêmes dans les deux cas : dans le premier cas, le carbone est à l'état solide, et dans le second il est à l'état gazeux. Lorsqu'il est à l'état solide, il y a, comme nous l'avons vu, une cause de destruction de chaleur qui n'existe pas lorsque le carbone a déjà pris l'état de gaz. Il suit de là que la différence entre $4\frac{1}{3}$ et $10\frac{1}{3}$, c'est-à-dire 6, est le nombre des unités de vaporisation absorbées par la transformation du carbone de l'état solide à l'état gazeux : en d'autres termes, *la chaleur latente du carbone est six fois celle de l'eau*. Par suite, le pouvoir de vaporisation du carbone pur gazeux est 21, puisqu'il doit surpasser de 6 unités le nombre 15 que donne l'expérience.

Le point d'interrogation qui suit le nombre 21, dans la table, indique que cette conclusion est purement théorique, et qu'elle n'a pas encore été confirmée expérimentalement ; mais, si elle n'est pas démontrée d'une manière absolue, elle est du moins extrêmement probable.

Si donc on trouvait dans la nature le carbone simple à l'état de gaz, ou si les chimistes parvenaient à l'obtenir, on dé-

velopperait, en le brûlant, une quantité de chaleur égale à 21 unités de vaporisation.

Je passe actuellement à l'examen des combustibles composés.

Il fut un temps où l'on se croyait autorisé par les expériences à poser, en principe, que le pouvoir de vaporisation d'un corps composé est la somme des pouvoirs de vaporisation des corps simples qu'il contient. Aujourd'hui, il est reconnu que ce principe n'est pas exact, et qu'on doit retrancher de cette somme la quantité de chaleur qui peut être nécessaire pour opérer la séparation des éléments les uns des autres. Dans certains cas, cette séparation n'entraîne pas une dépense sensible de chaleur, mais en général il est évident qu'une quantité de chaleur plus ou moins grande doit s'employer à vaincre les attractions mutuelles des éléments dont se compose le combustible. En conséquence, quand nous aurons calculé, avec les données des tables, les pouvoirs de vaporisation des corps simples combinés entre eux dans le combustible proposé, nous ne devons pas nous borner à en faire la somme, mais nous devons en défalquer la quantité de chaleur qui a pu être employée à surmonter les affinités mutuelles des éléments avant qu'ils se combinassent avec l'oxygène.

Cela posé, voici les résultats intéressants d'expériences scientifiques sur les combustibles composés.

Les seuls composés qui aient pour nous une importance réelle sont ceux qui sont formés d'hydrogène et de carbone. D'après les expériences de Favre et Silbermann, le gaz des marais, composé de deux équivalents de carbone et de quatre d'hydrogène, ou en poids, de trois parties de carbone et de une d'hydrogène, donne par sa combustion la quantité de chaleur indiquée par le tableau ci-dessous :

Éléments.	Équivalents.	Parties en poids.	Oxygène.	Air.	Pouvoir d'évaporation.	
C	2	$\frac{3}{4}$	2	9	11,25	} calculée comme si le carbone était solide.
H	4	$\frac{1}{4}$	2	9	16,05	
<hr/>		<hr/>	<hr/>	<hr/>	<hr/>	
C ² H ⁴		1	4	18	27,3	somme
Pouvoir de vaporisation donné par l'expérience					24,3	
					<hr/>	
Différence					3,0	

On voit que le carbone entre pour les trois quarts, et l'hydrogène pour un quart dans la composition du gaz des marais. Pour calculer séparément les pouvoirs de vaporisation, nous prenons les trois quarts de 18, ou 11,25, qui représenteront la quantité de chaleur fournie par le carbone, supposé solide, et le quart de 64,2, ou 16,05 qui sera la quantité de chaleur provenant de l'hydrogène, en tout 27,3. Mais l'expérience donne 24,3 ; d'où il suit que trois unités de chaleur ont disparu, indépendamment de la quantité de chaleur qui disparaîtrait dans la vaporisation de trois quarts d'une unité de poids en carbone, savoir $6 \times \frac{3}{4} = 4 \frac{1}{2}$. On ne peut l'expliquer qu'en admettant que la quantité de chaleur employée à vaincre l'affinité qui existe entre le carbone et l'hydrogène est égale à $4 \frac{1}{2} + 3$, ou $7 \frac{1}{2}$ unités de vaporisation :

Le gaz oléifiant, un des principaux produits gazeux de la houille, donne pareillement,

Éléments.	Équivalents.	Parties en poids.	Oxygène.	Air.	Pouvoir d'évaporation.	
C	4	$\frac{6}{7}$	2,29	10,30	12,9	} calculée comme si le carbone était solide.
H	4	$\frac{1}{7}$	1,14	5,13	9,2	
<hr/>		<hr/>	<hr/>	<hr/>	<hr/>	
C ⁴ H ⁴		1	3,43	15,43	22,1	



Ici, en calculant le pouvoir de vaporisation comme la somme des valeurs correspondant aux corps simples composants, nous trouvons 22,1 ; et c'est là aussi exactement ce que donne l'expérience. Mais ce fait même prouve la disparition d'une certaine quantité de chaleur : en effet, le carbone est à l'état gazeux dans le gaz de houille ; et si nous n'obtenons pas plus de chaleur du carbone à cet état gazeux que du carbone supposé solide, il doit disparaître, dans la séparation du carbone de l'hydrogène, précisément autant de chaleur qu'il en faut pour vaporiser la même quantité de carbone.

C'est là un fait important, qui simplifie considérablement le calcul du pouvoir de vaporisation de divers hydrocarbures ; car le gaz oléfiant n'est pas le seul dans lequel on l'ait remarqué. Les expériences faites sur les composés de carbone et d'hydrogène donnent lieu de conclure qu'en général, la dépense de chaleur nécessaire pour séparer ces deux éléments est, au moins à très-peu près, égale à la quantité de chaleur qu'absorbe le carbone solide pour passer à l'état de gaz. Il en résulte que, si l'on excepte le gaz des marais, on obtient le pouvoir de vaporisation des composés de cette classe, avec une approximation très-suffisante pour la pratique, en prenant respectivement 15 et 64 pour les pouvoirs de vaporisation de chaque unité de carbone et d'hydrogène, et faisant la somme des résultats. Cette règle, qui a été vérifiée sur un grand nombre de variétés d'hydrocarbures, ne comporte pas, sans doute, une précision mathématique, mais un degré d'approximation qui convient à la généralité des applications usuelles.

Nous allons maintenant supposer la présence de l'oxygène dans le combustible, et en examiner les effets. Les travaux du docteur Joule, auquel la science doit immensément dans cette matière, ont établi deux faits généraux, qui consistent

en ce que : l'union chimique de deux éléments de matière produit le dégagement d'une certaine quantité de chaleur, et la séparation chimique des mêmes éléments détermine exactement la disparition de la même quantité de chaleur. Le docteur Joule a conclu ces faits d'un si grand nombre d'expériences qu'il a pu les présenter comme une loi générale de la nature. Mais cette loi est elle-même comprise, comme un simple cas particulier, dans un grand principe, qui s'applique non-seulement aux combinaisons, aux décompositions chimiques, et aux divers phénomènes en relation avec les transformations de la chaleur, mais à la production de toutes les forces du monde matériel, et qu'on peut énoncer en ces termes : Quelle que soit la quantité de force de nature quelconque que produit un phénomène, pour produire le phénomène inverse, il faut dépenser exactement la même quantité de force.

Nous savons déjà que la combinaison de 8 kilogrammes d'oxygène avec 1 kilogramme d'hydrogène, produit une quantité de chaleur capable de vaporiser 64 kilogrammes^s d'eau. Réciproquement, si nous pouvons opérer la décomposition de cette eau, soit par la pile, soit par l'affinité supérieure [du carbone pour l'hydrogène, ou par tout autre moyen, nous verrons disparaître précisément cette même quantité de chaleur, qui d'ailleurs ne disparaît que parce qu'elle s'emploie tout entière à vaincre l'attraction mutuelle de l'oxygène et de l'hydrogène. De là nous concluons la règle suivante pour les cas où le combustible contient de l'oxygène : — Calculez la quantité d'hydrogène nécessaire pour former de l'eau avec l'oxygène du combustible (ce qui se réduit à prendre le huitième du poids de l'oxygène); cette quantité d'hydrogène, pouvant être considérée déjà comme combinée avec l'oxygène, ne contribuera pas à la production

de la chaleur; mais le reste de l'hydrogène et le carbone donneront des quantités de chaleur que nous savons calculer. Si donc on représente par E la quantité totale de chaleur développée par la combustion, on a la formule

$$E = 15 C + 64 \left(H - \frac{1}{8} O \right),$$

ou
$$E = 15 C + 64 H - 8 O.$$

Nous n'avons supposé dans le combustible que du carbone, de l'oxygène et de l'hydrogène. Ca sont là, en effet, les principaux éléments des combustibles ordinaires, et ce serait même leur composition complète, s'ils ne contenaient en outre quelques ingrédients non combustibles et qui forment les résidus de la combustion. Ces dernières substances ne remplissant ici aucun rôle chimique, nous pouvons en faire abstraction.

La formule suivante donne la quantité d'air qu'on doit fournir pour alimenter d'oxygène la combustion d'un poids donné de combustible.

$$A = 12 C + 36 H - 4 \frac{1}{2} O.$$

Cette quantité toutefois serait insuffisante dans la pratique. Il faut généralement fournir un surplus d'air pour entraîner les « gaz brûlés », suivant l'expression usitée, et pour assurer sans cesse le contact du combustible avec de nouvelles quantités d'oxygène. Dans les foyers où il n'y a d'autre tirage que celui qui se fait naturellement par la cheminée, la quantité d'air consommée est double de celle qu'indique la formule, ou à peu près. Mais on la réduit notablement lorsqu'on produit un tirage par l'emploi de machines soufflantes, ou de jets de vapeur, ou autres moyens artificiels, qui ont pour effet de mélanger l'air avec les gaz combustibles; il pourra même

avoir des cas où la consommation de l'air n'excède pas sa valeur théorique. En définitive, l'air consommé varie de une à deux fois la quantité nécessaire théoriquement pour l'oxydation du combustible.

Voici une table des pouvoirs de vaporisation de quelques combustibles, calculés d'après les compositions chimiques :

	Vaporisation due à						
	C	H	O	A	E	C	H — $\frac{O}{8}$
Charb. de bois	0,93	0,00	0,00	11,50	14,0	14,00	0,00
Coke	0,88	0,00	0,00	10,60	13,2	13,20	0,00
C ¹⁸ H ²⁰	0,84	0,16	0,00	15,75	22,7	12,70	10,00
C ²⁶ H ²⁸	0,85	0,15	0,00	15,65	22,5	12,66	9,84
Houille	0,87	0,05	0,04	12,10	15,9	13,05	2,85
id.....	0,85	0,05	0,06	11,70	15,5	12,75	2,75
Id.....	0,75	0,05	0,05	10,60	14,1	11,25	2,85
Tourbe sèche.	0,56	0,06	0,31	7,70	10,0	8,50	1,50
Bois sec.....	0,50	0,05	0,40	6,00	7,5	7,50	0,00

Le charbon de bois et le coke sont supposés de qualité moyenne. Les composés auxquels se rapportent la troisième et la quatrième ligne rentrent dans la nombreuse famille des hydrocarbures, et représentent spécialement des huiles minérales. La première, la seconde et la troisième colonne indiquent, pour 1 kilogramme de combustible, les proportions de carbone, d'hydrogène et d'oxygène; elles montrent que, dans les huiles minérales, ces proportions varient de 84 à 85 pour le carbone, et de 16 à 15 pour l'hydrogène. La quatrième colonne fait connaître la quantité d'air A qu'exige la combustion de 1 kilogramme de combustible; et la cinquième, son pouvoir E de vaporisation, qui varie dans

les huiles minérales de 22,7 à 22,5, et qu'on peut supposer de $22 \frac{1}{2}$. Les deux colonnes additionnelles indiquent quelles sont les parties du pouvoir de vaporisation qui sont dues respectivement au carbone C et à l'hydrogène H. On voit que pour les huiles minérales, sur les $22 \frac{1}{2}$ unités de vaporisation, $12 \frac{1}{2}$ sont dues au carbone, et 10 à l'hydrogène. Les cinquième, sixième et septième lignes horizontales sont relatives à trois spécimens de houille ; la composition de ces combustibles diffère de celle des précédents en ce qu'ils contiennent de petites proportions d'oxygène, qui diminuent un peu le pouvoir de vaporisation. Il en est de même de la tourbe et du bois, auxquels se rapportent les dernières lignes.

Je dois faire observer que les spécimens de combustibles dont nous venons de voir la composition étaient, pour la plupart, d'une qualité supérieure à la moyenne, et que dans ceux de qualité inférieure, le pouvoir calorifique se réduit quelquefois aux deux tiers des valeurs indiquées par cette table. Les différences sont particulièrement considérables pour la houille, et s'expliquent par les proportions variables des résidus ou des cendres. L'observation, toutefois, ne s'applique pas aux huiles minérales, dont la composition ne comprend jamais de matière terreuse, et qui peuvent être considérées comme formées en totalité d'éléments combustibles, de proportions peu variables.

J'ai cru devoir exposer avec détail les principes qui servent de base à l'évaluation des pouvoirs calorifiques des combustibles, parce qu'il est indispensable de les bien comprendre pour leurs importantes applications pratiques. Ils nous montrent, relativement à la production de la chaleur dans nos fourneaux, une limite d'effet utile dont on peut se rapprocher plus ou moins par le perfectionnement des appareils, mais qu'il est réellement impossible d'atteindre. Ils nous per-

mettent de comparer les résultats obtenus avec ceux qu'indique la théorie, et nous mettent ainsi à même de juger de l'utilité de nouvelles modifications dans les appareils. En nous fournissant des évaluations anticipées des résultats qui ne soient ni trop au-dessus, ni trop au-dessous de la vérité, ils nous mettent en garde contre deux écueils qui sont également à craindre, et peut-être également fréquents dans la pratique.

Portons maintenant notre examen sur les diverses circonstances qui produisent des pertes de chaleur.

Une première cause de perte de chaleur consiste dans l'imperfection de la combustion, qui résulte de ce que les éléments combustibles ne se combinent pas tous avec la quantité voulue d'oxygène. Cet effet provient lui-même, ou d'une insuffisance dans la quantité d'air que reçoit le fourneau, ou de ce que l'air n'est pas assez mélangé avec le combustible. Dans le cas d'un combustible gazeux, un autre inconvénient peut résulter du contact du gaz avec un corps froid, qui abaisse tout à coup la température, et qui éteint la flamme avant que la combustion du gaz se soit effectuée complètement. Relativement à l'insuffisance de l'air, le remède est évident, et se réduit à élargir ou multiplier les ouvertures du foyer. Mais il ne suffit pas d'introduire l'air en quantité convenable, il faut que l'air se mélange avec le combustible. J'ai déjà signalé, sous ce rapport, l'insuffisance du tirage naturel par les cheminées, qu'on pourrait appeler un *tirage tranquille*. Il manque à cette espèce de tirage une certaine agitation de l'air, qui le porte à effleurer les divers points de la surface du combustible solide, et le mêle avec les combustibles gazeux. On produit ces effets par l'action d'une machine soufflante, ou d'un ventilateur, ou par des jets de vapeur. Bien que le combustible soit introduit à l'état solide, il s'en brûle une

grande partie à l'état de gaz, parce qu'il subit d'abord une demi-combustion qui transforme le carbone en oxyde, et l'oxyde de carbone est un combustible gazeux, dont la combustion donne de l'acide carbonique. Quant aux combustibles liquides, on peut favoriser et activer leur combustion en les agitant par un courant d'air, ou les faisant tomber sous la forme d'une pluie, et les convertissant en vapeur qui se mélange avec l'air. Quelquefois on fait arriver sur le liquide un jet de vapeur d'eau surchauffée, qui le volatilise et mélange sa vapeur avec l'air.

Quant à l'extinction de la flamme par les refroidissements subits, c'est un effet qui se produit souvent dans les foyers des machines à vapeur. Lorsque la flamme vient toucher la chaudière, dont la température est relativement très-basse, la combustion est interrompue, et l'hydrocarbure gazeux, au lieu de brûler, se décompose. Le carbone et l'hydrogène se séparent, — le carbone sous la forme d'un poussier noir, l'hydrogène à l'état de gaz, et ce gaz échappe en grande partie à la combustion.

Je pourrais me proposer ici de calculer les pertes de combustible produites par une aération incomplète ou défectueuse, si je n'avais à craindre d'être entraîné dans de trop longs détails. Je rappellerai du moins un fait qui prouve, à lui seul, combien peut être préjudiciable le défaut de combustion complète : nous avons vu que la demi-combustion du carbone ne produit que $4 \frac{1}{3}$ unités de vaporisation, tandis que sa combustion complète en produit 15. Le premier nombre n'étant que les trois dixièmes du second, la perte, dans le premier cas, est de sept dixièmes.

Lorsque le combustible est de la nature des houilles bitumineuses, composées de carbone solide et d'hydrocarbures qui se volatilisent, il peut se faire que l'hydrogène sorte des

appareils imparfaitement brûlé, soit seul, soit accompagné de molécules de carbone non brûlé qu'il a entraînées. En consultant notre table, nous pourrions, dans chaque cas, apprécier la perte de chaleur : nous y verrons que si l'hydrogène échappe seul à la combustion, la perte est égale à $2\frac{2}{3}$ unités de vaporisation ; dans quelques espèces de houille, elle peut s'élever jusqu'à 3 ; et si l'hydrogène entraîne du carbone, la perte peut être plus que doublée.

Pour obtenir une parfaite combustion du carbone solide de la houille, un des moyens qu'on emploie consiste à étendre le combustible par couches minces sur une large grille, et à n'en introduire à la fois que de petites quantités, de manière que la grille en reçoive, par exemple, un demi-kilogramme environ par décimètre carré. J'ai vu quelquefois qu'on se trouvait bien d'en consommer tout au plus la moitié de cette quantité. L'avantage qu'on se procure ainsi est de faciliter l'accès de l'air dans la grille et son contact avec les fragments de combustible. Il existe un autre procédé, d'après lequel on recouvre la grille d'une épaisse couche de houille, qui subit d'abord une combustion incomplète ; il se dégage de l'oxyde de carbone et des gaz hydrogènes carbonés, en même temps que la houille se réduit à l'état de coke. On fait passer ensuite au-dessus de la grille un courant d'air, qui brûle les gaz combustibles. Un troisième procédé, celui de « la plaque morte », consiste à entasser de la houille sur une plaque de fonte, dans l'intérieur et près de l'entrée du foyer. Cette houille est exposée à une chaleur suffisante pour la distiller ; les gaz qui s'en dégagent passent au-dessus d'une couche de coke chauffé au rouge sur la grille du foyer, et ils y sont brûlés. Lorsque toute la partie volatile de la houille s'est ainsi distillée et brûlée, le coke qui reste sur la plaque est poussé sur la grille, où il brûle à son tour.

On a inventé beaucoup d'autres dispositions pour rendre aussi parfaite que possible la combustion des diverses sortes de houille, mais je ne puis les décrire ici dans tous leurs détails : je citerai, par exemple, l'usage de foyers complètement séparés de la chaudière, mais entourés d'un double mur de briques qui concentre la chaleur; et une autre disposition, consistant à extraire d'abord de la houille les gaz qu'elle peut fournir par distillation, et à les employer ensuite comme combustibles. Enfin, on a imaginé des foyers doubles, des soupapes à air de divers systèmes, et une infinité d'autres combinaisons qui tendent au même but.

L'imperfection de la combustion n'est pas la seule sorte d'inconvénients à considérer : on perd aussi plus ou moins de chaleur par conduction et par rayonnement.

M. Pécelet a constaté que la moitié environ de la chaleur dégagée par la combustion de la houille rayonne de la surface de ce combustible lorsqu'il est devenu incandescent, tandis que l'autre moitié de la chaleur est emportée par les gaz brûlés. Nous devons nous appliquer à conserver dans l'intérieur du foyer toute cette chaleur rayonnée. S'il se trouve des ouvertures dans les portes du foyer pour l'introduction de l'air, nous devons employer des portes doubles dans chacune desquelles les ouvertures ne soient pas à la même hauteur ou dans la même position, afin d'intercepter les rayons qui tendent à sortir. Il est peu nécessaire de rappeler, à cet égard, la grande utilité de massifs de maçonnerie autour du foyer.

J'arrive maintenant à l'une des causes les plus importantes de pertes de chaleur, je veux parler des pertes qui ont lieu par les cheminées. De pareilles pertes semblent inévitables, car les gaz qui sortent par les cheminées sont nécessairement à une température plus élevée que celle de l'air

extérieur. Cette chaleur, sans doute, peut être utilisée pour divers usages que nous n'avons pas à considérer. Il faut, pour le tirage, que les gaz qui sortent par la cheminée soient spécifiquement plus légers que l'air extérieur, mais la quantité de chaleur qui se développe est indépendante de cette considération. la perte de chaleur par la cheminée dépend de la chaleur spécifique des gaz brûlés, qui est environ un quart de celle de l'air. Il s'ensuit que pour chaque kilogramme d'un gaz qui s'échappe et pour chaque degré de sa température, nous avons une perte d'un quart d'unité ordinaire de chaleur. Cette unité, dans le système des mesures françaises, est $\frac{1}{837}$ d'unité de vaporisation, ou, en nombre rond, $\frac{1}{800}$; la perte par kilogramme et par unité de température centigrade sera donc $\frac{1}{8000}$ d'unité de vaporisation. En conséquence, si nous désignons par $1 + A'$ le poids du gaz brûlé pour chaque kilogramme de combustible, et par T_c l'excès de la température de ce gaz sur celle de l'air extérieur, la perte de chaleur par la cheminée sera donnée, en unités de vaporisation, par la formule :

$$\text{Perte de chaleur} = \frac{1 + A'}{2\,000} T_c \text{ centigr.}$$

Le tableau ci-dessous en représente des applications numériques :

$1 + A' =$	13 ^k	19 ^k	25 ^k
$T_c =$	600°	600°	600°
Pertes en unité de vapeur =	3,9	5,7	7,2.

Le nombre 13^k de la ligne supérieure représenterait exactement la quantité de gaz brûlée, s'il ne passait dans le foyer de la cheminée que la quantité d'air théoriquement nécessaire pour la combustion, en supposant 1 kilogramme de

combustible ; mais il y a généralement excès d'air sur cette quantité théorique, de sorte que, dans le cas de la houille bitumineuse, la valeur de $1 + A'$ varie de 13^k à 25^k , et que la moyenne est 19^k .

S'il s'agissait d'un hydrocarbure liquide, on pourrait adopter 15,3 pour la quantité d'air théorique qu'exige la combustion. En ajoutant 1 pour le poids du combustible, on aurait 16,3 pour la valeur minimum des gaz brûlés, et la formule s'appliquerait à ce nombre, comme précédemment au nombre 13. D'ailleurs, dans un appareil bien construit pour ce genre de combustible, on peut arriver à ne pas dépasser cette limite.

Pour réduire la perte autant que possible, on doit évidemment éviter de laisser sortir les gaz à une température plus élevée que cela n'est nécessaire. Lorsque la cheminée produit seule le tirage, on démontre que l'effet le plus utile est celui qui s'obtient quand les gaz sortent à la température de 315° centigrades.

Il y a encore une cause de perte de chaleur qui peut être considérable, et qu'il importe d'autant plus de signaler qu'elle n'apparaît pas d'abord avec la même évidence que les précédentes, c'est l'introduction dans le foyer d'une quantité d'air supérieure à celle qui est suffisante pour la combustion, dans les conditions des appareils. Tout l'air que l'on introduit au-delà de ce qui sert réellement à la combustion, loin d'être utile, est éminemment nuisible, parce que cet air, en traversant le foyer, s'y chauffe et emporte une partie de la chaleur. S'il n'y a de tirage que par la cheminée, au lieu de 12 kilogrammes d'air indiqués par la combustion de 1 kilogramme de houille, l'expérience prouve qu'il en faut 24; il en faut fournir seulement 18 quand on fait usage d'une machine soufflante, et moins encore lorsque le combustible est une

huile minérale. Dans ce dernier cas, on doit éviter avec soin d'excéder sensiblement ces limites.

Quand le tirage est produit par des moyens artificiels, notamment par un jet de vapeur, il n'est plus absolument besoin que l'air soit raréfié dans la cheminée, bien que cette raréfaction puisse encore être utile. Dans ce cas, il est avantageux d'employer une surface de chauffe qui absorbe toute la chaleur de la combustion, ou n'en laisse qu'une quantité insignifiante aux gaz qui s'échappent.

Il est intéressant de connaître l'influence que peut avoir l'étendue de la surface de chauffe sur l'économie du combustible; je dirai donc quelques mots des résultats obtenus dans les expériences qui avaient pour objet cette question spéciale. C'est à travers la surface de chauffe que la chaleur passe de la flamme dans l'eau de la chaudière. L'étendue de cette surface influe essentiellement sur la proportion de la chaleur qui est utilisée. On n'a pas encore fondé à cet égard une théorie précise, mais la formule suivante donne empiriquement l'approximation qui peut servir à beaucoup de cas de la pratique.

Soient S la surface de chauffe, en pieds carrés, F le nombre de livres-poids de combustible brûlé par heure, a et b des coefficients conclus de l'expérience; on a :

$$\frac{E'}{E} = \frac{bS}{S + aF}.$$

Valeurs de a . . .	0,50	0,30	etc.
Valeurs de b . . .	1,0	0,93	0,90 etc.

Cette formule est basée sur ce principe, — que les parties de la surface les plus rapprochées de la flamme sont celles qui reçoivent le plus de chaleur. Les valeurs de a et de b , déter-

minées d'après un grand nombre d'expériences, varient suivant certaines conditions. La valeur de a est égale à 0,5 quand il n'y a qu'un tirage de cheminée, et elle est égale à 0,3 quand on fait usage d'une machine soufflante ou d'un jet de vapeur. Il paraîtrait que le coefficient a est sensiblement proportionnel au carré du rapport du poids total des gaz brûlés au poids du combustible; de sorte que si l'on double la quantité de gaz brûlés par livre de combustible, on quadruple le coefficient a . Si l'on réduit de moitié la quantité de ces gaz, on réduit au quart le coefficient a . Quant à la valeur de b , elle est très-voisine de l'unité dans les cas où l'on donne au mouvement de l'eau dans la chaudière sa direction la plus avantageuse, relativement au mouvement des produits de la combustion, c'est-à-dire une direction inverse, — ce qui consiste à faire arriver l'eau d'alimentation d'abord dans la partie la moins chaude de la chaudière, de sorte qu'elle se mette graduellement en contact avec des parties de plus en plus chaudes de la surface de chauffe. Cette dernière condition se trouve parfaitement remplie dans la chaudière inventée par lord Dundonald. Si on la néglige, on est exposé à perdre de 8 à 10 pour cent d'effet utile. Mais la diminution de l'effet utile est due principalement à la perte de chaleur par la cheminée, et c'est de cette perte que dépend le coefficient a .

Voici un exemple numérique. Soit

$$\frac{S}{F} = 1, \quad a = 0,5, \quad b = 0,9 \quad \text{d'où} \quad \frac{E'}{E} = 0,6.$$

Ces données supposent que la surface de chauffe contient autant de pieds carrés qu'il y a de livres de combustible brûlé dans chaque heure; de sorte que le quotient du premier nombre par le second est égal à l'unité; que l'on a un tirage de cheminée de la valeur la plus convenable, de manière que a

soit égal à 0,5 ; que d'ailleurs on ne se préoccupe pas des conditions de l'introduction de l'eau dans la chaudière, ni de sa température lorsqu'elle y arrive, d'où il résulte que b égale 0,9. La formule donne en conséquence 0,6 pour le pouvoir effectif de vaporisation. Le cas de cet exemple est commun dans la pratique, et lorsqu'il se réalise, on le considère comme un bon résultat. Si nous avons un spécimen de houille dont le pouvoir théorique de vaporisation soit 15, nous obtiendrons dans les mêmes conditions les 6 dixièmes de 15 ou 9 pour la chaleur utilisée.

Je noterai à cette occasion que l'effet utile varie considérablement dans les divers appareils de combustion. Il y a des cas où la chaleur utilisée ne forme que les 0,45 ou les 0,50 de la chaleur théorique, et ils ne sont pas jugés très-mauvais : le rapport s'élève à 0,55 ou 0,60 dans les appareils en usage à bord des navires ; il atteint quelquefois, mais rarement, 0,80 ou 0,90.

Je termine en faisant quelques remarques sur les avantages qu'on trouverait à remplacer la houille par une huile minérale, avantages qu'il nous est facile de prévoir. La houille est un combustible très-complexe. Pour en faire le meilleur emploi, au point de vue de l'économie, il faut satisfaire à des conditions dont quelques-unes semblent incompatibles. Nous avons à brûler en même temps le carbone solide et le gaz qui s'en est dégagé. Nous pouvons parfaitement brûler l'un des deux sans brûler l'autre. Il est extrêmement difficile de régler l'introduction de l'air si bien qu'on ne pêche ni par excès ni par défaut. D'une part, pour peu que la construction du foyer soit défectueuse, ou que le chauffage soit mal dirigé, il peut sortir une grande quantité d'hydrogène non brûlé, entraînant avec lui du carbone pareillement non brûlé. D'une autre part, le carbone solide peut n'être brûlé qu'à moitié, et sortir

à l'état d'oxyde de carbone. Les dispositions et procédés qui ont été conçus pour obvier à ces inconvénients ne sont pas d'une application très-simple, ni très-facile dans la pratique; et surtout le résultat dépend trop de l'habileté du chauffeur. On peut dire que sur presque tous les points le succès dépend de la manière dont le feu est gouverné. Les foyers de la construction la plus judicieuse, les meilleures chaudières qui aient été inventées, sous la direction d'un chauffeur négligent, peuvent donner les plus détestables résultats. Mais il en sera tout autrement si la houille est remplacée par une huile minérale. Le problème se réduit alors à la construction d'un appareil et à l'établissement de dispositions qui assurent à l'huile introduite dans le foyer son mélange intime avec l'air, le combustible pouvant d'ailleurs être à l'état de vapeur, ou arriver sous la forme d'une pluie fine, ou brûler avec l'emploi d'une mèche, comme dans les lampes, ou de toute autre matière poreuse. Il semble qu'on atteigne ce but le mieux possible au moyen d'un jet de vapeur d'eau. Dans ce cas, pourvu que l'appareil ait été bien construit pour sa destination, une fois que le fonctionnement aura commencé, il se continuera presque de lui-même, et n'exigera que la surveillance la plus ordinaire.

Dans l'emploi des huiles minérales, il est certainement possible, d'une part, d'obtenir une combustion complète, et, d'autre part, de réduire considérablement la perte de chaleur par la sortie des gaz brûlés. Un pouvoir effectif de vaporisation égal à 90 pour cent du pouvoir total théorique n'aurait rien d'extraordinaire. A ce compte, pour ceux de ces composés dont le pouvoir total est $22 \frac{1}{2}$, on obtiendrait un pouvoir effectif représenté par 20, et ce résultat serait très-beau, comparé avec ceux que donnent les combustibles usuels. Du

reste, je crois qu'on a déjà obtenu 19 ou 20 dans des expériences qui continuent encore aujourd'hui.

J'ajoute deux mots sur les jets de vapeur et leur mode d'action dans les cas que nous avons considérés. Cette action est d'abord toute mécanique; l'impulsion qu'en reçoivent les molécules des combustibles gazeux a pour effet de les mettre en contact avec les molécules d'oxygène de l'air, et de favoriser ainsi leur combustion. Mais il peut y avoir ensuite une action chimique dont le résultat serait d'éviter les dépôts de charbon non brûlé, et voici en quoi elle consisterait. Tous les hydrocarbures, portés à une température élevée, quand ils ne subissent pas une combustion vive et rapide, ont une tendance à déposer du carbone. C'est ainsi que la flamme d'une lampe est fumeuse lorsqu'on ne lui fournit pas en abondance l'oxygène dont elle a besoin. Or, il n'est pas impossible que l'oxygène de la vapeur se combine avec le carbone de l'hydrocarbure, et que l'hydrogène des deux parts devienne libre. De là résulterait un mélange d'oxyde de carbone et d'hydrogène qui ne pourrait manquer de brûler complètement, et l'on s'expliquerait de cette manière l'absence de dépôt charbonneux.

VI

RECHERCHES DE M. HENRY SAINTE-CLAIRE-DEVILLE.

1° Sur les propriétés physiques et le pouvoir calorique des pétroles et huiles minérales. (Résumé.)

Des appareils calorimétriques, dont la pièce principale est un générateur tubulaire de six chevaux, ont été établis à l'Ecole normale et servent en ce moment à la détermination des quantités de chaleur produites par la combustion des huiles minérales. Ces appareils, chauffés par le procédé de M. Paul Audouin, sont disposés de telle sorte qu'il peuvent donner en même temps le nombre de calories qui représente le pouvoir calorique absolu des huiles minérales et le nombre réalisable en pratique de kilogrammes d'eau vaporisés par un kilogramme de ces matières.

Pour dépouiller dans les combustions, à 2 pour 100 près, l'air des foyers de tout l'oxygène qu'il contient, et qui se

transforme en eau et en acide carbonique, on a introduit l'air soumis à une pression constante et animé d'une vitesse invariable. Une petite machine soufflante, réglée par un appareil électromagnétique et le système de ventilation de M. Piarron de Mondésir, a permis de réaliser ces conditions. La cheminée de l'appareil calorimétrique est remplacée par un réfrigérant à grande surface, qui permet de ramener la température des gaz de la combustion à la température ambiante, et rend les mesures indépendantes de la quantité d'air employée à la combustion. Il suffit alors, pour déterminer le nombre de calories, d'employer un appareil très-simple et encore inédit, inventé par M. Paul de Mondésir, ingénieur en chef des manufactures de l'Etat, et qu'on pourrait appeler une caisse calorimétrique.

Les huiles minérales, combustibles liquides, volatils et homogènes, sont susceptibles de brûler sans résidu. Il en résulte qu'on peut les introduire dans un foyer convenablement disposé, au moyen d'une pompe ou tout autre appareil réglé automatiquement à telle pression qu'on veut, avec la quantité d'air strictement nécessaire à la combustion, et marcher ainsi, avec un foyer constamment fermé, sans l'intervention d'un chauffeur.

Une combinaison heureuse des belles méthodes expérimentales de MM. Favre et Silbermann avec les principes de la caisse calorimétrique de M. Paul de Mondésir permettra de déterminer rapidement, dans de petits appareils et au moyen de l'oxygène, le pouvoir calorifique des huiles minérales par un procédé qui permettra d'écarter toute hypothèse sur la constitution des hydrogènes carbonés.

M. Sainte-Claire-Deville a déterminé trois données principales, dont voici la portée.

1° *Le degré de volatilité* : en soumettant l'huile minérale à

la distillation dans un alambic en cuivre muni d'un serpentín et d'un thermomètre sur lequel on lit à chaque instant la température de la vapeur, on mesure la quantité de matière passée avant 140 degrés; cette quantité donne à la fois la mesure du danger que l'huile peut faire courir et la perte qu'il faut lui faire subir pour écarter dans son emploi cette chance d'accident. 2° Le *coefficient de dilatation* si considérable donnera aux expéditeurs ou aux ingénieurs la mesure de l'espace minimum qu'il est nécessaire de laisser au-dessus des caisses destinées au transport de ces matières, pour éviter toute chance d'explosion correspondant à une augmentation prévue de température. 3° La *composition de l'huile brute et distillée* fournira aux ingénieurs le moyen de calculer les pouvoirs calorifiques par la méthode de M. Rankine, et aux chimistes le moyen de reconnaître le genre de composé auquel ces huiles doivent être rapportées.

M. H. Deville a été très-efficacement aidé par trois de ses élèves les plus expérimentés, MM. Ditte, Pougnet et Prudhon, qui ont bien voulu compléter et contrôler ses nombreuses analyses et déterminations de toute sorte, il leur en témoigne toute sa gratitude.

1° HUILE LOURDE DE LA VIRGINIE OCCIDENTALE (White oak).
A 35 mètres environ de profondeur, à la base du terrain houiller. Donnée par M. Foucou.

Perte par la chaleur à : 100° 1,0 pour cent; 140° 1,3; 180° 12,0.

Brute. Composition : C 83,5; H 13,3; O 3,2.

Densité à : zéro 0,873; 50°, 0,853. Coefficient de dilatation, 0,00072.

Distillée. Composition : C 85,3; H 13,9; O 0,8.

Densité : à 13° 0,819; du résidu de la distillation (13°,3) 0,864.

2° HUILE LÉGÈRE DE LA VIRGINIE OCCIDENTALE (Burning springs). A 220 mètres de profondeur, grès supérieurs du terrain dévonien. Donnée par M. Foucou; employée à la fabrique des huiles d'éclairage.

Perte par la chaleur à : 100° 1,3; 120° 4,3; 140° 11,0; 150° 17,7; 180° 25,2; 200° 28,5.

Brute. Composition : C 84,3; H 14,1; O 1,6.

Densité à : zéro 0,8412; 50°,1 808. Dilatation, 0,000839.

Distillée. Composition : C 84,0; H 14,4; O 1,6.

Densité à : 14°,2 0,762; du résidu de la distillation (14°,8) 0,860.

3° HUILE LÉGÈRE DE PENNSYLVANIE (Oil creek). Troisième assise du grès du terrain dévonien, à 200 mètres de profondeur. Donnée par M. Foucou; la plus employée dans les fabriques d'éclairage.

Perte par la chaleur à : 100° 4,3; 120° 10,7; 140° 16,0; 160° 23,7; 180° 28,7; 200° 31,0.

Brute. Composition : C 82,0; H 14,8; O 3,2.

Densité à : zéro 0,816; 50°,1 0,784. Dilatation, 0,00084.

Distillée. Composition : C 85,1; H 14,3; O 0,6.

Densité à : 13°,6 0,735; du résidu de la distillation (13°,6) 0,845.

4° HUILE LOURDE DE L'OHIO. Noire et visqueuse. Donnée par M. Foucou. Elle monte dans l'appareil et ne peut être distillée méthodiquement. On en distille seulement une partie aux environs de 350° et une autre portion au-dessus de 350°.

Brute. Composition : C 84,2; H 13,1; O 2,7.

Densité à : zéro 0,887; 53° 0,853. Dilatation 0,000748.

Distillée. Composition : avant 350° C 85,4; H 14,4; O 0,06; après 350° C 86,7; H 12; O 1,1.

Densité : à 14°, du second produit 0,762; du résidu de la distillation (14°,8) 0,860.

5° HUILE LOURDE DE PENNSYLVANIE, bords de la rivière Alleghany, Plumer-farm. Premières assises du grès supérieur dévonien, à 200 mètres de profondeur. Donnée par M. Foucou; employée à lubrifier les machines.

Perte par la chaleur : avant 230° presque nulle; à 280° 12,0.

Brute. Composition : C 84,9; H 13,7; O 1,4.

Densité à : zéro 0,886; 50°,1 0,853. Dilatation, 0,00721.

Distillée. Composition : C 85,4; H 13,8; O 0,8.

Densité : à 13°,2 0,802; du résidu de la distillation (13°) 0,875.

6° HUILE AMÉRICAINE DE PÉTROLE DU COMMERCE DE PARIS (sans doute Pensylvanie). Noire, fluorescente en bleu.

Perte par la chaleur à : 100° 2,8; 120° 5,3; 140° 12,0; 160° 19,8; 180° 25,4; 200° 30,3.

Brute. Composition : C 83,4; H 14,7; O 1,9°

Densité à : zéro 0,820; 55°,3 0,784. Dilatation, 0,0068. Chaleur spécifique 0,48.

Distillée. Composition : C 84,2; H 14,5; O 1,3.

Densité : à 13°.6 0,736; du résidu de la distillation (13°,6) 0,736. Chaleur spécifique 0,50.

7° HUILE LOURDE DE LA COMPAGNIE PARISIENNE DU GAZ, extraite de la houille.

Perte par la chaleur : de 0° à 150° un peu d'eau; à 200° 12,5.

Brute. Composition : C 82,0; H 7,6; oxygène, azote et soufre 10,4.

Densité à : zéro 1,044; 51° 1,007. Dilatation, 0,00743.

8° PÉTROLE DE PARME, commune de Salo. Donné par le commandeur Devincenzi. Liquide, limpide, très-fluide, coloration ambrée, fluorescent en bleu.

Perte par la chaleur à : 100° 1,1; 120° 9,3; 140° 33,3; 160° 39,5; 180° 60,5; 200° 69,3.

Brut. Composition : C 84,0; H 13,4; O 1,8.

Densité à : zéro 0,786; 51° 0,747. Dilatation, 0,00106. Chaleur latente à la température moyenne de distillation (125 à 140°) 115°.

Distillé. Composition : C 85,0; H 13,7; O 1,3.

Densité : à 13°,2 0,775; du résidu de la distillation (11°,2) 0,850.

9° HUILE DE JAVA (Dandang-Ilo). Donnée par M. Von Baumhauer.

Perte par la chaleur (distille à 158°) à : 100° 1,0; 120° 1,0; 180° 7,7; 200° 15,0; 220° 22,3; 240° 24,3; 250° 28,3.

Brute. Composition : C 87,1; H 12,0; O 1,9.

Densité à : zéro 0,923; 53° 0,888. Dilatation, 0,000769.

Distillés. Composition : C 86,2; H 12,2; O 1,6.

Densité : 0,811; du résidu de la distillation (13°,3) 0,931.

10° HUILE DE JAVA (Tjibodas-Fanggah), donnée par M. Von Baumhauer.

Perte par la chaleur à : 100° 0,8; 120° 3,0; 140° 9,3; 160° 16,3; 180° 22,0; 200° 27,8.

Brute. Composition : C 83,6; H 14,0; O 2,4.

Densité à : zéro 0,827; 53° 0,789. Dilatation, 0,827.

Distillée. Composition : C 83,9; H 14,1; O 2,0.

Densité : à 13°,1 0,778; du résidu de la distillation (13°,3) 0,914.

11° HUILE DE JAVA (Gogor), donnée par M. Von Baumhauer.

Perte par la chaleur à : 220° 2,3; 240° 4,0; 260° 9,0;
280° 17,7; 300° 28,3.

Brute. Composition : C 85,0; H 11,2; O 2,8.

Densité à : zéro 0,972; 53° 0,945. Dilatation, 0,000652.

Distillée. Composition C 85,1; H 12,2; O 1,7.

Densité : à 13°2 0,762; du résidu de la distillation (13°2)
0,942.

12° HUILE DE BÉCHELBRONN (Bas-Rhin), produit de la distillation, donnée par M. Boussingault.

Matière brute. Perte par la chaleur à : 200° 4,1; 220° 8,3;
240° 13,3; 264° 25,0.

Huile brute. Composition : C 86,9; H 11,8; O 1,3.

Densité à : zéro 0,912; 51° 0,879. Dilatation, 0,00767.

Distillée. Composition : C 85,1; H 13,0; O 0,9.

Densité : à 11°6 0,825; du résidu de la distillation (14°)
0,927.

13° HUILE DE BÉCHELBRONN. Naturelle, donnée et analysée par M. Boussingault. A 280° cette huile ne perd rien.

Composition : C 85,6; H 9,6; Az 0,25; Cendres 0,05;
O 4,5.

Densité à : zéro 0,968; 50°6 0,935. Dilatation, 0,000697.

14° PÉTROLE BRUT DE BÉCHELBRONN. Produit visqueux. Envoi de M. Le Bel.

Brut. Perte par la chaleur à : 170° 5,3; 190° 10,3; 210° 20,7;
230° 30,7; 250° 37,3.

Composition : C 85,7; H 12,0; O 2,3.

Densité à : zéro 0,892; 50° 0,857. Dilatation 0,000793.

Distillé. Composition : C 84,5; H 12,6; O 2,9.

Densité : à 21°,4 0,816; du résidu de la distillation (21°,2) 0,914.

15° PÉTROLE DE SCHWABWILLER (Bas-Rhin). Envoi de M. Sanyas.

Brut. Perte par la chaleur à : 170° 7,7; 190° 12,0; 210° 17,3; 230° 23,0; 250° 28,7.

Composition : C 86,2; H 13,3; O 0,5.

Densité à : zéro 0,864; 50° 0,828. Dilatation, 0,000858.

Distillé. Composition : C 84,3; H 13,6; O 2,1.

Densité : à 22°,2 0,776; du résidu de la distillation (22°) 0,882.

16° PÉTROLE DE SCHWABWILLER (Bas-Rhin), de la Compagnie des pétroles français, extrait des sables bitumineux par M. Sanyas. Fluorescent en bleu.

Cru. Perte par la chaleur à : 160° 5,6; 180° 14,6; 200° 22,0; 220° 34,3; 240° 39,3; 250° 42,7.

Composition : C 79,8 à 79,8; H 13,6 à 13,5; O 6,9 à 6,7.

Densité à : zéro 0,829; 51°,8 0,795. Dilatation, 0,000843.

Distillé. Composition : C 85,5; H 14,2; O 0,3.

Densité : à 20° 0,776; du résidu de la distillation (21°,8) 0,849.

17° HUILE DE GABIAU (Hérault). Visqueuse et noire (M. Foucou).

Brute. Perte par la chaleur à : 292° 0,7; 300° 14,0.

Composition : C 86,4; H 12,7; O 1,2.

Densité à : zéro 0,894; 50° 0,731. Dilatation, 0,000687.

Distillée. Composition : C 86,5; H 12,4; O 1,2.

Densité : à 20°,6 0,860; du résidu de la distillation (20°,4) 0,888.

18° PÉTROLE DE HANOVRE (Ædesse), pris à la surface. Noir, un peu visqueux (M. Foucou, n° 3).

Brut. Perte par la chaleur à : 100° 0,5; 120° 2,7; 140° 5;
200° 11; 220° 14; 250° 19.

Composition : C 80,4; H 12,7; O 6,9.

Densité à : zéro 0,892; 48° 0,860. Dilatation, 0,000772.

Distillé. Composition : C 83,2; H 13,6; O 3,2.

Densité : à 21° 0,775; du résidu de la distillation (22°) 0,908.

19° PÉTROLE DU HANOVRE (Witze), 50 mètres de profondeur,
noir, assez visqueux, coule lentement (M. Foucou, n° 4).

Brut. Perte par la chaleur à : 250° 5,4; 270° 7,8; 300° 16,3.

Composition : C 86,2; H 11,4; O 2,4.

Densité à : zéro 0,955; 50° 0,925. Dilatation, 0,000641.

Distillé. Composition : C 84,3; H 12,5; O 3,2.

Densité : à 21° 0,842; du résidu de la distillation (21°) 0,959.

20° PÉTROLE DU HANOVRE (Oberg), à 12 mètres, dichroïque,
légèrement visqueux (M. Foucou, n° 5).

Brut. Perte par la chaleur à : 250° 8,6.

Composition : C 84,4; H 11,5; O 4,1.

Densité à : zéro 0,944; 48,2 0,915. Dilatation, 0,000662.

Distillé. Composition : C 84,1; H 13,0; O 2,9.

Densité : à 21° 0,830; du résidu de la distillation (21°) 0,944.

21° PÉTROLE DE GALLICIE (Ost-Gallizien). Envoi de M. Ami
Boué, membre de l'Académie des sciences de Vienne.

Brut. Perte par la chaleur à : 100° 2,1; 120° 4,6; 140° 8,7
160° 13,7; 180° 14,3; 200° 21,7; 220° 25,3; 250° 32,3.

Composition : C 82,2; H 12,1; O 5,7.

Densité à : zéro 0,870; 50° 0,836. Dilatation, 0,000813.

Distillé. Composition : C 80,5; H 13,6; O 5,9.

Densité : à 21° 0,778; du résidu de la distillation (21°) 0,901.

22° HUILE DE GALLICIE (West-Gallizien), envoyée par M. Ami
Boué.

Brute. Perte par la chaleur à : 100° 1; 120° 4; 140° 9,8; 180° 23,3; 200° 27; 220° 30,7; 250° 36,7.

Composition : C 85,3; H 12,6; O 2,1.

Densité à : 0,885; 50° 0,852. Dilatation, 0,000775.

Distillée. Composition : C 83,8; H 12,9; O 3,3.

Densité : à 21° 0,786; du résidu de la distillation (21°) 0,931.

23° PÉTROLE DE CIRCASSIE, épais. Envoi de M. Fabre de Marseille. Noir, dur, peu visqueux.

Brut. Perte par la chaleur à : 160° 1; 180° 1,3; 200° 2; 220° 2,7; 250° 10; 280° 21,3.

Composition : C 85,3; H 11,6; O 3,1.

Densité à : 20° 0,9405; 58° 0,904. Dilatation, 0,000690.

Distillé. Composition : C 83,1; H 12,8; O 4,1.

Densité : à 20° 0,857; du résidu de la distillation (22°) 0,944.

24° PÉTROLE DE CIRCASSIE. Envoi de M. Fabre de Marseille. Noir et assez fluide.

Brut. Perte par la chaleur à : 100° 3,3; 120° 8,7; 140° 15,7; 160° 19,3; 180° 24; 200° 27,7; 220° 32,7; 250° 34,7.

Composition : C 84,2; H 12,4; O 3,4.

Densité à : zéro 0,887; 58° 0,850. Dilatation, 0,000750.

Distillé. Composition : C 83,5; H 13,5; O 3,0.

Densité : à 20°, 0,787; du résidu de la distillation (22°) 0,936.

25° PÉTROLE DE VALACHIE (Ploësti). Envoi de M. Fabre de Marseille. Noir et fluide.

Brut. Perte par la chaleur à : 120° 5,4; 140° 11,8; 160° 17,8; 180° 23,8; 200° 29,2; 220° 34,6; 250° 41,6.

Composition : C 82,6; H 12,5; O 4,9.

Densité à : zéro 0,862; 50° 0,828. Dilatation, 0,000808.

Distillé. Composition : C 80,1; H 13,7; O 6,2.

Densité : à 20° 0,778; du résidu de la distillation (22°) 0,910.

26° PÉTROLE DE VALACHIE (Ploësti). Envoi de M. Fabre de Marseille. Noir et assez fluide.

Brut. Perte par la chaleur à : 120° 0,7; 140° 3,3; 160° 6; 180° 10,7; 200° 15,3; 220° 19,3; 250° 26,7.

Composition : C 83,0; H 12,2; O 4,8.

Densité à : zéro 0,901; 50°,8 0,868. Dilatation, 0,000748.

Distillé. Composition : C 83,5; H 13,2; O 3,3.

Densité : à 20° 0,804; du résidu de la distillation (22°) 0,924.

27° PÉTROLE NOIR DE PARMESAN (Marzolaro). Noir, liquide (M. Foucou, n° 2).

Brut. Perte par la chaleur à : 200° 7,7; 250° 17,9.

Composition : C 84,9; H 11,4; O 3,7.

Densité à : zéro 0,938; 50°,8 0,905. Dilatation, 0,000716.

Distillé. Composition : C 83,8; H 12,6; O 3,6.

Densité : à 21° 0,836; du résidu de la distillation (21°) 0,944.

28° PÉTROLE DE PARME (Neviano e' Rossi). Dans l'argile pliocénique, à 60 mètres de profondeur. Huile ambrée, très-fluide, envoyée par M. Foucou (n° 2).

Brut. Perte par la chaleur à : 100° 1,8; 120° 16,2; 140° 39,9; 160° 54,9; 180° 65,6; 200° 75,4; 220° 79,8; 250° 88,6.

Composition : C 84,9; H 12,5; O 5,6.

Densité à : zéro 0,809; 52°,6 0,770. Dilatation, 0,000963.

Distillé. Composition : C 83,0; H 13,1; O 3,9.

Densité : à 20° 0,783; du résidu de la distillation (22°) 0,874

29° PÉTROLE DU PIÉMONT (Retorbido). Marne pliocénique, à 35 mètres de profondeur, blanc jaunâtre, fluorescence vive, très-liquide (M. Foucou, n° 1).

Brut. Perte par la chaleur à : 200° 7,5; 220° 9; 250° 29,7; 270° 52,3.

Composition : C 86,4; H 12,2; O 1,4.

Densité à : zéro 0,919; 52° 6 0,884. Dilatation, 0,000752.

Distillé. Composition : C 84,7; H 12,3; O 3,0.

Densité : à 21° 0,880; du résidu de la distillation (22°) 0,936.

30° PÉTROLE DE ZANTE. Noir, visqueux. Donné par MM. Hermann et C°.

Brut. Perte par la chaleur à 300° 9,7.

Composition : C 82,6; H 11,8; O 5,6.

Densité à : zéro 0,952; 50° 0,921. Dilatation, 0,00067 .

Distillé. Composition : C 82,7; H 12,8; O 4,5.

Densité : à 21° 0,883; du résidu de la distillation (21°) 0,942.

31° CRUDE PETROLEUM OIL (Canada West). A 120 mètres de profondeur (Grand-Manitoulin) (M. Foucou).

Brut. Perte par la chaleur à : 160° 6; 180° 14,7; 200° 19,7; 220° 28,1; 240° 35,8.

Composition : C 83 83,2; H 14,6 14,0; O 2,4 2,8.

Densité : à zéro 0,828; 51° 8 0,801. Dilatation, 0,000883.

Distillé. Composition : C 83,3; H 16,1; O 0,6.

Densité : à 19°,4 0,778; du résidu de la distillation (20°) 0,846.

32° BOTHWEL (Canada West). A 185 mètres; odeur infecte à la distillation (M. Foucou, n° 3).

Brut. Perte par la chaleur à : 150° 10,4; 170° 14; 190° 19,2; 210° 19,6; 230° 21,6; 250° 32,0.

Composition : C 84,3; H 13,4; O 2,3.

Densité à : zéro 0,857; 50° 0,838. Dilatation, 0,000868.

Distillé. Composition : C 85,3; H 14,2; O 0,5.

Densité : à 21°,2 0,773; du résidu de la distillation (20°,4) 0,879.

33° PETROLEA (Canada West), prise à 169 mètres. Donnée par M. Foucou (n° 4).

Brute. Perte par la chaleur à : 125° 0; 150° 15; 170° 15,7; 190° 22,9; 210° 27,1; 230° 32,1; 250° 37,1.

Composition : C 84,5; H 13,5; O 2,0.

Densité à : zéro 0,870; 50° 0,851. Dilatation, 0,000836.

Distillée. Composition : C 79,4, 79,2; H 14,1, 14,1; O 6,5, 6,7.

Densité : à 20°, 8 0,781; du résidu de la distillation (20°, 4) 0,896.

34° CRUDE PETROLEUM OIL (Canada West) (M. Foucou, n° 6).

Brut. Perte par la chaleur à : 170° 3; 190° 9,0; 210° 14,0; 230° 20,2; 250° 28,2.

Composition : C 82,7; H 13,5; O 3,8.

Densité à : zéro 0,844; 51°, 8 0,815. Dilatation, 0,001.

Distillé. Composition : C 85,2; H 14,1; O 0,7.

Densité : à 19°, 7 0,782; du résidu de la distillation (20°, 1) 0,864.

35° PÉTROLE DE LA VIRGINIE OCCIDENTALE (du puits Guthe-rie Wall, à Roger's Gulch); profondeur, 495 pieds. Huile lé-gère, comparativement aux huiles de la contrée, qui toutes sont lourdes (M. Foucou, n° 7).

Brut. Perte par la chaleur à : 100° 1,4; 130° 5,5; 150° 10,1; 170° 16,5; 200° 21,1; 220° 23,4; 250° 30,7.

Composition : C 83,2; H 13,2; O 3,6.

Densité à : zéro 0,857; 50°, 8 0,824. Dilatation, 0,000788.

Distillé. Composition : C 81,9; H 13,8; O 4,3.

Densité : à 20° 0,781; du résidu de la distillation (21°) 0,874.

36° PÉTROLE DE LA VIRGINIE OCCIDENTALE (du puits Mecook Wall, Roger's Gulch); profondeur, 320 pieds; huile lourde à lubrifier, verdâtre (M. Foucou, n° 8).

Brut. Perte par la chaleur : à 250° 8,9.

Composition : C 83,6; H 12,9; O 3,5.

Densité à : zéro 0,897 ; 50°,8 0,866. Dilatation, 0,000704.

Distillé. Composition : C 84,0 ; H 12,3 ; O 3,7.

Densité : à 21° 0,855 ; du résidu de la distillation (21°) 0,893.

37° HUILE DE BIRMANIE (Rangoon), donnée par M. Fabre de Marseille.

Brute. Perte par la chaleur à : 130° 4,3 ; 150° 5,3 ; 190° 6 ; 230° 8,7 ; 250° 13,3.

Composition : C 83,8 ; H 12,7 ; O 3,5.

Densité à : 28°,2 0,875 ; 60° 0,855. Dilatation, 0,000774.

Distillée. Composition : C 80,9 ; H 13,9 ; O 5,2.

Densité : à 23° 0,95 ; du résidu de la distillation (28,2) 0,890.

38° PÉTROLE DE CHINE DE FOO-CHOE-FOO, venant de Hong-Kong, donné par M. Mareou. Solide à zéro, liquide et peu coloré, fluorescent.

Brut. Perte par la chaleur à : 150° 1,6 ; 170° 12,4 ; 190° 28 ; 210° 41,6 ; 230° 51,6 ; 250° 60,8.

Composition : C 83,5 ; H 12,9 ; O 3,6.

Densité à : zéro 0,860 ; 55° 0,822. Dilatation, 0,000824.

Distillé. Composition : C 83,8 ; H 12,9 ; O 3,3.

Densité : à 26°,2 0,884 ; du résidu de la distillation, fusible à 28° (30°) 0,881.

39° HUILE BRUTE DES SCHISTES DE VAGNAS (Ardèche). Envoi de M. Guez.

Brute. Perte par la chaleur à : 170° 4 ; 190° 7,7 ; 210° 20 ; 230° 28,3 ; 250° 42.

Composition : C 80,3 ; H 11,5 ; beaucoup d'azote et O 8,2.

Densité à : zéro 0,911 ; 50° 0,874. Dilatation, 0,000896.

Distillée. Composition : C 82,3 ; H 11,5 ; Az et O 6,2

Densité : à 22°,2 0,862 ; du résidu de la distillation (21°) 0,912.

40° HUILE DES SCHISTES D'AUTUN (usine du Ruet, de MM. de Champeaux, Bazin et Rodary).

Brute. Perte par la chaleur à : 100° 4; 120° 6,7; 140° 12,7; 160° 17,3; 180° 24,7; 200° 31; 220° 38; 240° 44,7.

Composition : C 79,7; H 11,8; O 8,6.

Densité à : zéro 0,870; 60° 0,829. Dilatation, 0,000859.

Distillée. Composition : C 77,2; H 12,2; Az et O 10,6.

Densité : à 22°,6 0,787; du résidu de la distillation (22°) 0,921.

41° HUILE LOURDE DE PINS, envoyée par M. Dive, de Mont-de-Marsan, incolore, fluorescente en bleu ou visqueuse.

Brute. Perte par la chaleur : nulle à 300 degrés; distille au-dessus.

Composition : C 87,1; H 10,4; O 2,5.

Densité à : zéro 0,985; 50°,6 0,952. Dilatation, 0,000685.

Distillée. Composition : C 84,8; H 10,5; O 4,7.

Les coefficients de la dilatation ont été calculés en prenant pour coefficient de dilatation du verre le nombre 0,000 026.

Les densités prises à la température ordinaire n'ont pas été corrigées de la dilatation du verre.

2° Combustion du pétrole dans les foyers des machines mobiles.

L'emploi des huiles minérales dans les foyers en briques peut être considéré comme un problème résolu par les appareils dont j'ai eu l'occasion de parler, et que M. Paul

Audouin a décrits récemment dans les *Annales de Chimie et de Physique*. La méthode consiste à faire tomber l'huile en jets commandés par des robinets sur une sole en brique. Celle-ci est placée derrière une plaque de terre percée de trous au travers desquels passe l'air destiné à la combustion. La seule modification importante que j'aie apportée consiste dans l'emploi d'une simple grille en fonte de forme ordinaire, mais épaisse, destinée à remplacer la plaque de terre, qui donne à l'appareil plus de solidité et peut-être plus de commodité, sans altérer le principe sur lequel s'appuie M. Audouin dans la construction de ses appareils.

C'est une grille de ce genre que M. Dupuy de Lôme et moi nous avons, avec l'aide de M. Feugère, placée sur le yacht Impérial *le Puébla*, et que nous avons fait fonctionner avec un plein succès dans une chaudière tubulaire pouvant fournir de la vapeur à une machine de 60 chevaux environ. Ces expériences, pour lesquelles MM. Audouin et Battarel ont bien voulu nous prêter un précieux concours, nous ont démontré que l'huile de houille peut être considérée comme le combustible le plus facile à manier et même le plus économique à employer dans une ville comme Paris, où la houille est à un prix très-élevé.

Les résultats numériques relevés par M. Feugère dans le cours de cet essai de navigation du *Puébla*, résultats qui seront publiés *in extenso*, confirment absolument les déterminations théoriques faites sur le pouvoir calorifique de ces matières dans mon laboratoire de l'École normale. On trouvera ces déterminations ci-après. Les nombres que j'ai fixés pour un grand nombre d'huiles minérales de toute nature et d'origines diverses ont été donnés plus haut.

Ces expériences ont été faites pendant les mois de mars et d'avril 1868.

A peu près à la même époque, ou peu de temps après, M. Sauvage, le savant directeur des chemins de fer de l'Est, voulut bien mettre à ma disposition une locomotive pour la transformer et la chauffer au moyen des huiles minérales. En même temps, M. Sauvage m'apportait le concours de sa grande expérience, et me donnait, avec le plus complet désintéressement, une assistance amicale et intelligente. En même temps aussi, il confiait tout le travail et l'exécution de mes projets à un ingénieur distingué, M. Dieu-donné, ancien élève de l'Ecole polytechnique, auquel je suis grandement redevable du succès complet et prompt qui a couronné nos communs efforts.

Les problèmes à résoudre pour chauffer à l'huile minérale une locomotive étaient bien autrement difficiles que ceux dont j'avais eu à m'occuper jusqu'ici. En effet, pour que la réussite fût complète, il fallait que l'appareil à combustion fût simple, peu volumineux et qu'il pût fonctionner même quand on exclut la brique de sa construction. Les briques et surtout les voûtes en briques que j'avais placées dans la chaudière du *Puébla* pouvaient être une cause de danger dans une locomotive, à cause de la trépidation énergique à laquelle sont soumises toutes les parties de la machine. Ensuite, les quantités d'huile à brûler par heure dans une locomotive qui développe une force de trois cents chevaux sont tellement considérables, par rapport à la surface dont on peut disposer, que les conditions de l'expérience peuvent être considérées comme absolument différentes de ce qu'elles sont dans les foyers d'un four et même d'une chaudière à vapeur. Voici comment j'ai abordé le problème.

1° J'ai expérimenté, dans mon laboratoire de l'Ecole normale, une grille verticale dont les ouvertures ont été dé-

terminées de telle manière qu'une quantité connue d'huile minérale pût brûler derrière elle, sans produire de fumée et sans consommer un excès sensible d'air.

2° Plus cette grille pénètre profondément dans le foyer, plus elle est soustraite à l'influence refroidissante de l'air; ou, ce qui revient au même, plus elle est épaisse, sans déborder les parois du foyer, plus elle s'échauffe pendant la combustion de l'huile minérale. En faisant couler l'huile dans une rainure intérieure et profonde, ménagée entre les barreaux de la grille, on peut, par expérience, déterminer l'épaisseur qu'il faut donner à la fonte pour que cette huile, en se répandant sur la surface intérieure de la grille, se volatilise entièrement, sans qu'aucune portion sensible du combustible puisse arriver, autrement qu'en vapeur, sur la sole du foyer. De cette manière, la grille représente une série de lampes dont les barreaux servent de mèches, en volatilisant l'huile sur leur rainure intérieure. L'air qui afflue dans le foyer, par l'intervalle compris entre les barreaux, détermine la formation d'une flamme très-vive et très-courte, de 25 centimètres de longueur environ. Au delà de cette flamme, les produits de la combustion sont invisibles; mais, si on introduit dans cette partie obscure un gros fil de platine, le métal devient incandescent, ce qui prouve que, si la flamme y est invisible, c'est simplement parce qu'elle est dépouillée de carbone, comme dans la flamme intérieure du chalumeau, auquel on peut ainsi comparer mon appareil.

3° Quand on veut augmenter considérablement la surface d'évaporation de l'huile, sans augmenter les dimensions extérieures de la grille, il suffit d'incliner, suivant un angle convenable, la paroi postérieure de cette grille. De cette manière, la coupe de la grille, faite suivant un plan ver-

tical et parallèle à la direction de la flamme, représente un trapèze rectangle dont une des lignes est plus ou moins inclinée sur les côtés qui se coupent à angles droits.

Dans ce cas, le chemin parcouru par l'huile est plus long, la quantité évaporée dans un temps donné plus considérable, et, par conséquent, le tirage de la cheminée devra être augmenté dans une proportion telle que la quantité d'air qui afflue dans le foyer soit suffisante à la combustion complète de la matière. On comprendra, d'après cela, que l'appareil destiné au chauffage d'une locomotive ne consiste plus qu'en une grille, qui sera convenablement placée pour que la surface de chauffe soit la plus grande possible. Pour cela, il suffit de placer cette grille à l'orifice du cendrier, dans le foyer d'une locomotive ou même d'un appareil de chauffage quelconque.

De cette manière, la sole du foyer pourra être une plaque de cuivre baignée d'eau intérieurement, et faisant partie de la chaudière elle-même. Enfin, dans une locomotive construite pour marcher exclusivement à l'huile minérale, on conçoit très-bien une disposition qui permettrait d'employer un foyer et des surfaces toutes cylindriques (1), de faire disparaître les parties planes de la boîte à feu, et de supprimer les entre-toises, qui sont une des grandes difficultés de la construction dans les locomotives ordinaires.

A sa partie supérieure, la grille porte une série de trous qui permettent l'introduction de l'huile qui afflue sur les parties pleines de cette grille ; à sa partie inférieure, elle repose sur une base en fonte, relevée à l'intérieur et à l'extérieur, pour empêcher l'huile lancée par les trépidations

(1) Dans ce cas, la grille serait circulaire et à plusieurs étages, tous construits comme la grille rectangulaire que j'ai employée.

de la machine de sortir du foyer ou de tomber sur la sole. La machine n° 291, sur laquelle a été expérimenté l'huile minérale, ne pouvait recevoir un appareil aussi perfectionné. En effet, il fallait placer la grille en avant du cendrier, fermer celui-ci au moyen d'une plaque de tôle protégée, non pas par l'eau de la chaudière, mais par une dalle de pierre. En outre, le cadre de fer qui supporte la pression, à l'extrémité inférieure de la boîte à feu, a dû être protégé lui-même contre l'action du feu par une enveloppe de brique soutenue à l'intérieur par une voûte en terre réfractaire. Mais l'expérience a prouvé que, malgré les qualités médiocres de cette terre, malgré les vitesses de 60 à 70 kilomètres à l'heure imprimées à la machine, la chaleur du foyer et les trépidations n'ont exercé qu'une action faiblement destructive sur cet appareil provisoire.

Toutes les parties si délicates de cette première locomotive ont été construites sur les dessins de M. Dieudonné, avec une habileté et une précision telles qu'il n'y a rien eu à modifier depuis le jour où la machine a été mise en expérience (1).

La distribution de l'huile sur la grille s'effectue par un seul robinet gradué. M. Brisse, sous-directeur des ateliers d'Épernay, a imaginé, pour remplacer ce robinet, un appareil d'une simplicité extrême et dont la description ne peut être donnée ici. Une vis qui se meut sur une tête graduée et placée à la portée du mécanicien permet de donner à volonté les quantités d'huile qui correspondent à la quantité de vapeur qu'on désire obtenir.

Le tirage de la cheminée déterminé, soit par l'échap-

(1) Cette transformation de la locomotive pour la faire fonctionner à l'huile minérale a coûté seulement 900 francs.

pement en marche, soit par un souffleur aux stations, est le même que pour une machine ordinaire marchant à la houille.

Avec les huiles minérales bien utilisées, on n'a jamais à craindre ni fumée ni escarbilles. Dans les grandes vitesses, le tirage de la cheminée dû à l'échappement de la vapeur est tel qu'on peut augmenter presque indéfiniment la consommation d'huile et par suite la production de vapeur sans craindre la fumée. C'est dans les plus grandes vitesses que nous avons eu les productions de vapeur les plus remarquables. Nous marchions alors avec les soupapes levées par un excès de pression, tout en dépensant des quantités considérables de vapeur. Sous ce rapport, l'avantage d'un pareil système de chauffage ne peut être contesté.

La conduite du feu réglée par un simple robinet, selon l'aspect des gaz qui sortent de la cheminée, et qui doivent être très-légèrement teints en jaune (ce qui indique qu'on n'a pas d'excès d'air), est une opération tellement facile qu'elle peut être confiée au mécanicien en sus de ses fonctions ordinaires.

Enfin, en cas d'accidents ou de choc, si un appareil facile à imaginer ferme automatiquement le robinet d'introduction de l'huile, le foyer s'éteint subitement et ne peut plus causer ces affreux incendies dont les résultats ont été si souvent funestes.

Je dois dire aussi que les huiles minérales, soit de houille, soit de pétrole, qui conviennent à la combustion, sont toujours des huiles denses et visqueuses dont l'inflammation est très-difficile. On les essaie en les chauffant vers 100° et en plongeant une torche bien allumée dans le liquide. Celui-ci doit éteindre la torche. Cette incombustibilité est si grande que, dans mes expériences,

les contre-maitres et les ouvriers d'Épernay s'attendaient à rencontrer les plus grandes difficultés dans l'allumage de la locomotive au premier jour de mes essais. En effet, ils n'avaient pas réussi à enflammer l'huile de houille dans les tentatives faites par eux sur les échantillons éprouvés à l'avance.

De nombreuses expériences ont été faites sur la ligne de l'Est, sous la direction de M. Dieudonné. Je donnerai ici un extrait des tableaux qu'il m'a remis et des observations qui les accompagnent.

DATES.	Nombre de voitures.	Inclinaison moyenne de la voie.	Vitesse moyenne.	Distance parcourue.	Consommation d'huile par kilomètre.	Poids des voitures.	OBSERVATIONS.
19 juill.	8	niveau	60	18	4.70	50 000 ^k	Temps ordinaire.
30 d°	8	»	60	18	4.58	50 000	Temps ordinaire.
30 d°	11	»	60	18	4.71	90 000	Beau temps.
26 nov.	4	3 ^{mm} ,5	60	55	4.70	30 000	Très-mauvais temps.

« La machine n° 291 est notre petit modèle (un seul essieu moteur, poids total 200 000 kilogrammes; poids sur l'essieu moteur 8 000 kilogrammes; surface de chauffe 60 mètres carrés). Dans la plus belle expérience, celle du 30 juillet (charge 90 000 kilogrammes à 60 kilomètres), le travail développé s'élevait à 250 chevaux environ, ce qui fait 4 chevaux 1/2 par mètre carré de surface de chauffe. C'est un très-beau résultat de production.

« L'allumage se fait en 1 heure $1/4$ avec le souffleur
« d'une machine voisine ou bien en 2 heures $1/2$ par le
« tirage ordinaire de la cheminée ; les machines au char-
« bon exigent de 2 heures $1/2$ à 3 heures pour leur allu-
mage. »

Ces conclusions d'un ingénieur expérimenté, auquel est dû un ouvrage très-estimé sur la traction, publié en collaboration avec MM. Vuillemin et Guebhard, me donnent la plus grande confiance dans les résultats du chauffage des locomotives par les huiles minérales, lorsque celles-ci pourront être introduites sur le marché des combustibles.

3° Pouvoir calorifique des huiles minérales.

Dans une chaudière tubulaire contenant 540 kilogrammes d'eau environ, j'ai fait établir un foyer en briques, entièrement entouré d'eau, et, au-devant duquel, une plaque de fonte percée de trous donnait accès en même temps à l'huile et à l'air. L'huile, en se répandant sur la sole, se volatilisait, et rencontrant le courant d'air qui entre par les trous se brûlait sans fumée.

L'huile minérale était contenue dans un vase de Mariotte en tôle, muni d'un long tube de niveau gradué en millimètres. J'avais déterminé à l'avance et avec le plus grand soin le volume de la tranche cylindrique correspondant dans le vase à chaque millimètre de hauteur du tube extérieur.

L'air de la combustion était fourni par un ventilateur mu par une petite machine à vapeur ; il était saturé d'humidité par une pluie fine d'eau projetée en sens inverse du mouvement de l'air. Enfin sa température, donnée par un thermomètre, pouvait être élevée à volonté, au moyen d'un

ou deux brûleurs de Bunsen qui échauffaient le tube faisant communiquer le foyer avec le ventilateur.

La chaudière, munie déjà de plusieurs enveloppes, était isolée de l'air ambiant par une ceinture continue de tuyaux de plomb que parcourait l'eau froide destinée à l'alimentation. De cette manière la déperdition de chaleur était absolument nulle, excepté sur un point où l'influence très-faible de cette déperdition a été déterminée par expérience.

La chaleur développée dans l'intérieur du foyer et absorbée dans la locomobile y produisait de la vapeur d'eau qui était condensée par un serpentín. Cette eau était amenée dans des réservoirs en tôle gradués et fermés, d'où, au moyen de l'air comprimé par la machine, et après avoir parcouru les tuyaux enveloppant la chaudière, elle retournait dans celle-ci sans perte et à une température connue.

On avait ainsi la quantité de chaleur produite dans le générateur. Il restait à déterminer la chaleur qui en sortait avec les fumées ou plutôt avec les produits incolores de la combustion. Ces gaz étaient dirigés dans un tuyau horizontal à double enveloppe, de là passaient dans une caisse ou condenseur à surfaces susceptibles d'être refroidies, comme le tuyau horizontal, et se dégageaient après un grand nombre de circuits dans la cheminée où était placé un thermomètre.

Une quantité d'eau connue s'écoulait en partant d'un compteur à débit constant, traversait entre deux lames métalliques toutes les surfaces léchées par la fumée, s'engageait entre les deux enveloppes de la cheminée horizontale et venait enfin se déverser au dehors. Deux thermomètres très-sensibles et rigoureusement comparés donnaient la température de l'eau à son entrée et à sa sortie de l'appareil réfrigérant.

Les gaz de la combustion s'échappaient à une température de deux ou trois degrés supérieure à la température ambiante, et l'on chauffait l'air destiné à l'alimentation du foyer de manière à lui donner exactement la même température que celle des gaz de la combustion à leur sortie de l'appareil. La quantité de chaleur amenée dans le foyer par l'air ambiant était ainsi parfaitement égale à la quantité de chaleur entraînée hors de l'appareil par les gaz de la combustion. Car si, dans ces gaz, une partie de l'oxygène était remplacée par un même volume d'acide carbonique, les chaleurs spécifiques étant les mêmes pour les deux gaz à volume égal, l'acide carbonique n'emportait pas plus de chaleur que l'oxygène n'en apportait. Quant à l'azote et à la vapeur d'eau, ils entraînaient et sortaient à la même température et en même quantité. Ce système avait le grand avantage que si l'on insufflait plus d'air qu'il n'était nécessaire pour la combustion, pourvu que le refroidissement des gaz de la combustion fût convenablement ménagé, cet excès d'air ne nuisait pas à l'exactitude du procédé.

Les calculs relatifs à la détermination de la chaleur de la combustion sont d'ailleurs bien simples.

Cette quantité de chaleur est donnée par la formule

$$Q = \frac{(637 - T) P + K (t - t')}{M},$$

- dans laquelle
- Q représente la chaleur de combinaison ;
 - P le poids de la vapeur produite dans le générateur ;
 - T la température de l'eau d'alimentation ;
 - K le poids de l'eau qui refroidit la fumée ;
 - t' la température de l'eau à l'entrée du réfrigérant de la fumée ;
 - t la température de cette eau à la sortie ;
 - M le poids de l'huile employée.

On mettait l'appareil en fonction et on continuait à chauffer jusqu'à ce que toutes les quantités $t - t'$, P et M devinssent absolument constantes. Alors, en les déterminant pendant deux ou trois heures environ, on avait avec une grande exactitude la chaleur de combustion Q.

En général, cette chaleur est plus faible que celle qu'on calcule par la loi de Dulong et les chaleurs de combustion de l'hydrogène et du carbone déterminées par MM. Favre et Silbermann, si l'on opère sur des huiles non oxygénées.

Au contraire, pour des huiles fortement oxygénées comme de l'huile de houille, on trouve une chaleur de combustion plus grande que la chaleur calculée par la loi de Dulong. Ces limites seraient donc dans la catégorie des corps explosifs ou qui contiennent plus de chaleur que les éléments qui les constituent n'en possèdent à l'état isolé.

VII

DE L'ANILINE OU DES COULEURS DU GOUDRON DE HOUILLE.

Leçons faites par W. H. PERKIN, esq., F. R. S., à la
Société des Arts.

(Traduites par M. Ogé, directeur de l'école professionnelle de Reims.)

Première leçon (lundi 7 décembre).

*Goudron, Benzine, Nitrobenzine, Aniline et Pourpre d'aniline
ou Mauve.*

« Mon dessein, dans cette courte série de leçons, est de vous présenter une sorte de résumé historique des matières colorantes artificielles généralement connues sous le nom de *couleurs du goudron de houille*. Cette dénomination n'implique pas que des matières colorantes existent actuellement dans le goudron de houille, de façon à pouvoir en être directement extraites, mais que ce goudron de houille est la source de certains produits qui, modifiés par divers procédés chimiques, sont capables de donner naissance à des matières colorantes. Vous apercevrez ainsi qu'il est important pour nous de consi-

dérer les divers moyens d'obtenir la matière première avant de donner notre attention aux principes colorants eux-mêmes. Nous ferons donc d'abord l'étude du goudron de houille, de sa formation et de sa constitution.

Le goudron de houille consiste dans le liquide oléagineux formé par la distillation complète de la houille ; on l'obtient comme produit secondaire dans la fabrication du gaz de houille. Dans l'origine, le goudron de houille était un grave inconvénient pour le fabricant de gaz, et bien souvent il se demandait ce qu'il pourrait en faire. J'ai à peine besoin de dire que cet état de choses est bien changé maintenant. Dans la fabrication du gaz, la houille est distillée dans de grandes cornues, qui ont parfois de 8 à 10 mètres de long. Ces cornues, en argile réfractaire ou en fonte, sont disposées dans un fourneau ou plutôt dans un four. A chacune est ajustée une armature en fer, d'où s'élève un tube vertical ; elle est fermée par un obturateur que maintient une vis de pression.

Dans la pratique, on remplit rapidement les cornues de houille au moyen d'une espèce particulière d'écope ; on lute les ouvertures et on les fixe afin d'obtenir une fermeture hermétique. La distillation commence immédiatement, et l'on a soin de maintenir constamment les cornues à la chaleur rouge. Le gaz et les autres produits qui se forment se dégagent par le tuyau vertical placé en avant de l'obturateur, traversent une partie recourbée, et descendent dans un long tube horizontal appelé barillet. C'est là que la plus grande partie des huiles se condensent, s'accumulent, traversent avec le gaz le grand cylindre et tombent dans une citerne disposée pour les recevoir. Ces produits huileux constituent le goudron de houille. Le gaz, abandonnant ce goudron, passe dans les condenseurs et dépose une seconde, mais plus petite quantité de goudron, puis il se purifie et s'accumule dans les

gazomètres. Ce n'est pas lui toutefois qui doit nous intéresser actuellement.

Je distille ici de la houille dans une petite cornue de verre, dont le col vient s'insérer dans l'une des ouvertures d'un récipient à trois tubulures. La seconde ouverture est mise en communication avec le tube, afin de pouvoir examiner les produits gazeux; enfin, la troisième et la plus basse est adaptée à un petit flacon, dans lequel vous voyez que nous avons déjà obtenu une certaine quantité de liquide huileux. C'est notre goudron de houille.

Maintenant que nous avons vu comment s'obtient ce goudron, examinons-en la nature. Le goudron de houille n'est nullement un corps défini; il contient un grand nombre de substances différentes, comme le montre un coup d'œil jeté sur le tableau suivant.

1^{er} TABLEAU. — *Produits de la distillation de la houille.*

Nom.	Formule.	Point d'ébullition (degrés cent.)
Hydrogène	HH	
Gaz des marais (hydrure de méthyle)	(CH ³) H	
Hydrure d'hexyle	(C ⁶ H ¹³) H	65
Hydrure d'octyle	(C ⁸ H ¹⁷) H	106
Hydrure de décyle	(C ¹⁰ H ²¹) H	158
Gaz oléfiant (éthylène)	C ² H ⁴	
Propylène (tritylène)	C ³ H ⁶	
Caproylène (hexylène)	C ⁶ H ¹²	
OEnanthylène (heptylène)	C ⁷ H ¹⁴	
Paraffine	C ⁿ H ⁿ	
Acétylène	C ² H ²	
Benzole	C ⁶ H ⁶	80, 8
Parabenzole	C ⁶ H ⁶	97, 5

	Nom.	Formule.	Point d'ébullition (degrés cent.)
	Toluol	C^7H^8	110
	Xylol	C^8H^{10}	139
	Cumol	C^9H^{12}	148, 4
	Cymol	$C^{10}H^{14}$	170, 7
	Naphtaline	$C^{10}H^8$	212
	Paranaphtaline (anthracène)	$C^{14}H^{10}$	
	Chrysène	C^6H^4	
	Pyrène	$C^{15}H^4$	
	Eau	$\left. \begin{matrix} H \\ H \end{matrix} \right\} O$	100
	Acide sulfhydrique	$\left. \begin{matrix} H \\ H \end{matrix} \right\} S$	
	Acide hydrosulfocyanique	$\left. \begin{matrix} H \\ (CN) \end{matrix} \right\} S$	
	Oxyde de carbone	CO	
	Acide carbonique	CO ²	
	Bisulfure de carbone	CS ²	47
	Acide sulfureux	SO ²	— 10
	Acide acétique	$\left. \begin{matrix} H \\ (C^2H^3O) \end{matrix} \right\} O$	120
	Acide carbolique (phénol)	$\left. \begin{matrix} H \\ (C^6H^5) \end{matrix} \right\} O$	188
	Alcool crésylique (crésol)	$\left. \begin{matrix} H \\ (C^7H^7) \end{matrix} \right\} O$	203
	Alcool phlorylique (phlorol)	$\left. \begin{matrix} H \\ (C^8H^8) \end{matrix} \right\} O$	
	Acide rosolique	$C^{12}H^{12}O^3$	
	Acide brunolique	
	Ammoniaque	$\left. \begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix} \right\} N$	— 33

Nom.	Formule.	Point d'ébullition (degrés cent.)
Aniline	$\left\{ \begin{array}{c} C^6 H^5 \\ H \\ H \end{array} \right\} Az$	182
Pyridine	$(C^5 H^5)''' Az$	115
Picoline	$(C^6 H^7)''' Az$	134
Lutidine	$(C^7 H^9)''' Az$	154
Collidine	$(C^8 H^{11})''' Az$	170
Parvoline	$(C^9 H^{13})''' Az$	188
Coridine	$(C^{10} H^{15})''' Az$	211
Rubidine	$(C^{11} H^{17})''' Az$	230
Viridine	$(C^{12} H^{19})''' Az$	251
Leucoline	$(C^9 H^7)''' Az$	235
Lépidine	$(C^{10} H^9)''' Az$	260
Cryptidine	$(C^{11} H^{11})''' Az$	256
Pyrrhol	$(C^4 H^5)''' Az$	138
Acide cyanhydrique	HCAz	26,5

Cette liste n'indique pas, néanmoins, tous les éléments constitutifs du goudron de houille, mais ceux seulement que les chimistes sont parvenus jusqu'ici à en séparer. Bien plus, si nous considérons combien la houille diffère dans sa composition, si nous remarquons que les produits varient selon la température à laquelle elle a été soumise, il est évident que le goudron de houille doit être une source presque infinie de produits chimiques. Aux yeux de bien des gens, cette liste paraîtra, sans doute, un mélange désespérant et confus de dénominations qu'il est impossible de graver dans la mémoire; mais heureusement, les chimistes ont le talent de classer si bien leurs produits, que cette masse formidable de substances peut se grouper sous trois ou quatre types différents; aussi,

leurs rapports une fois connus, on éprouve peu de difficultés à se rappeler leurs noms.

Parmi ces produits, vers le bas du tableau, vous remarquerez une substance appelée *aniline*. Cette substance est pour nous d'un grand intérêt, comme étant une des principales sources des couleurs du goudron de houille. L'aniline a été découverte par Unverdorben, en 1826, parmi les produits de la distillation de l'indigo, et elle fut appelée *crystalline*, à cause de sa propriété de former avec les acides des composés cristallins. Dans la suite, Runge l'obtint de la distillation de la houille, et comme elle donnait une coloration bleue avec une solution de chlorure de chaux, il la nomma *cyanol* ou huile bleue. Plus tard encore, Fritzche obtint l'aniline par la distillation de l'indigo avec l'hydrate de potasse, et lui donna le nom qu'elle porte aujourd'hui, dérivé de *anil*, nom portugais de l'indigo. Vers cette époque, Zinin découvrit une réaction remarquable, par laquelle il retira l'aniline d'une substance appelée *nitrobenzine*; et il lui donna le nom de *benzidam*. On ne reconnut pas tout d'abord l'identité des produits obtenus par ces différents chimistes; et ce n'est que depuis les recherches du docteur Hofmann qu'on a constaté qu'ils ne formaient tous qu'un seul corps, l'aniline.

Le procédé de Zinin pour la conversion de la nitrobenzine en aniline consistait dans le traitement de ce corps par une solution alcoolique de sulfure d'ammonium. Béchamp le perfectionna beaucoup par l'emploi d'un mélange de poudre très-fine de fer et d'acide acétique, à la place du sulfure d'ammonium.

Voilà donc une légère esquisse de l'histoire de l'aniline; jusqu'au temps où fut découverte la teinture mauve, c'était simplement alors un produit de laboratoire; on la préparait en très-petite quantité à la fois, et seulement quand on en

avait besoin pour des recherches scientifiques. Toujours les chimistes se sont montrés désireux de produire artificiellement des corps naturels organiques, et ont réussi dans mainte occasion. Ce fut donc en cherchant la solution d'un de ces problèmes que je découvris le *mauve*. Je cherchais à convertir une base artificielle en quinine, alcaloïde naturel; mais mon expérience, au lieu de produire le quinine incolore, donna une poudre rougeâtre. Pris du désir de m'expliquer ce singulier résultat, je fis choix d'une autre base de constitution plus simple, c'est-à-dire d'aniline, et j'obtins alors un produit parfaitement noir. Après l'avoir purifié et séché, puis digéré dans l'esprit de vin, il me donna la teinte mauve.

Vous remarquerez que cette découverte ne dérive en aucune façon du désir de produire une matière colorante, comme on l'a dit quelquefois, mais d'expériences de nature purement théorique.

Après avoir montré cette matière colorante à quelques amis, je fus amené, par leurs conseils, à examiner la possibilité de la fabriquer sur une grande échelle, et j'en vins à tout hasard à faire un essai, non sans beaucoup de crainte d'insuccès, je dois l'avouer, d'autant plus que les chimistes qui m'y avaient engagé avaient dressé devant moi des perspectives fort peu encourageantes. La première difficulté qui se présenta dans cette entreprise fut de décider la source d'où l'on pourrait obtenir l'aniline à un prix suffisamment bas. Il était évident tout d'abord que l'indigo était une substance d'un prix beaucoup trop élevé pour qu'on pût songer à elle. Notre attention se porta, en dernier lieu, sur l'aniline extraite du goudron de houille; mais après de nombreux essais, je rencontrai de si grandes difficultés à la purifier, qu'il était pratiquement impossible de la préparer par ce moyen à des conditions raisonnables. Il ne restait plus qu'une source d'a-

niline, la nitrobenzine; mais cette préparation nécessitait l'établissement d'une fabrique nouvelle; la nitrobenzine n'était pas alors un article commercial; et bien qu'il fût possible d'en préparer de petites quantités sans difficultés considérables, quand il était question d'en obtenir des tonnes à prix limité, les obstacles se présentaient d'eux-mêmes en grand nombre.

Puisque je viens de parler de nitrobenzine, il sera nécessaire, avant d'aller plus loin, de vous dire quelque chose du corps qui sert à sa préparation, et aussi de la manière de l'obtenir en grande quantité. La nitrobenzine provient d'un dérivé du goudron de houille appelé benzine (benzole); vous la voyez mentionnée sur le tableau des produits du goudron de houille. Elle est exclusivement composée de carbone et d'hydrogène, aussi porte-t-elle le nom d'*hydrocarbure*.

La nitrobenzine a été découverte par Faraday, en 1825, un an avant celle de l'aniline par Unverdorben. Son existence dans le goudron de houille fut signalée pour la première fois par le docteur Hofmann, en 1845, et plus tard, Mansfield démontra que cette source pouvait donner naissance à une quantité presque illimitée de produits. La benzine est une huile volatile, entrant en ébullition à 80,8° centigr., 20 degrés environ au-dessous de l'eau, très-inflammable et brûlant avec une flamme fuligineuse. Quand elle est enflammée, l'eau ne peut l'éteindre, parce qu'elle flotte à sa surface. Sa vapeur forme avec l'air un mélange détonant. Elle est aussi très-dense. Je puis vous le démontrer facilement en transvasant à diverses reprises une petite quantité de vapeur de benzine d'un vase dans un autre, et ensuite en l'enflammant. Il est même plusieurs fois arrivé qu'en distillant de la benzine en grande quantité, quelque fente étant venue à se pro-

duire dans l'appareil, la vapeur trouvant issue s'écoulait en traînée le long du sol, puis s'enflammait au contact d'un foyer situé à 30 ou 40 pieds de distance et se communiquait instantanément à l'appareil.

Pour mettre ce point en lumière, je vais verser un peu de vapeur de benzine à l'extrémité supérieure d'une auge légèrement inclinée, de 14 pieds de long, et à l'autre extrémité de laquelle se trouve placée une lampe. On verra la vapeur s'écouler par degrés jusqu'à ce qu'elle atteigne la lampe; alors elle s'enflammera, et immédiatement la flamme se communiquera jusqu'à l'extrémité supérieure de l'auge. Une des plus remarquables propriétés de la benzine, c'est que, quand elle est refroidie à peu près à la température de congélation de l'eau, elle se solidifie en une belle masse cristalline. On utilise quelquefois cette propriété de la benzine quand on veut l'obtenir à un très-grand état de pureté; car les matières étrangères qui s'y rencontrent sont liquides et ne se solidifient point à 0°.

La benzine est souvent vendue sous le nom de benzine *Collas*, pour le dégraissage des habits. Mais voyons comment on la sépare du grand nombre de produits avec lesquels elle est associée dans le goudron de houille. La première opération consiste à distiller le goudron, à mesure qu'il se produit dans la fabrication du gaz, dans de grands alambics contenant un ou deux mille gallons chacun; ils sont ordinairement faits avec de vieilles chaudières. D'abord il se dégage des huiles volatiles et légères, qu'on recueille jusqu'à ce que leur densité augmente au point qu'elles ne peuvent plus flotter sur l'eau. C'est ce qui constitue le naphte du goudron brut. En poussant la distillation, on recueille des huiles lourdes ou *mortes*, suivant l'expression technique, et on ne laisse dans l'alambic qu'un résidu de goudron commun. Ce goudron est

habituellement retiré et rejeté en masses solides; mais quelquefois la distillation est poussée au delà de l'extraction des huiles mortes; elle donne un mélange solide de produits huileux, et il ne reste plus qu'une sorte de croûte ou gâteau. Nous n'avons pas maintenant à nous occuper de ces dernières substances.

L'huile légère ou naphte brut de goudron est alors purifiée au moyen d'une ou de deux distillations par la vapeur, alternant avec un traitement par l'acide sulfurique concentré. Elle se transforme ainsi en liquide incolore. Après cette purification, le naphte de goudron contient, outre la benzine, au moins quatre ou cinq autres corps qui diffèrent pour la plupart du benzole par leur volatilité moindre. Aussi, en distillant de nouveau, les premières parties recueillies, c'est-à-dire les plus volatiles, sont exclusivement de la benzine. En répétant plusieurs fois ce procédé de distillation partielle, on obtient la benzine du commerce. Quelques manufacturiers emploient des alambics d'une construction particulière, qui leur permettent d'obtenir un bon produit par un plus petit nombre de distillations. Si l'on traite la benzine par l'acide nitrique fumant (eau forte), elle subit une transformation remarquable. D'abord les deux liquides se mêlent et le mélange prend une couleur brun foncé; la température s'élève un peu; au bout de quelques instants, des vapeurs nitreuses apparaissent et le mélange entre en ébullition. Pendant cette réaction énergique, la couleur du liquide devient plus claire et finalement prend une teinte orange. Ajoutons-y maintenant de l'eau: la benzine, corps léger, se transforme en une huile lourde, de couleur jaune, tombant au fond de l'eau. Cette huile est la *nitrobenzine*. Elle fut découverte en 1834, par Mitscherlich. Elle se solidifie en masse cristalline à la température d'environ 3° centigrades. Son odeur ressemble à

celle de l'huile d'amandes amères. Avant l'introduction des couleurs du goudron de houille, elle se préparait en petites quantités et se vendait sous le nom d'essence de Myrbane, pour parfumer le savon.

L'énergie avec laquelle la benzine est attaquée par l'acide nitrique fumant fit d'abord regarder comme très-difficile la production de la nitrobenzine sur une grande échelle ; cette difficulté s'accrut encore par la nécessité de l'obtenir à un modique prix de revient. D'ailleurs, à cette époque, on ne pouvait trouver sur le marché d'acide nitrique fumant *pes. sp. 1,5*, à moins d'y mettre un prix qui en interdisait presque l'usage. Dans ces circonstances, au lieu d'acide nitrique à un grand état de concentration, on fit l'essai de deux mélanges, l'un composé de nitrate de soude et d'acide sulfurique, le second d'acide nitrique ordinaire, *pes. sp. 1,3*, et d'acide sulfurique. Le mélange d'acide sulfurique et de nitrate de soude fut préféré et employé sur une grande échelle.

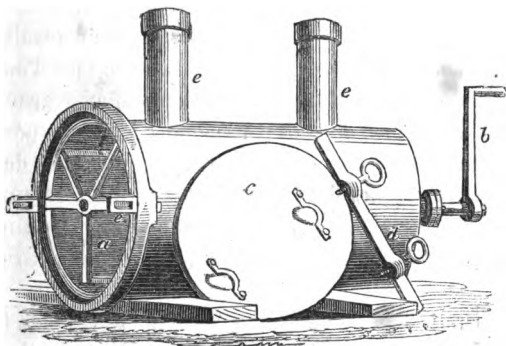


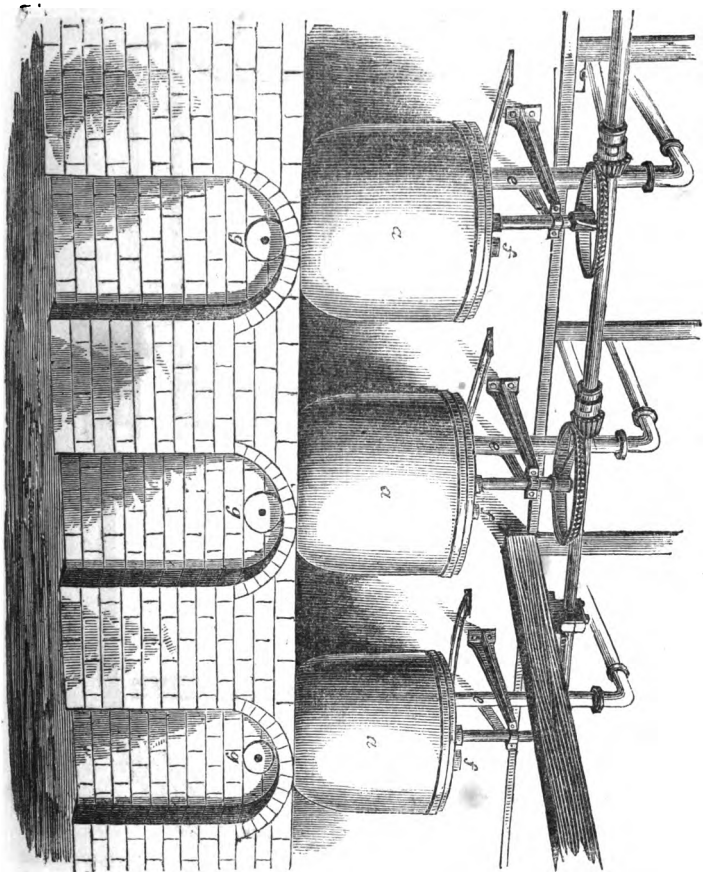
Fig. 1.

Le premier appareil employé dans la fabrication de la nitrobenzine, dans le but de préparer l'aniline pour la teinte

mauve, est reproduit dans la figure 1. Il consiste en un grand cylindre de fer de fonte, *a*, auquel s'adapte un agitateur *b*, il est fermé par une porte *c*, maintenue par une barre transversale et des vis de pression *d*. Ce cylindre pouvait contenir de 140 à 160 litres. Il était muni de deux tubulures *ee*, l'une pour l'introduction de la benzine et de l'acide sulfurique amenés par un siphon, l'autre pour la sortie des vapeurs nitreuses. Cette dernière communiquait avec un serpentín en terre où se condense toute la benzine volatilisée par la chaleur de la réaction. Le nitrate de soude était toujours introduit dans le cylindre avant la fermeture de la porte et l'application du lut. Tant que la préparation de la nitrobenzine ne fut pas comprise, il régna beaucoup d'incertitude dans sa fabrication ; il y eut même quelques explosions, mais heureusement elles ne blessèrent point les ouvriers occupés à surveiller l'appareil. En général, ces explosions provenaient d'un dégagement trop considérable d'acide nitrique, déplacé du nitrate de soude par l'acide sulfurique, avant que n'eût commencé la formation de la nitrobenzine : quand celle-ci venait à se produire, l'action chimique se manifestait avec tant d'énergie qu'il s'ensuivait une explosion. Après quelques regrettables accidents de ce genre, on finit par acquérir assez d'expérience pour obtenir une fabrication régulière. Des appareils de proportions plus considérables ont été depuis substitués aux cylindres. Les figures 2 et 3 vous représentent l'appareil maintenant usité en Angleterre pour la fabrication de la nitrobenzine.

Cet appareil (fig. 2) consiste en de grands vases de fonte, *aaa*, d'environ 1^m,50 de profondeur sur autant de largeur. Ils sont disposés en rangs et pourvus d'agitateurs mus par un levier au moyen de roues d'angle. Cette disposition est indiquée par la coupe fig. 3. Les couvercles de ces vases

Fig. 2.



sont également en fonte et se composent de deux pièces *bb'*, (fig. 3) de dimensions inégales, garnies de bords relevés, de

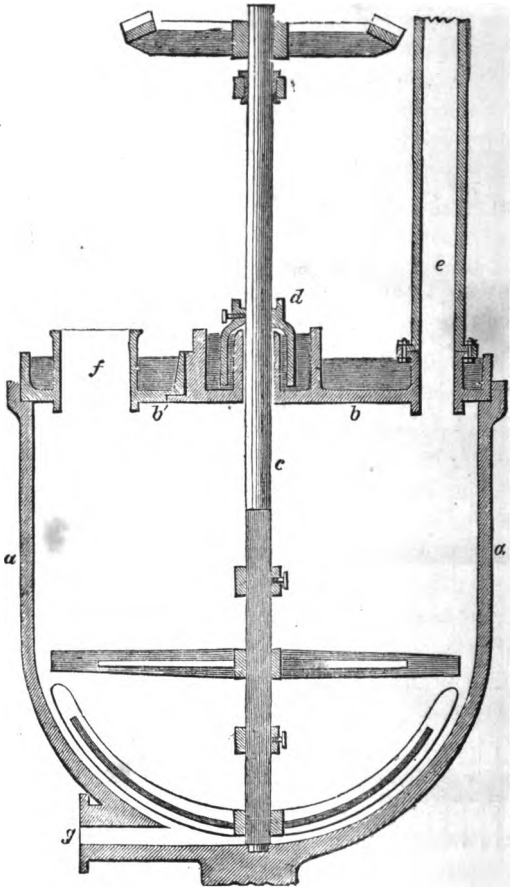
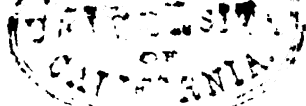


Fig. 3.



façon à pouvoir maintenir de l'eau froide en circulation sur leur surface; ceci a pour but d'aider à la condensation de la benzine, dont la distillation autrement s'opérerait trop vite par la chaleur de la réaction. La tige de l'agitateur passe au travers de la plus grande moitié du couvercle; et, à cause de la difficulté de maintenir en bon état une boîte à étoupe, qu'attacheraient les puissants réactifs nécessaires à cette production, on y a substitué une sorte de fermeture hydraulique, en prenant soin que la boîte à liquide soit large et profonde comme on le voit en *d*. Au lieu de remplir cette boîte avec de l'eau, qui, absorbant les vapeurs nitreuses, produirait une solution acide capable de détruire en peu de temps l'appareil, on le remplit de nitrobenzine. Un tuyau de fonte, *e*, traverse le couvercle et emporte les vapeurs nitreuses; il est également refroidi, afin de condenser toutes les vapeurs de benzine qui ont pu échapper à l'action réfrigérante du couvercle. Par une autre ouverture pénètrent de petits tubes servant à l'introduction des réactifs nécessaires. Il y a encore une large ouverture, *f*, pratiquée dans la plus petite moitié du couvercle; c'est par là qu'on introduit les substances qu'on peut ajouter en grande quantité à la fois. Des ouvertures sont pratiquées dans le fond de ces grandes chaudières, pour l'écoulement des produits achevés.

Le procédé de préparation de la nitrobenzine au moyen d'un mélange d'acide sulfurique et de nitrate de soude, en place d'acide nitrique, peut très-bien se pratiquer avec cet appareil, à la condition d'employer assez d'acide sulfurique pour former un sulfate acide de soude: ce sel se trouvant tout à fait liquide à la fin de l'opération, s'écoulera librement par la petite issue. On emploie le plus souvent aujourd'hui, pour la conversion de la benzine en nitrobenzine, un mélange d'acide nitrique et d'acide sulfurique concentrés. Quand

on opère par cette dernière méthode, toute la benzine est d'abord introduite par la large ouverture, on ferme le couvercle, et l'agitateur est mis en mouvement. Les acides nitrique et sulfurique sont introduits à leur tour, avec précaution, au travers des petits tubes; en prenant bien soin de ne pas ajouter trop d'acide nitrique jusqu'à l'apparition des fumées rouges. Quand on a mis toute la quantité d'acides et que la réaction a complètement cessé, on retire le produit. Il s'écoule d'abord un mélange d'acide sulfurique et nitrique, ensuite vient la nitrobenzine. On la recueille séparément et on la purifie, d'abord en l'agitant avec de l'eau, puis, en la rendant parfaitement neutre au moyen d'une solution diluée de soude. Si elle contient encore de la benzine qui ait échappé à la transformation, on l'en sépare par une distillation à la vapeur. Sur le continent, il paraît que les manufacturiers n'avaient pas bien réussi à fabriquer la nitrobenzine, à l'époque où elle commença à devenir un article commercial; leur difficulté semble être résultée de ce qu'ils opéraient dans des vases en terre, qui sont à la fois dangereux et incommodes; ce ne fut, je crois, qu'après avoir pris des renseignements en Angleterre qu'ils sont devenus capables de produire ce corps à un prix modéré.

Arrivons maintenant aux procédés de conversion de la nitrobenzine en aniline. J'ai déjà rappelé que Zinin avait été le premier à découvrir que la nitrobenzine peut se transformer en aniline ou, comme il la nommait, en *benzidam*. Son procédé consistait à traiter une solution alcoolique de nitrobenzine par l'ammoniaque et l'hydrogène sulfuré. Mais quoique la découverte de ce procédé fût d'une grande importance à beaucoup de points de vue, il s'y rencontrait encore bien des lenteurs. Béchamp trouva qu'en employant un mélange d'acide acétique et de fer très-divisé, au lieu d'ammoniaque

et d'hydrogène sulfuré, la nitrobenzine se transformait très-rapidement en aniline. Ce procédé est jusqu'ici le meilleur qui ait été proposé pour la fabrication de l'aniline en grandes quantités. Beaucoup d'autres réactifs ont été indiqués, tels que l'arsénite de soude, le zinc pulvérisé, etc., mais aucun d'eux n'a été reconnu aussi avantageux que le fer et l'acide acétique.

Dans la pratique du procédé de Béchamp, on se servait d'abord de cylindres semblables à ceux qu'on employait pour la nitrobenzine (fig. 1). Le cylindre était placé dans un fourneau en maçonnerie et chauffé au moyen d'un petit foyer. On introduisait d'abord de la limaille de fer, puis on fixait hermétiquement la porte. Une première tubulure se liait à l'extrémité supérieure d'un serpentín en fonte au moyen d'un tube d'ajustage; à une seconde tubulure s'adaptait un tube en siphon, servant à introduire la nitrobenzine et l'acide acétique. En opérant sur une grande échelle, il est nécessaire de n'ajouter la nitrobenzine et l'acide acétique qu'en petites quantités à la fois. Autrement, il s'opère une réaction assez violente pour faire éclater l'appareil. Mais si l'on opère avec précaution, il n'est point de difficulté à craindre, surtout si l'agitateur fonctionne bien. Pendant le temps mis à charger l'appareil, une quantité de liquide à déjà distillé; on la remet dans le cylindre, on allume le feu, et la distillation de l'aniline s'opère.

La principale modification introduite dans ce procédé consiste à faire usage d'une haute pression ou de vapeur surchauffée au lieu de feu pour la distillation, et à faire fonctionner l'appareil, non plus à la main, mais par un moteur à vapeur. La figure 4 représente l'appareil aujourd'hui généralement employé pour la préparation de l'aniline.

Vous remarquerez que l'agitateur, qui est mu par des roues

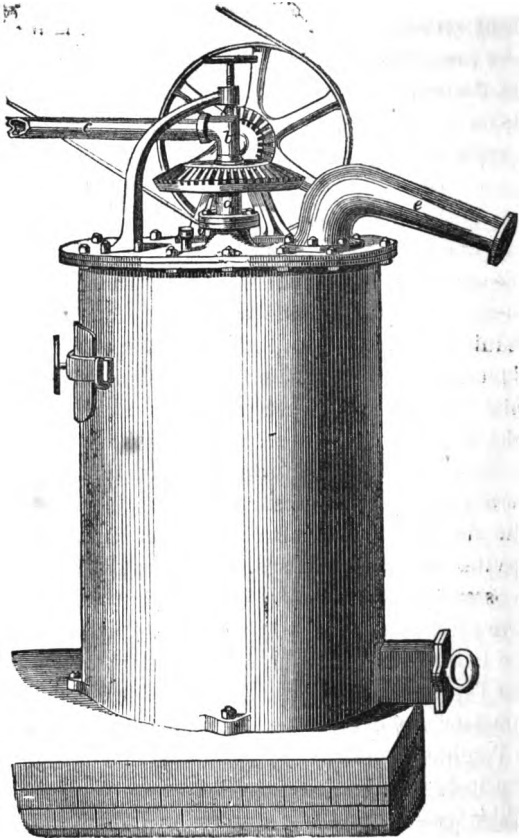


Fig. 4.

d'angles, a une tige ou axe creux, *a*, comme on le voit en coupe fig. 5. Cet axe se termine par un coude *b*, en communication avec le conduit de vapeur *c*, et maintenu inférieu-

rement par une vis, de sorte que, quand la vapeur est envoyée, elle traverse le canal creux jusqu'à l'extrémité de l'axe et s'échappe ensuite par le fond *d*, jusqu'au sein des pro-

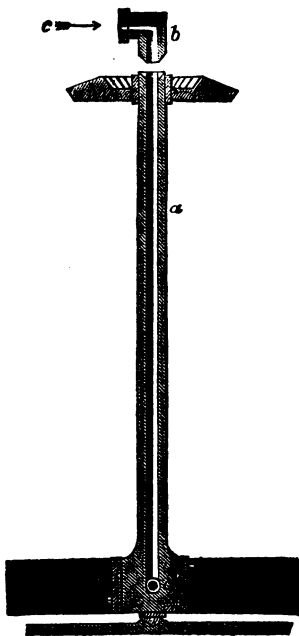


Fig. 5.

duits; de cette manière l'aniline est volatilisée, et passe avec la vapeur à travers la tubulure *e*, puis se condense dans un serpentín non indiqué par la figure. L'aniline ainsi obtenue est généralement soumise à une seconde distillation, et quelquefois avec un peu de chaux ou de soude caustique, afin de décomposer un corps appelé acétalinite, qui se produit sou-

vent dans la fabrication de l'aniline, spécialement si l'opération est conduite avec le feu au lieu de la vapeur.

L'aniline du commerce a en général une teinte d'ambre pâle ; quand elle est chimiquement pure, elle est incolore ; mais si on la conserve longtemps, elle devient tout à fait brune. Elle possède une odeur caractéristique, légèrement vineuse quand elle est pure. Elle brûle avec une flamme fuligineuse, mais n'est pas très-inflammable. Son point d'ébullition est 182° centigrades. Une de ses réactions les plus caractéristiques est son pouvoir de produire une coloration bleue ou bleue violette avec le chlorure de chaux. J'aurai bientôt occasion d'y revenir. L'aniline diffère entièrement de la benzine et de la nitrobenzine, en ce qu'elle est parfaitement soluble dans les acides dilués ; cela tient à ce que, étant une base organique, elle forme des composés avec les acides. Ainsi, avec l'acide chlorhydrique, elle forme du chlorhydrate d'aniline, avec l'acide sulfurique du sulfate d'aniline, etc.

Nous allons maintenant, d'une manière rapide et générale, jeter un coup d'œil sur les transformations chimiques qui se produisent dans la conversion de la benzine en nitrobenzine et aniline.

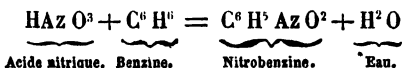
La benzine, comme je l'ai déjà établi, est un hydrocarbure ; c'est-à-dire un corps uniquement composé de carbone et d'hydrogène. Elle est représentée par la formule



Elle est traitée par l'acide azotique, qui contient

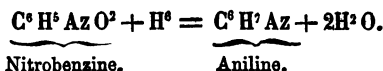


L'acide nitrique agit sur la benzine et y introduit son azote et une partie de son oxygène ; il chasse en même temps l'hydrogène et forme de l'eau.



Quand la nitrobenzine est traitée par le fer et l'acide acétique, elle se convertit en aniline sous l'influence du gaz hydrogène, qui s'y trouve à l'état naissant, ce qui arrive toutes les fois qu'il se dégage d'une combinaison.

Cet hydrogène s'unit avec l'oxygène de la nitrobenzine, et s'en sépare à l'état d'eau ; en même temps deux atomes d'hydrogène se combinent avec la nitrobenzine désoxygénée et forment de l'aniline.



Maintenant que nous avons vu les diverses opérations que nécessite l'extraction de l'aniline du goudron de houille, nous sommes préparés à l'étude de ses dérivés colorés. Nous commencerons d'abord par la première des couleurs tirées du goudron, par la *teinte mauve*. Je vous ai déjà fait l'histoire de sa découverte, je vais maintenant vous dire comment on l'obtient.

Tout d'abord, l'aniline et l'acide sulfurique, dans les proportions convenables pour la formation du sulfate d'aniline, sont mêlés avec de l'eau au sein d'une grande chaudière et chauffés à l'ébullition jusqu'à dissolution complète. On fait ensuite dans une autre grande chaudière une dissolution de bichromate de potasse. Ces deux dissolutions sont mêlées, après refroidissement, dans une troisième cuve encore plus grande, et on les abandonne à elles-mêmes un jour ou deux. Il se forme ainsi en grande quantité un précipité noir très-fin : on le recueille sur de larges filtres, on le lave à l'eau et on le sèche. Quand il est sec, il forme une poudre noir de

suie, d'un aspect peu agréable, qui contient avec le mauve plusieurs produits ; le plus gênant est une sorte de résine brune, soluble dans la plupart des dissolvants de la matière colorante elle-même.

On a enlevé d'abord cette substance résineuse en la faisant digérer avec le naphte de goudron antérieurement à l'extraction de la matière colorante, qui s'effectuait ensuite au moyen de l'alcool méthylique ; la dissolution ainsi obtenue, après distillation, donnait le mauve sous forme d'une masse fusible couleur de bronze.

Quand on faisait digérer le précipité noir avec le naphte ou avec un fort alcool, l'opération se faisait en vase clos soumis à une forte pression, ou communiquant avec un appareil à condensation ; sans cela, des quantités considérables de ces précieux dissolvants se trouvaient perdues, et l'on éprouvait de grandes difficultés à avoir des appareils en bon état, à cause du caractère *pénétrant* de ces liquides. Il fallait aussi substituer d'autres matériaux à ceux employés d'ordinaire par les ingénieurs à la confection de bons joints aux trous d'homme, et pourvoir à un grand nombre d'autres menus détails, qui semblent en apparence d'importance minime, mais qui amènent un nombre étonnant de difficultés et d'ennuis. Cette méthode d'extraction s'est cependant matériellement améliorée par la substitution des alcools méthyliques dilués aux alcools concentrés ; car l'alcool faible dissout toute la matière colorante, et seulement une faible partie de la matière résineuse ; de sorte qu'aujourd'hui la digestion avec le naphte de goudron n'est plus jugée nécessaire.

La dissolution de la matière colorante dans l'alcool dilué est placée dans une chaudière, et l'alcool est éliminé par distillation, la matière colorante restant dans la solution aqueuse. On la filtre et on la précipite avec de la soude

caustique. On la recueille ensuite sur un filtre, on la lave à l'eau, on l'égoutte jusqu'à consistance de pâte épaisse, et on la dessèche, s'il y a nécessité.

Le mauve solide se dissout très-facilement dans l'esprit de vin, formant une solution de couleur intense; il est aussi légèrement soluble dans l'eau, mais la solution aqueuse forme en refroidissant une sorte de gelée.

La formation du mauve ou pourpre d'aniline par la réaction du bichromate de potasse sur le sulfate d'aniline est un procédé d'oxydation; et depuis la publication de la spécification primitive au *Patent office*, on a pris, pour la préparation de cette matière colorante, un grand nombre de brevets dans lesquels le bichromate a été remplacé par d'autres agents d'oxydation, tels que le peroxyde de plomb, le permanganate de potasse, le peroxyde de manganèse, le chlorure de chaux, le ferrocyanure de potassium, le chlorure de cuivre, etc.; mais je ne crois pas qu'il soit utile de discuter spécialement ces divers procédés; l'expérience ayant démontré que le bichromate de potasse et un sel d'aniline, réactifs les premiers proposés, l'emportent sur tous les autres, et sont aujourd'hui à peu près universellement employés pour la préparation du pourpre d'aniline. Le meilleur procédé, après celui-ci, semble être celui de Dale et Caro, où l'on emploie le chlorure de cuivre.

L'affinité du pourpre d'aniline pour la soie ou la laine est très-remarquable. Je prends de la laine, je la passe au travers d'une dissolution de mauve : vous voyez combien est grande la rapidité d'absorption, même avec une solution très-diluée. Le pourpre d'aniline est offert sur le marché sous trois états différents, en pâte, en solution et en cristaux. Ce sont les cristaux qu'on emploie le moins souvent, parce

qu'ils coûtent plus cher, sans offrir au consommateur quelques avantages compensateurs.

Le mauve est de tous les pourpres du goudron de houille la teinte la plus stable et celle qui résiste le mieux à l'action de la lumière.

Je vais essayer maintenant de vous donner une idée de la proportion des divers produits que l'on peut obtenir de cent kilogrammes de houille, et, à cet effet, je les ai disposés dans le tableau suivant avec leurs poids respectifs.

	kil.	gr.
Houille.....	100	0
Goudron de houille.....	10	340
Naphte de goudron.....	0	241
Benzine.....	0	76
Nitrobenzine.....	0	120,0
Aniline.....	0	64,0
Mauve.....	0	7

Vous voyez la faible proportion de matière colorante qu'on peut obtenir de la houille ou du goudron de houille. Toutefois, heureusement, il est une chose qui compense jusqu'à un certain point ce résultat, c'est la merveilleuse intensité de cette matière colorante. Je vais mettre en évidence cette remarquable propriété. Voici un grand vase contenant 9 gallons ou 40 litres d'eau; j'y ajoute une solution contenant un grain de mauve, et j'éclaire le liquide avec la lampe à magnésium: vous voyez que ce seul grain (0,05) a coloré cet énorme volume d'eau. Un gallon d'eau pèse 70 000 grains, le poids de ces 9 gallons d'eau est donc de 630 000 grains; et la solution pour une seule partie de mauve contient 630 000 parties d'eau.

Je vous ai montré les opérations multiples que l'on doit

pratiquer tour à tour pour extraire le mauve du goudron de houille ; j'ai également indiqué quelques-uns des obstacles qu'il a fallu surmonter avant d'être arrivé à pouvoir le produire sur une grande échelle. Nous avons ainsi jeté les fondements de notre sujet ; dans notre prochaine leçon, j'espère vous parler un peu plus du mauve et vous donner ensuite un exposé des nombreuses autres matières colorantes dont il peut être considéré comme le père.

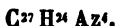
Deuxième Leçon (Lundi 14 décembre)

Le mauve, le magenta et quelques-uns de leurs dérivés.

« Il vous souvient que, dans ma dernière leçon, nous avons franchi tous les degrés qui séparent la houille de la couleur. Nous avons vu comment le goudron provenait de la houille, comment le naphte et la benzine étaient séparés du goudron, comment la nitrobenzine et l'aniline se préparaient avec la benzine, et nous avons terminé par un exposé des procédés par lesquels le pourpre d'aniline ou le mauve s'extrait de l'aniline. Nous allons maintenant continuer l'étude de quelques-unes des plus remarquables propriétés du pourpre d'aniline.

Cette matière colorante est quelquefois fournie aux consommateurs sous forme de cristaux, remarquablement belle et pure. On a constaté que ce produit est un sel d'un composé qui porte en chimie le nom de base organique. Cette base a

été appelée *mauvéine*; elle se compose exclusivement de carbone, d'hydrogène et d'azote dans les proportions suivantes :



La mauvéine, bien que la base du pourpre d'aniline, quand elle est en dissolution, n'a pas une couleur pourpre, mais une couleur de violet sombre, à l'état solide, c'est une poudre cristalline presque noire. Toutefois, dès qu'elle est mise en contact avec un acide de façon à former un sel, sa dissolution prend la couleur pourpre. Ce phénomène a lieu même avec un acide faible comme l'acide carbonique. Voici une solution diluée de mauvéine; vous remarquerez la couleur violet sombre qu'elle possède; mon préparateur va lancer contre elle son haleine, pendant quelques instants seulement: l'acide carbonique de sa respiration se combinera avec la mauvéine, qui prend aussitôt la couleur ordinaire du pourpre d'aniline.

La mauvéine est un réactif chimique très-puissant; il décompose aisément les sels ammoniacaux. C'est ce qu'on remarque sans peine en faisant chauffer de la mauvéine avec du chlorure d'ammonium et un peu d'eau; du gaz ammoniac se dégage en abondance, comme on peut le reconnaître, non-seulement à son odeur, mais encore aux fumées blanches qu'il produit en présence de l'acide chlorhydrique.

Les sels de mauvéine sont de beaux cristaux et possèdent un éclat métallique d'un vert splendide. Le produit commercial cristallisé est un acétate. La mauvéine possède une des propriétés particulières de l'indigo. Quand on traite l'indigo par des agents réducteurs, comme un mélange de sulfate de fer et de chaux, on le rend presque incolore et soluble; mais aussitôt que cet indigo incolore est soumis à l'influence oxy-

dante de l'atmosphère, il reprend rapidement sa couleur bleue primitive. Je parle ici de la dissolution d'indigo dont les teinturiers font un si fréquent usage. Si l'on soumet la mauvéine à un traitement pareil, elle est aussi presque décolorée et se transforme en un liquide jaune d'un brun pâle; mais à peine exposée à l'air, elle reprend sa couleur primitive beaucoup plus vite que l'indigo. Ce phénomène remarquable peut être mis en évidence d'une manière frappante. Si l'on fait bouillir une solution alcoolique de sel de mauvéine avec des rognures de zinc dans un tube scellé et préalablement privé d'air, la solution pourpre foncé perd graduellement sa couleur et prend une teinte pâle d'un brun jaunâtre.

Voici un tube contenant du pourpre d'aniline décoloré de cette façon; je l'ouvre, l'air y pénètre, et la solution reprend instantanément sa couleur pourpre première.

L'indigo ordinaire est complètement insoluble dans l'eau; par conséquent, sa propriété de devenir soluble aussi bien qu'incolore, quand il est traité par des agents réductifs, est d'une grande valeur pratique; le teinturier, plongeant ses étoffes dans cette solution d'indigo, et les exposant ensuite à l'influence oxydante de l'air, obtient une matière colorante fortement fixée dans la fibre même des matières. Mais comme le mauve est toujours soluble dans l'eau, cette propriété n'a pour lui aucune valeur pratique.

A l'époque de l'introduction du pourpre d'aniline dans la teinture, comme c'était la première couleur de ce genre qui paraissait dans l'industrie, il fallut lutter contre bien des préventions; de plus, il était d'une nature toute particulière et exigeait dans son application des procédés nouveaux ou modifiés. Ces difficultés cependant une fois surmontées, ses progrès devinrent très-rapides. Il fut d'abord employé par les teinturiers ou imprimeurs sur soie; son application à la soie était

comparativement facile, et ce ne fut que quelques années plus tard qu'il fut adopté pour l'impression sur calicot.

Je me rappelle parfaitement que, la première fois que j'engageai un imprimeur sur calicot à faire l'essai de cette couleur, la seule réponse que j'obtins fut qu'elle était trop chère, et ce ne fut environ que deux ans plus tard, quand les imprimeurs français eurent appliqué le pourpre d'aniline sur leurs cotons, qu'on commença à s'en préoccuper en Angleterre dans l'industrie des tissus imprimés.

On verra que l'introduction d'une nouvelle couleur du goudron de houille après le mauve fut relativement chose très-aisée. Les difficultés qu'avait présentées la fabrication de toutes les matières premières avaient été surmontées, aussi bien que les obstacles dans la voie des applications pratiques des couleurs d'aniline aux arts.

Dirigeons maintenant notre attention sur une matière colorante souvent confondue avec le pourpre d'aniline. Je l'ai désignée du nom de *bleu de Runge*, parce qu'elle a été d'abord observée par Runge. J'ai déjà rappelé que Runge, quand il obtint pour la première fois l'aniline, la nomma *cyanole*, ou huile bleue, à cause de la solution colorée en bleu qu'elle donnait avec le chlorure de chaux.

Après la découverte du mauve, je soumis naturellement à l'expérience le produit coloré de Runge pour voir s'il contenait du pourpre d'aniline ; le résultat de mes essais fut purement négatif. Cependant, quelques années plus tard, je fus intrigué en apprenant que les manufacturiers français commençaient à produire le pourpre d'aniline par la réaction du chlorure de chaux sur un sel d'aniline. Accablé d'occupations à cette époque, il me fut impossible d'examiner sérieusement la question ; ce ne fut qu'un peu plus tard, après une étude approfondie de ces résultats en apparence opposés, que je pus

les expliquer. Je vais reproduire les expériences de Runge, et, pour cet effet, prendre une solution de chlorhydrate d'aniline, en y ajoutant une solution très-diluée de chlorure de chaux; j'ai soin de n'en pas ajouter une trop grande quantité. Voici que la solution se transforme et devient légèrement opaque. A la lumière du jour, elle a l'aspect de l'indigo; mais si je l'éclaircis par une addition d'alcool, et si je la place devant la lampe à magnésium, elle prend une brillante couleur, d'un bleu presque pur, tout à fait différente du pourpre d'aniline.

J'ai dernièrement réussi à obtenir ce produit bleu à l'état solide, en traitant une solution de chlorhydrate d'aniline par une solution diluée de chlorure de chaux, et en précipitant la matière colorante qui en résulte par du sel ordinaire. Ainsi obtenu, il n'est pas pur; on peut le recueillir sur un filtre; un traitement à froid par l'éther ou la benzine sépare une grande quantité de matières impures de couleur brune, et la matière colorante reste à l'état solide. Cette substance se dissout dans l'alcool, formant une solution d'un bleu presque pur, et sert à teindre la soie en bleu ou bleu violet.

Une dissolution alcoolique de bleu de Runge se comporte avec la potasse caustique tout différemment du pourpre d'aniline; elle forme, au lieu de violet, une solution colorée en brun rougeâtre. Aussi ne peut-il plus y avoir de raison pour confondre ce corps avec le pourpre d'aniline, puisqu'il en diffère entièrement par la couleur et par les propriétés chimiques. Mais comme cette matière colorante se produit par l'oxydation du chlorhydrate d'aniline au moyen du chlorure de chaux, comment se fait-il qu'un manufacturier français ait réussi à préparer le pourpre d'aniline par les mêmes réactifs? La réponse à cette question me semble bien facile. Le manufacturier a fait un pas de plus, il a fait bouillir son produit,

Si je prends une pièce de soie teinte avec le bleu de Runge, et si, au lieu de la faire bouillir, ce qui la mouillerait et la rendrait difficile à manipuler, je la soumetts à une opération équivalente, en la chauffant à la vapeur, il s'opère une transformation remarquable, le bleu de Runge se change en mauve. Nous avons ainsi élucidé le mystère et découvert que par l'action du chlorure de chaux sur le chlorhydrate d'aniline, nous obtenons d'abord le bleu de Runge; puis, qu'en chauffant ce bleu, nous le transformons en mauve. Le bleu de Runge est un corps très-instable, sans valeur pratique, parce que la solution alcoolique se changeant en mauve au bout d'un jour ou deux, ce changement s'opère directement par l'ébullition.

Arrivons maintenant à une autre matière colorante, bien connue de vous tous, je veux dire le *magenta*, connue aussi sous les noms de *roséine*, *fuchsine*, *rouge d'aniline*, etc., etc. La découverte de ce corps et sa fabrication ont été en dépendance étroite et étrange avec la source choisie pour la préparation de l'aniline pour le mauve. Si l'on avait employé l'aniline contenue dans le goudron de houille, ou l'aniline extraite de l'indigo, pour la préparation du mauve, au lieu de celle qui s'extrait de la benzine du commerce, le magenta et tout son cortège de dérivés colorants seraient, selon toute probabilité, restés inconnus jusqu'à ce jour, attendu que le magenta ne peut pas s'obtenir de l'aniline pure, et qu'il exige la présence et la réaction d'un second corps.

Vous remarquerez, en vous reportant au tableau des produits du goudron de houille, que tout près de la benzine se trouve une substance appelée toluol, et dont le point d'ébullition est assez voisin de celui de la benzine. C'est que le toluol est toujours contenu dans la benzine du commerce et possède beaucoup de ses propriétés. Avec l'acide nitrique, il

forme le nitrotoluol, très-semblable à la nitrobenzine; avec le fer et l'acide acétique, il se convertit en une base, la toluidine, très-semblable à l'aniline, sauf qu'elle est solide au lieu de liquide quand elle est pure. C'est pourquoi l'aniline extraite de la benzine du commerce contient toujours un peu de toluidine, et c'est là le second corps requis pour la formation du magenta.

On a imaginé pour la distillation partielle du naphte de goudron de houille un appareil dans lequel ses éléments constituants peuvent être séparés l'un de l'autre, de façon à pouvoir obtenir ainsi de la benzine pure ou du toluol pur (1). Quand on a obtenu ces hydrocarbures, on peut préparer l'aniline pure et la toluidine pure, puis les mêler dans les proportions voulues pour faire le magenta. Ce procédé toutefois n'est pas très-généralement employé, mais la qualité du mélange de toluidine et d'aniline s'obtient par distillation, en notant les quantités qui se dégagent aux différentes températures. La nécessité de la toluidine avec l'aniline pour la production du magenta a été découverte par le docteur Hofmann; il trouva qu'on ne pouvait l'obtenir ni par l'aniline parfaitement pure, ni par la toluidine parfaitement pure, mais qu'un mélange de ces deux bases le produisait en quantité. Le magenta fut probablement remarqué pour la première fois par Natanson, en 1856, dans son étude de l'action du chlorure d'éthylène sur l'aniline; et ensuite par le docteur Hofmann en 1858, quand il étudiait l'action du tétrachlorure de carbone sur l'aniline. Mais la découverte du magenta appliqué à l'industrie est due à M. Verguin, de Lyon, en 1859, trois ans après la découverte du mauvé. Le procédé de M. Verguin con-

(1) Voyez *Spécification de Clarke*. A. D. 1863, 5 juin, n° 1 405.

sistait à traiter l'aniline du commerce par un liquide fumant, appelé tétrachlorure d'étain; il fut appliqué pour la première fois par MM. Renard frères, de Lyon. Depuis 1859, plusieurs brevets ont été pris pour la production de cette matière colorante par la réaction sur l'aniline de presque tous les agents chimiques connus, capables ou non de former le magenta. Je mentionnerai un procédé très-employé jadis et qui est encore pratiqué jusqu'à un certain point en Allemagne : il consiste à faire le magenta avec l'aniline du commerce et le nitrate de mercure. Avec beaucoup de soin, ce procédé réussit très-bien, et la matière colorante produite est de bonne qualité. A l'époque de son introduction, le magenta préparé par cette méthode n'était pas purifié; on l'envoyait brut sur les marchés; de sorte qu'avant de s'en servir, le teinturier avait à l'extraire au moyen de l'eau. Dans la préparation du magenta par ce procédé, on recouvre à l'état métallique tout le mercure du nitrate employé. Malgré cet avantage considérable, l'emploi des sels de mercure est regrettable, à cause de leur influence funeste et délétère sur la santé des ouvriers.

Le procédé qui l'a emporté sur presque tous les autres, est celui qui emploie l'acide arsénique. Il a été proposé par Medlock, qui a pris un brevet en janvier 1860. Ce brevet est fameux à cause de la masse de procès qu'il a soulevés, montrant ainsi qu'un breveté ne doit pas être seulement un inventeur, mais encore un légiste, et même davantage; qu'il doit être assez habile pour établir avec précision ce que dans son brevet il est en droit de réclamer ou d'abandonner au domaine public, et aussi pour rédiger sa spécification de telle sorte que toutes les intelligences du monde ne soient point capables de découvrir la plus légère irrégularité dans sa description. C'est là un malheur commun à tous les inventeurs; en voulant garantir leurs droits d'une manière complète, ils

finissent par s'apercevoir qu'ils ont émis des prétentions fort exagérées.

La fabrication du magenta, comme elle se pratique aujourd'hui, consiste dans un procédé très-simple. Elle a lieu dans un appareil à peu près semblable à celui que présente la fig. 6. Il se compose d'une grande cuve en fer *a*, d'environ 1^m,30 de diamètre, enclavée dans un fourneau de briques; elle est munie d'un agitateur *b* fonctionnant à la main. Toute la garniture de cet agitateur est fixée au couvercle, de telle sorte

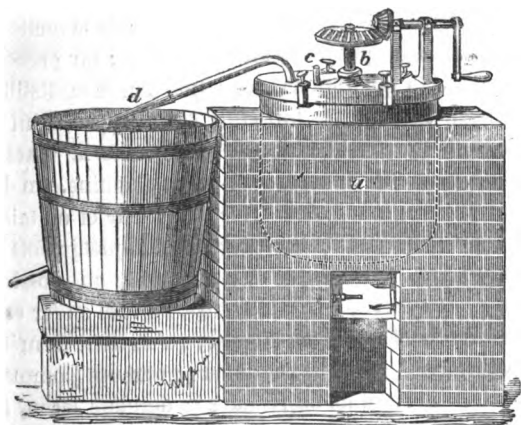


Fig. 6.

que l'agitateur, le couvercle et tous les accessoires peuvent être enlevés au moyen d'une grue ou de tout autre appareil convenable. Il y a aussi un tube recourbé fixé dans le couvercle et communiquant avec un serpentin condensateur *d* au moyen d'un joint ou coude qu'on peut appliquer ou enlever à volonté. Pour la préparation du magenta, on introduit ensemble dans l'appareil une quantité d'aniline, contenant en-

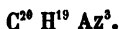
viron 25 pour cent de toluidine, et une solution presque saturée d'acide arsénique, on mêle avec soin en faisant fonctionner l'agitateur. Les matières sont dans la proportion d'une partie d'aniline pour une partie et demie d'une solution à 75 pour cent d'acide arsénique. Quand tout est bien mêlé, on allume le feu; on chauffe pendant quelque temps, la distillation commence; c'est d'abord de l'eau, puis de l'eau et de l'aniline, enfin de l'aniline à peu près pure.

L'opération n'est terminée qu'au bout de quelques heures; pour découvrir le point où elle est complète, on plonge de temps en temps une tige de fer, au moyen de laquelle on retire une partie du produit pour l'examiner; on prend note, en outre, de la quantité d'aniline que donne la distillation. Le chauffage terminé, on introduit dans l'appareil un tuyau de vapeur, et on envoie la vapeur dans toute la masse fondue; elle a pour effet de séparer un excès d'aniline. On dévisse alors le couvercle, on l'enlève avec l'agitateur et on laisse refroidir le produit avant de le retirer. On fait quelquefois usage d'un appareil plus compliqué et plus grand, qui possède sur les autres des avantages considérables. Le vase en fer est plus grand et pourvu d'une issue latérale, qu'on tient fermée pendant l'opération. La tige de l'agitateur est creuse (comme dans l'appareil pour l'aniline décrit dans la dernière leçon, fig. 4) et mise en mouvement par la vapeur. Quand l'opération du chauffage est terminée, la vapeur est lâchée par le conduit de la tige, et après l'addition de l'eau, le produit est chauffé jusqu'à l'ébullition, on le fait écouler ensuite par l'ouverture latérale de la cuve. Par cette disposition, il n'est plus nécessaire d'enlever le couvercle de l'appareil, et il ne faut plus retirer le produit à l'aide des moyens mécaniques, comme dans l'appareil décrit précédemment.

Le produit brut obtenu en chauffant l'aniline et l'acide ar-

sénique est ensuite transporté dans des cuves, on le fait bouillir avec de l'eau et on le filtre. On y ajoute du sel commun, qui précipite le magenta brut. On le recueille et on le dissout dans l'eau bouillante; on le filtre de nouveau; la solution, en se refroidissant, dépose la matière colorante à l'état cristallin. Cette matière, après une seconde cristallisation, constitue le magenta du commerce.

Ce magenta du commerce consiste en brillants cristaux, quelquefois d'un demi-pouce de longueur, ayant un aspect métallique d'un beau vert d'or; ils se dissolvent presque entièrement dans l'eau chaude, formant une dissolution d'un rouge pourpre foncé. M. le docteur Hofmann, qui a soigneusement étudié la nature chimique du magenta, a trouvé que c'est le sel d'une base organique nommée par lui rosaniline. Cette base peut s'extraire du produit commercial en le dissolvant dans l'eau chaude et le faisant bouillir avec un alcali ou un alcalino-terreux, comme l'ammoniaque, la potasse ou la chaux. Elle devient alors presque incolore, et, après filtration, la rosaniline se sépare, par refroidissement, de la solution claire, à l'état de cristaux incolores. Elle se compose, quand elle est anhydre, de carbone, d'hydrogène et d'azote, mais en général elle contient aussi un équivalent d'eau. La base anhydre a pour formule :



Cette base incolore devient immédiatement d'un rouge sombre en se combinant avec un acide; je puis vous montrer, en chauffant un peu avec de l'acide acétique, comment la couleur est immédiatement développée. Le magenta qu'on obtient en faisant chauffer l'aniline du commerce avec du nitrate de mercure est le nitrate de rosaniline; celui qu'on obtient avec l'acide arsénique est l'arséniate. Mais dans le procédé de puri-

fication, l'arséniate se transforme en chlorhydrate, et c'est ce dernier sel qu'on trouve le plus généralement sur le marché. On fabrique encore d'autres sels pour le commerce, tels que l'oxalate et l'acétate, surtout quand on veut avoir un produit d'une grande pureté. Ces sels se préparent généralement au moyen de la rosaniline pure, que l'on combine avec l'acide voulu, et qu'on sépare de l'eau par voie de cristallisation.

L'acétate de rosaniline cristallise en magnifiques octaèdres, doués à un très-haut degré de l'éclat métallique ordinaire vert d'or; c'est aussi le plus soluble de tous les sels connus de rosaniline. Les sels de rosaniline ont une très-grande affinité pour les fibres animales; ils ne résistent pas cependant à l'action de la lumière au même degré que le mauve. Tous les dérivés de la rosaniline possèdent aussi pour les fibres animales une affinité égale dans beaucoup de cas à celle du magenta lui-même.

Quand je vous ai parlé du pourpre d'aniline, je vous ai montré que, sous l'influence d'agents réducteurs, il devient incolore, ou à peu près, mais qu'il reprend sa couleur primitive aussitôt qu'il est exposé à l'oxygène de l'air. Les sels de rosaniline ou magenta sont aussi décolorés par les agents réducteurs; mais, à l'opposé du pourpre d'aniline, la couleur ne revient pas par l'exposition à l'air. M. le docteur Hofmann a trouvé que dans ces cas il se produit une nouvelle base organique, qu'il a appelée *leucaniline*. Cette substance diffère de la rosaniline seulement en ce qu'elle contient une quantité additionnelle d'hydrogène. Elle peut être retransformée en rosaniline au moyen d'agents d'oxydation, tels que le bichromate de potasse, etc.

Il existe une autre réaction de la rosaniline toute particulière. Quand cette base est mise en contact avec de l'acide cyanhydrique, au lieu de former un cyanhydrate coloré de

rosaniline, elle donne un corps parfaitement incolore qui n'est pas un sel, mais une base. M. le docteur Hugo Müller, qui a découvert ce fait remarquable, a donné à ce nouveau corps le nom de *cyanhydrosaniline*. Nous aurons l'occasion de revenir sur cette substance, ainsi que sur la leucaniline.

On obtient, dans la préparation du magenta, un second produit commercial appelé *phosphine*, et que M. E. Nicholson a le premier fait connaître. M. le docteur Hofmann, qui l'a étudiée, a trouvé qu'elle contient aussi une base organique à laquelle il a donné le nom de *chrysaniline*.

On ne peut pas produire à volonté, soit la phosphine, soit la chrysaniline, et la quantité qu'on en obtient dans la fabrication du magenta est très-variable. Dans l'obscurité, la chrysaniline est plutôt d'un jaune orange; elle diffère de la rosaniline, base du magenta, en sens contraire de la leucaniline, c'est-à-dire qu'elle contient deux atomes en moins d'hydrogène. La leucaniline, la rosaniline et la chrysaniline ont les formules suivantes :

Leucaniline.....	$C^{20} H^{21} Az^3$
Rosaniline.....	$C^{20} H^{19} Az^3$
Chrysaniline.	$C^{20} H^{17} Az^3$

La phosphine sert principalement à former l'écarlate avec le magenta. Elle ne se transforme pas en magenta; elle n'est décolorée ni par les agents réducteurs, ni par l'acide cyanhydrique; aussi ne semble-t-elle pas appartenir à la même classe de principes colorants que la rosaniline.

MM. Girard et Delaire ont extrait trois nouvelles couleurs des résidus obtenus dans la fabrication du magenta. Mais j'ai le regret de dire que le temps dont je dispose ne me permet pas d'entrer dans les particularités de ces produits. Je crois,

du reste, qu'il n'ont pas encore été introduits dans le commerce.

On fait aujourd'hui usage du magenta, moins comme teinture que comme source d'autres couleurs. C'est ce qui fait que sa fabrication a pris de très-grands développements; les manufacturiers le regardent maintenant comme une matière première, comme on considérait autrefois l'aniline, aux premiers temps du pourpre d'aniline.

Examinons à présent quelques-uns des dérivés du magenta, et d'abord étudions le *bleu d'aniline* ou *bleu de Lyon*. Si l'on traite l'aniline par un sel de rosaniline ou de magenta, il se produit un changement remarquable; d'abord la couleur devient graduellement pourpre, puis ensuite, à mesure que l'ammoniaque se dégage, elle devient complètement bleue. Cette réaction particulière a été observée par MM. Girard et Delaire; et ils ont trouvé que ce changement de couleur est dû à la formation d'un nouveau corps qu'ils ont appelé *bleu de Lyon*. On obtenait de la même manière d'autres produits intermédiaires dont nous allons nous occuper. MM. Girard et Delaire prirent un brevet pour leur procédé, en janvier 1861. Ce nouveau bleu d'aniline est une des plus importantes des matières colorantes artificielles, et sa fabrication a été bien perfectionnée depuis sa découverte. Quelques circonstances exercent une grande influence sur la beauté de sa nuance, par exemple, la qualité de l'aniline et le sel particulier de rosaniline employé dans sa fabrication. L'expérience a démontré que l'aniline devait être pure et ne point contenir de toulidine autant que possible; que le sel de rosaniline devait renfermer un acide faible, comme l'acétate, le valériate, l'oléate ou le benzoate. Mais pourquoi le dernier est-il nécessaire? C'est ce que jusqu'ici les chimistes n'ont pu comprendre. Dans la pratique, on ne prépare pas séparément les di-

vers sels de rosaniline nécessaires à la fabrication du bleu, mais on les produit dans l'opération par double décomposition, ce qui n'est qu'un procédé d'échange. Ainsi, si l'on veut avoir un acétate de rosaniline, on emploie un mélange de chlorhydrate de rosaniline et d'acétate de soude. Ces substances, en réagissant l'une sur l'autre, se transforment en acétate de rosaniline et en chlorure de sodium.

Le procédé de fabrication du bleu d'aniline se pratique de diverses façons sur une grande échelle, mais beaucoup de personnes emploient l'appareil décrit dans la figure 7. Cet appareil se compose d'un bain d'huile, *a*, placé dans un four en briques; il est muni d'un couvercle, *b*, perforé de larges ouvertures. Dans ces ouvertures sont placés de petits vases en fonte émaillée, *c*, garnis d'un rebord qui les supporte. Ces vases contiennent de 24 à 40 litres; ils sont surmontés de couvercles fixés au moyen de colliers ou écrous. Chaque couvercle est muni d'une petite boîte à étoupes que traverse la tige d'un agitateur, *d*. On a ménagé dans le couvercle deux autres ouvertures: l'une est fermée par un bouchon de bois, *e*; c'est par elle qu'on peut suivre la marche de l'opération; à l'autre est ajouté un tube recourbé mobile, *f*, communiquant avec un long conduit central, pour recueillir toute la vapeur d'aniline qui tend à se produire. Ce conduit correspond avec un serpentín, *g*, où se condensent les vapeurs. Le bain d'huile qui sert à chauffer les vases est muni d'un thermomètre, afin de pouvoir régler la température. Pour préparer le bleu, on introduit dans les vases un mélange de magenta, d'acétate de soude et d'aniline, cette dernière en excès. Les vases remplis, on chauffe le bain d'huile à 190° centigrades, et l'on a soin de maintenir à peu près cette température. La couleur rouge du mélange change d'abord peu à peu, mais ensuite avec rapidité. On suit les progrès de l'opération en enlevant le bouchon de bois et en reti-

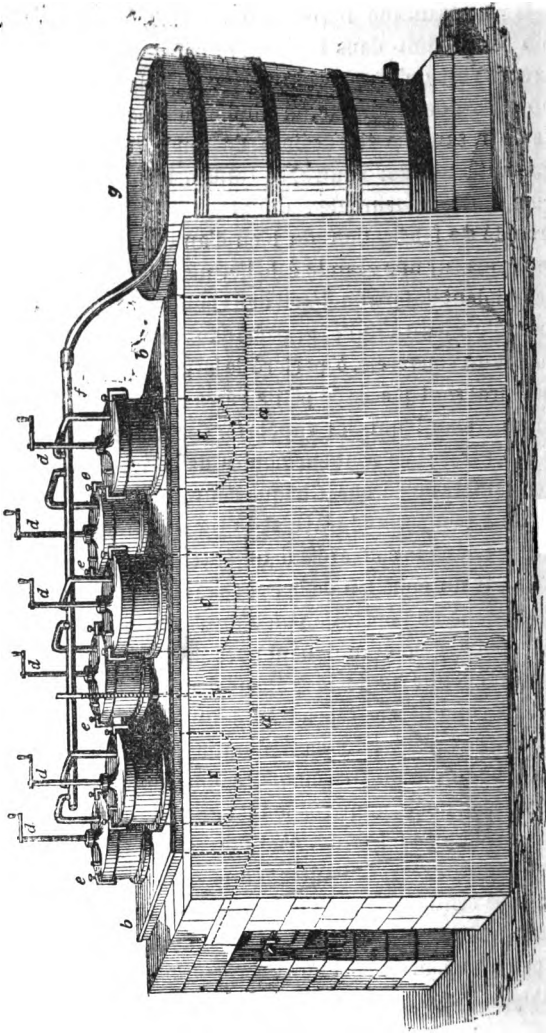


Fig. 7.

rant une petite quantité du produit à l'extrémité d'une tige de fer ou de verre; on la considère comme achevée quand on a obtenu une belle couleur bleue. La détermination précise de ce point demande beaucoup d'expérience. L'excès d'aniline distillée durant l'opération se condense dans le serpentin et se recueille dans un récipient disposé à cet effet, de sorte qu'elle puisse servir de nouveau.

C'est avec le bleu brut ainsi obtenu, liquide de consistance sirupeuse, qu'on prépare toutes les différentes qualités de bleu qu'on trouve dans le commerce. On produit les qualités à bas prix en traitant simplement le produit brut plusieurs fois par de l'acide chlorhydrique. Cette réaction élimine toute l'aniline libre et la plus grande partie des impuretés rouges et pourpres. Un autre procédé semblable, mais plus efficace, sert à la préparation des qualités supérieures. Il consiste à mêler le produit brut avec de l'alcool méthylique, à le verser dans l'eau acidulée par de l'acide chlorhydrique, puis à laver parfaitement à l'eau la matière colorante qui s'est précipitée. Mais pour les sortes de bleu les plus pures, on a recours à certains procédés, basés sur la difficile solubilité de quelques-uns de ces composés dans l'alcool. Dans la préparation de ces qualités très-pures de bleu, au lieu de traiter le produit brut, on opère sur un des bleus déjà purifiés.

Le bleu d'aniline ou *bleu de Lyon* est fourni aux consommateurs sous forme de poudre grossière d'un reflet cuivré, ou en solutions alcooliques. Il est presque insoluble dans l'eau et doit être dissous dans l'alcool avant d'être ajouté au bain du teinturier.

La nature de ce bleu a été déterminée par M. le docteur Hofmann. Il a trouvé qu'il contient, comme le magenta, une base incolore, bleuisant seulement par sa combinaison avec

les acides. Le docteur Hofmann a indiqué pour cette base la formule :



et lui a donné le nom de *tryphényltrosaniline*. Comme la rosaniline, elle devient incolore quand elle est traitée par l'hydrogène naissant ; elle forme une nouvelle base et donne des sels incolores, comme la leucaniline ; sa composition est :



L'insolubilité dans l'eau du bleu d'aniline a beaucoup nui à son usage, parce que quand on l'emploie pour teindre, il se sépare en partie de la solution dans le bain de teinture, adhère mécaniquement aux matières à teindre et s'enlève plus tard par le frottement.

M. Nicholson a cependant découvert un moyen de rendre ce bleu parfaitement soluble dans l'eau. Son procédé est analogue à celui qu'on emploie pour rendre l'indigo soluble d'une manière permanente. Il se pratique, on s'en souvient, en soumettant l'indigo à l'action de l'acide sulfurique concentré, ce qui donne naissance à un sulfacide.

M. Nicholson a trouvé que le bleu d'aniline, traité par un procédé similaire, forme aussi un sulfacide complètement soluble dans l'eau, et formant avec les alcalis des solutions presque incolores. Celles-ci, toutefois, décomposées par les acides, reprennent leur couleur bleue primitive.

On fait maintenant un grand usage de ce bleu soluble pour la teinture de la soie ; cependant, les teinturiers ne le regardent pas comme aussi stable que le composé normal. Par quelque modification du procédé qui vient d'être décrit, M. Nicholson a obtenu un autre bleu soluble, connu dans le commerce sous le nom de *bleu de Nicholson*. On en fait aujour-

d'hui très-grand usage en Angleterre pour la teinture de la laine; mais son application ne semble pas être bien comprise en France et en Allemagne; aussi ne s'en sert-on pas autant que dans notre pays.

Si l'on fait chauffer ensemble un sel de rosaniline et un sel d'aniline, et qu'on arrête l'opération avant la production du bleu d'aniline, le produit de la réaction, traité par un acide dilué, donne une matière colorante appelée *violet impérial*. On supposait d'abord qu'elle consistait en un mélange de bleu et de magenta; mais des recherches récentes ont montré que c'est un produit intermédiaire. On a employé tout d'abord de très-grandes quantités de cette matière colorante; mais sa consommation est aujourd'hui bien tombée, à cause de l'introduction de nouveaux violets que nous allons bientôt décrire. Peu de mois après la découverte du bleu d'aniline, une autre matière colorante, appelée *bleu de Paris*, fut obtenue par M. M. Persoz, de Luynes et Salvétat. Ces chimistes trouvèrent qu'en chauffant l'aniline avec du tétrachlorure d'étain pendant trente heures, à 180° centigrades, dans un tube scellé, on obtenait un produit dont la nuance n'était ni rouge ni violette, mais tout à fait bleue. Cette matière colorante est généralement regardée comme identique, ou probablement identique avec le bleu de Lyon. Ces bleus, néanmoins, diffèrent considérablement dans leur nature chimique. Le bleu de Paris est facilement soluble dans l'eau, et cristallise librement en aiguilles de couleur bleue, avec reflets cuivrés. C'est le chlorhydrate d'une base organique que les alcalis précipitent de sa solution sous forme de poudre bleue pourprée. Il teint facilement la soie et conserve sa couleur bleue à la lumière artificielle. Il est remarquable que les inventeurs du bleu de Paris ne semblent pas avoir observé sa différence d'avec le bleu de Lyon.

J'ai préparé un peu de ce produit pour l'examiner, mais jusqu'ici j'ai été empêché d'en déterminer la composition. J'espère le faire bientôt.

Le bleu de Paris est malheureusement difficile à préparer en grandes quantités, et n'a jamais été introduit dans le commerce.

L'examen de la nature du bleu de Lyon par M. le docteur Hofmann l'a conduit à étudier l'action sur la rosaniline d'une classe de substances connues des chimistes sous le nom d'iodures des radicaux organiques. Cette recherche a amené la découverte des brillantes couleurs appelées violets d'Hofmann, avec lesquelles on peut obtenir une foule de nuances, depuis le rouge pourpre jusqu'au bleu presque pur.

Les substances généralement employées pour la préparation des violets d'Hofmann par la rosaniline sont les iodures de méthyle et d'éthyle. L'iodure de méthyle diffère de celui d'éthyle au point de vue pratique; il est plus rapide dans son action, et aussi plus volatil. Ces deux substances contiennent un élément remarquable appelé *iode*. Ce corps se trouve dans l'eau de mer et dans le varech; son aspect est métallique; une de ses propriétés caractéristiques, c'est de se volatiliser quand on le chauffe et de produire une vapeur colorée en beau pourpre : nous trouvons ici un exemple frappant de l'inconvénient qu'il y a à se fier à une demi-science, à des renseignements incomplets.

Quand l'iodure d'éthyle qui, ainsi que je vous l'ai dit, contient de l'iode, fut introduit pour la préparation des violets d'Hofmann, on raconta dans quelqu'un de nos journaux périodiques ou quotidiens, je ne sais plus lequel, que les chimistes étaient enfin parvenus à fixer la couleur de l'iode; tandis que l'iode n'a absolument rien à faire avec les couleurs produites par les iodures d'éthyle et de méthyle, qu'il n'est

qu'un instrument servant à opérer le changement produit dans leur transformation. Ces couleurs, en outre, peuvent être également produites sans faire aucun usage de l'iode. Il est malheureux que les vulgarisateurs en fait de matières scientifiques soient, en général, si peu dignes de confiance.

Une des plus remarquables réactions de l'iode, c'est la couleur bleu-violet qu'il donne avec une solution d'amidon. On s'en sert pour constater sa présence à l'état libre, et c'est un procédé des plus sensibles. Il n'est d'aucune utilité comme couleur, parce qu'il se décompose instantanément quand on le chauffe. Pour préparer l'iodure d'éthyle, on traite ordinairement l'alcool par l'iode et le phosphore. L'opération a besoin d'être conduite avec précaution, parce que l'iode réagit énergiquement sur le phosphore. Ordinairement l'alcool et le phosphore sont placés dans une cornue, et l'iodure ajouté avec beaucoup de précaution, et en petites quantités à la fois. On distille alors le mélange, puis on le mêle avec de l'eau, et l'on sépare ainsi l'iodure d'éthyle, sous forme d'huile lourde incolore. L'iodure d'éthyle est très-volatil; il bout à 70° centigrades; il a une odeur éthérée; il est incolore et transparent quand il est pur. Il ne contient pas moins de 81 pour cent d'iode. L'iodure de méthyle se prépare absolument de la même manière que l'iodure d'éthyle, en substituant à l'alcool ordinaire du naphte de bois ou de l'alcool méthylique. Il contient encore plus d'iode que l'iodure d'éthyle, à savoir, 89 pour cent.

Pour la préparation de ces substances sur une grande échelle, on se sert d'un appareil spécial, et quelquefois on substitue du phosphore amorphe ou rouge au phosphore blanc ordinaire. Mais le temps ne me permet pas d'entrer plus avant dans ce sujet. Pour produire les violets, M. le docteur Hofmann chauffe de la rosaniline pure avec de l'iodure

d'éthyle ou de méthyle et de l'alcool méthylique au sein d'un digesteur en fonte, hermétiquement clos, avec un couvercle fixé inférieurement par des écrous. On emploie quelquefois un procédé ayant beaucoup de ressemblance avec celui-ci : il consiste dans l'emploi d'un sel de rosaniline, d'alcali caustique, d'iodure d'éthyle et d'alcool ; mais en Allemagne on emploie le chlorhydrate ordinaire de rosaniline, avec l'alcool ou l'esprit de bois et l'iodure d'éthyle, et l'on trouve qu'il réussit très-bien. Si l'on emploie la rosaniline elle-même, la température doit être plus basse que si on fait usage de ses sels. J'ai même trouvé qu'un mélange d'iodure d'éthyle et de rosaniline réagit à la température ordinaire, après quelques jours de contact, et produit une teinte rouge-violet.

Sur une grande échelle, le violet d'Hofmann se prépare généralement dans des vases de fonte profonds, entourés d'un manchon à vapeur, et garnis d'un couvercle perforé, dont l'ouverture se ferme au moyen d'un bouchon à vis. Ce couvercle peut être solidement assujéti par des vis à sa partie inférieure, et le joint du couvercle avec le vase en fer est un anneau de caoutchouc vulcanisé. On charge cet appareil avec un mélange de chlorhydrate de rosaniline dissous dans l'alcool ou l'esprit de bois et d'iodure d'éthyle ou de méthyle, dans les proportions convenables pour la nuance voulue. Quand l'appareil est bien fermé, on lâche la vapeur dans le manchon, et l'on continue à chauffer pendant cinq ou six heures. On retire alors le bouchon du couvercle de l'appareil, et l'alcool distille avec l'iodure d'éthyle non employé. Le produit obtenu est dissous dans l'eau, filtré et précipité par le chlorure de sodium ; mais quelquefois on le traite d'abord par un alcali caustique, afin d'éliminer tout l'iode, et on le recueille ensuite. Ainsi obtenue, la matière colorante possède

un éclat doré si sa nuance est bleue, ou verdâtre si sa nuance est rouge.

Comme toutes les autres couleurs que nous avons considérées, les violets d'Hofmann sont des bases organiques presque blanches; leur composition diffère suivant la nuance de la couleur. Ainsi :

Une nuance rouge se compose de....	$C^{23}H^{23}Az^3$
» rouge-violet »	$C^{24}H^{27}Az^3$
» très-bleue »	$C^{26}H^{31}Az^3$

Les couleurs des violets d'Hofmann sont remarquables par leur éclat; mais malheureusement elles ne résistent pas à l'action de la lumière autant qu'on pourrait le désirer. Et c'est un fait remarquable que ce soit la recherche de la solidité qui ait fait naître le désir du brillant.

Tout au début des couleurs du goudron de houille, il était tellement question de solidité que, quand le magenta fut pour la première fois introduit, bien des personnes s'imaginèrent qu'on n'en ferait jamais grand usage. C'est tout le contraire qui est arrivé. Quoiqu'ils ne soient pas très-solides sur le coton, les violets d'Hofmann le sont suffisamment sur les matières de laine et de soie; on sait que les couleurs résistent toujours mieux à la lumière quand elles sont appliquées sur des fibres animales.

Dans la formation des violets d'Hofmann, nous voyons que la rosaniline, quand elle est traitée par l'iodure d'éthyle, devient bleue, le rouge se transformant en violet. Mais avec la mauvéine, base de mauve, c'est exactement le contraire qui se passe, et la mauvéine prend sous l'action de l'iodure d'éthyle une teinte beaucoup plus rouge. La matière colorante produite par la réaction de la mauvéine et de l'iodure d'éthyle est connue dans le commerce sous le nom de *dahlia*.

Sa nuance tient le milieu entre le pourpre d'aniline et le magenta; elle possède la solidité du mauve, et donne les mêmes réactions [que lui avec les acides. Malheureusement, elle est plus coûteuse, ce qui est cause que son usage n'a pas encore pris beaucoup d'extension.

Tout récemment, on a proposé pour la production de matières colorantes semblables aux violets d'Hofmann un procédé qui consiste à convertir d'abord l'aniline en éthylaniline, base découverte autrefois par le docteur Hofmann. On trouve que par la substitution de cette base à l'aniline, dans quelques-uns des procédés usités pour la fabrication du magenta, l'éthylaniline donne des matières colorantes pourpres ou violettes.

MM. Poirier et Chappat ont fait breveter ce procédé; mais il paraît que c'est M. Emile Kopp qui a le premier observé cette réaction. La grande analogie de ces matières colorantes avec les violets d'Hofmann me dispense d'entrer dans la description plus détaillée de leurs propriétés.

L'eau de mer contient, outre l'iode, un second élément curieux appelé brome; c'est un liquide émettant des vapeurs très-irritantes d'une couleur orange. Ce corps remarquable donne, avec beaucoup d'hydrocarbures, une grande variété de combinaisons. Il réagit avec violence sur la térébenthine ordinaire; et si l'action est modérée par la présence d'une grande quantité d'eau, on obtient une huile épaisse et visqueuse. Ce corps a été examiné par M. C. Gréville Williams, qui lui trouve la formule :



J'ai découvert que cette substance, chauffée avec une solution de magenta dans de l'alcool méthylique, produit une matière colorante pourpre d'une grande beauté, communément appelée

violet d'Angleterre. On en fait un usage très-étendu pour la teinture et l'impression, et on peut l'obtenir de toute nuance, depuis le pourpre jusqu'au bleu violet.

Le violet d'Angleterre possède l'éclat vert doré commun à tant de couleurs de l'aniline. Il est facilement fusible, amorphe, et très-soluble dans l'eau.

Dans ma première leçon, je vous ai montré la grande intensité de la teinte mauve. Quelques expériences mettront de même en évidence la grande intensité de quelques-unes des matières colorantes que nous avons examinées ce soir.

Voici des filtres-écrans de papier blanc, sur lesquels j'ai projeté une toute petite quantité de matières colorantes solides, si peu, que vous pouvez à peine avoir la sensation de sa présence. Je verse de l'esprit de vin sur ces écrans afin de dissoudre les couleurs, vous voyez leur étonnante intensité.

Arrêtons-nous pour un moment à la grande rapidité avec laquelle la découverte de nouvelles couleurs du goudron de houille suivit celle du mauve ou pourpre d'aniline.

Le pourpre d'aniline fut découvert en 1856; trois ans après, en 1859, le magenta fut trouvé. En 1861, nous eûmes le bleu d'aniline; en 1863, le violet d'Hofmann et en 1865, le violet d'Angleterre. Nous voyons ainsi que toutes ces couleurs ont non-seulement été découvertes, mais introduites dans le commerce, durant une période de moins de dix ans.

Nous venons de passer en revue les principales couleurs du goudron de houille; mais il en reste encore quelques-unes, bien importantes, dont nous réservons l'examen pour notre prochaine leçon. Et bien que quelques-unes ne soient pas actuellement fort usitées, cependant, c'est d'elles peut-être que nous devons attendre le futur développement de cette branche d'industrie.

Troisième Leçon (Lundi 21 décembre).

*Diverses couleurs d'aniline, de phénol et de naphthaline. —
Application des couleurs du goudron aux arts.*

« Dans notre seconde leçon, nous avons examiné, entre autres sujets, le magenta et quelques-uns de ses dérivés colorés, tels que les bleus et les violets. Ce soir, nous allons commencer l'étude des matières colorantes vertes qui proviennent aussi du magenta. Le premier vert qui sera l'objet de notre examen sera le *vert d'aldéhyde*. Il tire son nom d'une substance appelée *aldéhyde*, employée dans sa préparation, dont il faut par conséquent que je vous dise d'abord quelques mots.

L'aldéhyde, produit de l'oxydation de l'alcool, est un liquide volatil, d'une odeur très-caractéristique, découvert par un chimiste appelé Döbereiner, mais dont on doit l'analyse à Liebig. On l'obtient en traitant l'alcool par un mélange de bichromate de potasse et d'acide sulfurique. On le préparait d'abord dans des cornues de verre, mais maintenant qu'on l'applique à la fabrication des couleurs, l'appareil en verre a fait place à des vases en cuivre ou en plomb.

Vers la fin de 1861, M. Lauth décrivit une réaction par laquelle la rosaniline faisait naître une matière colorante bleue; mais on trouva que ce produit ne pouvait avoir aucune utilité dans la teinture, à cause de son instabilité. Il résultait de l'action de l'aldéhyde sur une solution de rosaniline et d'acide sulfurique. Cette couleur sans usage fut plus tard expérimentée par un teinturier nommé Chirpin, qui, après bien des

tentatives infructueuses pour la fixer, fit part de ses difficultés à un photographe de ses amis. Celui-ci crut évidemment que s'il était possible de fixer une photographie, il était possible de fixer n'importe quoi. Il donna donc à son ami le conseil d'essayer l'hyposulfite de soude. Le teinturier en fit l'expérience et ne réussit point à fixer son bleu ; mais il trouva qu'il se transformait en une splendide couleur verte, aujourd'hui connue sous le nom de vert d'aldéhyde.

Pour préparer cette matière colorante, on emploie une solution froide de magenta, formée par une partie de matière colorante dissoute dans un mélange de trois parties d'acide sulfurique et une partie d'eau ; une partie et demie environ d'aldéhyde s'ajoute par degrés à la solution, et quand le tout est bien mêlé, on chauffe au bain-marie, jusqu'à ce qu'une goutte du produit dissoute dans l'eau détermine une belle coloration en bleu. On le verse alors dans une grande quantité d'eau bouillante, contenant trois ou quatre fois autant d'hyposulfite de soude que de magenta employé. Le produit, après une courte ébullition, est séparé, par filtration, d'un résidu grisâtre qu'il laisse après lui. La partie filtrée renferme le vert. Ce procédé étant très-simple, un grand nombre de teinturiers préparent la matière colorante au fur et à mesure de leurs besoins. On peut cependant la précipiter au moyen du tannin ou de l'acétate de soude, la recueillir sur des filtres, l'égoutter jusqu'à consistance pâteuse, et la dessécher s'il est nécessaire. On la trouve sous ces deux formes dans le commerce.

Le vert d'aldéhyde est principalement employé pour la teinture de la soie. C'est une splendide couleur, très-brillante à la fois au jour et à la lumière artificielle. La théorie chimique de ce vert est encore enveloppée d'obscurité, et il est très-difficile de l'obtenir dans un état chimiquement pur. Mais comme la matière colorante précédemment décrite, il est

indubitablement le sel d'une base organique contenant très-probablement du soufre.

Cette base est incolore, ou peu s'en faut, elle prend la couleur normale du vert d'aldéhyde par l'absorption de l'acide carbonique.

Elle décompose aussi les sels d'ammoniaque, se combine avec l'acide et devient verte. Voici une solution contenant la base incolore de ce vert, un sel d'ammoniaque et un peu d'ammoniaque libre. Si je la verse sur une feuille de papier buvard blanc, elle ne la tache pas; mais si je la chauffe, le sel d'ammoniaque se décompose, et le vert se développe avec son intensité ordinaire.

Il est un autre vert d'une nature entièrement différente du vert d'aldéhyde; on l'appelle le *vert d'iode*. Cette matière colorante se produit toujours, mais en quantités variables, dans la préparation des violets d'Hofmann par le magenta et l'iode d'éthyle ou de méthyle. Dans ces dernières années, cette matière colorante a été l'objet d'un sérieux examen; et, en changeant quelque chose aux procédés de préparation des violets d'Hofmann, on peut maintenant retirer du magenta employé de 40 à 50 pour 100 de produit. Le vert d'iode est fort usité pour la teinture de la soie et du coton; sa couleur est plus bleue que celle du vert d'aldéhyde. Aussi est-il plus utile, parce qu'il fournit, avec l'addition du jaune, une plus grande variété de nuances vertes.

Le vert d'iode contient une base organique qui n'est pas précipitée par les carbonates alcalins. Avec l'acide picrique, il forme un picrate difficilement soluble. On l'obtient généralement sur le continent sous forme de pâte consistante qu'on précipite par l'acide picrique, et qu'on fait égoutter sur un filtre. On la vend en Angleterre en solution alcoolique. C'est un beau vert même à la lumière du gaz.

Le dernier vert que j'ai à vous présenter est un dérivé du magenta, connu dans le commerce sous le nom de *vert de Perkin*. Par ses propriétés, il ressemble plus au vert d'iode qu'à celui d'aldéhyde; mais il en diffère par sa solubilité, et aussi parce qu'il est précipité par les solutions de carbonates alcalins, tels que le carbonate de soude. C'est une base organique presque incolore et douée d'une très-faible action chimique. Comme le vert d'iode, il est précipité par l'acide picrique; il forme alors un picrate, qui, dissous dans l'alcool, cristallise en petits prismes d'un reflet doré. Cette matière colorante s'emploie surtout pour les impressions sur calicot, et l'usage en est aujourd'hui très-étendu. Vous voyez donc que nous avons trois verts d'aniline, utiles, les uns pour un usage, les autres pour d'autres, de façon à satisfaire à la fois aux besoins des teinturiers sur soie et sur coton, des imprimeurs sur calicots et d'autres industriels encore. Sous le rapport de la solidité, ces verts sont, je crois, aussi bons que les violets; à mon avis, toutefois, le vert d'aldéhyde résiste mieux à la lumière.

Dans la formation du mauve ou pourpre d'aniline, il se produit toujours une petite quantité d'une seconde matière colorante, d'une riche couleur cramoisie, semblable à celle de la carthamine. J'ai examiné cette substance il y a quelques années, et j'ai trouvé qu'elle teint la soie en une belle couleur claire; mais absorbé par l'étude de tant d'autres matières colorantes, et parce qu'on ne pouvait l'obtenir qu'en très-petite quantité, je ne lui donnai pas plus d'attention. Cependant, on est arrivé, par un nouveau procédé, à la produire en plus grandes quantités, et l'on s'efforce de l'introduire dans les arts industriels. Elle donne, sur la soie et sur le coton, de belles nuances d'œillet; et l'on peut, en outre, la faire servir à l'impression sur la soie, le coton et la laine, ce à quoi la

carthamine ne peut pas servir, parce qu'elle ne supporte pas le traitement à la vapeur. Cet oïllet ou cramoisi d'aniline est un beau composé chimique, cristallisant en petits prismes et possédant un reflet vert d'or. Il est soluble dans l'alcool, et aussi dans l'eau; ses solutions sont remarquables par leur fluorescence, à tel point que certaines lumières les font paraître comme pleines de matière précipitée. Par la nuance et la solidité, cette matière colorante égale la carthamine, et s'il était possible de la fabriquer à un prix modéré, je crois qu'elle la supplanterait complètement, d'autant plus qu'elle n'est pas attaquée par les solutions alcalines.

On trouve sur le marché anglais un produit regardé comme une couleur d'aniline et appelé *orange de Field*, parce qu'il a été découvert par M. Frédéric Field. Ses propriétés sont celles d'un nitracide; mais sa préparation n'ayant pas été indiquée, je ne puis rien vous en dire. Il forme avec les alcalis une solution d'une riche couleur orange; et l'addition d'un acide le précipite en une poudre jaune pâle.

L'orange de Field est une matière colorante très-utile, parce qu'elle a beaucoup d'affinité pour les fibres animales; et comme elle résiste très-bien à l'action de la lumière, on en fait un très-grand usage pour la teinture de la laine.

Passons maintenant à une matière colorante d'une nature très-peu déterminée : je parle du *noir d'aniline*. Cette substance semble en étroite parenté avec la partie insoluble du précipité noir qui se forme dans la fabrication du mauve. Toutefois, le précipité du mauve contient toujours de l'oxyde de chrome, qui ne peut pas exister dans le noir d'aniline généralement employé, puisqu'il n'entre dans sa préparation aucune combinaison du chrome. Mais comme on fait usage de combinaisons de cuivre, il peut se faire que le noir d'aniline représente le précipité noir du mauve, dans lequel l'oxyde de

chrome serait remplacé par l'oxyde de cuivre; il peut même arriver que, dans l'un et l'autre cas, l'oxyde métallique ne soit pas une partie essentielle de cette substance noire.

Le noir d'aniline est complètement insoluble; il faut donc le faire naître sur la fibre même quand on l'emploie pour l'impression sur calicot. Comme nous aurons à revenir sur son application à la teinture et à l'impression, je ne m'y arrêterai pas plus longtemps.

Avec le mauve et le magenta, on prépare les chocolats, marrons et bruns; mais comme ils n'ont eu jusqu'ici qu'une importance secondaire, je me contenterai d'indiquer une ou deux des méthodes employées pour les préparer.

Un des procédés pour la préparation du chocolat, au moyen du magenta, a pour point de départ l'action de l'acide nitrique, et il importe de bien surveiller la marche de l'opération, pour s'arrêter quand on a obtenu la nuance désirée. Un autre procédé consiste à faire chauffer le magenta avec le chlorhydrate d'aniline à une température un peu supérieure à 200° centigrades. Le produit purifié donne une couleur marron. Les bruns sont généralement extraits du résidu de la fabrication du magenta.

Toutes les matières colorantes que nous avons considérées jusqu'ici sont des dérivés de l'aniline et de la toluidine et reproduisent presque toutes les couleurs de l'arc-en-ciel.

Par l'action de l'hydrogène naissant sur la dinitrobenzine, M. A.-H. Church et moi, nous avons obtenu, en 1857, une matière colorante cramoisie, que nous avons nommée *nitrosophényline*. J'ai dernièrement fait quelques expériences nouvelles sur cette curieuse substance, et j'ai trouvé qu'elle a de l'affinité pour le coton pur, qu'elle teint en couleur cerise clair, d'une nuance considérablement moins bleue que celle de la carthamine. Avec des acides très-dilués, cette matière

colorante forme une solution bleue; avec un acide moins dilué, elle donne une couleur cramoisie, et avec de l'acide sulfurique concentré, une couleur verte. Il est difficile de prévoir les services que rendra cette matière colorante, attendu que les procédés actuels de préparation ne permettent guère de l'obtenir en grande quantité. Je dois faire remarquer que mes nouvelles expériences sur cette substance m'ont inspiré des doutes sur la pureté du produit examiné par M. Church et par moi. Et cela n'a rien d'étonnant, quand on considère le petit nombre des méthodes de purification des matières colorantes artificielles connues à l'époque de nos essais, aussi bien que la petite quantité de matière que nous avons à notre disposition.

Arrivons maintenant à un produit bien différent de l'aniline, quoique, à certains égards, il ait avec elle d'étroits rapports. Vous voyez sur la table un produit du goudron de houille appelé *phénol*, *acide carbolique* ou *phénique*. Voilà longtemps qu'il a été découvert par Runge et étudié par un grand nombre de chimistes. C'est seulement dans ces dernières années qu'il a été introduit dans le commerce à l'état de pureté, grâce au docteur Crace Calvert, si bien connu de la Société des arts.

Le phénol ou acide carbolique est un splendide corps cristallin, possédant beaucoup de propriétés très-intéressantes; mais je dois me borner à vous faire un court exposé de ses dérivés colorés.

L'acide carbolique, traité par l'acide nitrique, donne un acide jaune, appelé *acide picrique*. Cette substance peut être préparée avec beaucoup de corps autres que l'acide carbolique, et quand on commença à l'employer dans la teinture, on la préparait généralement au moyen de la résine de *Xanthorrhoea hastilis*. Maintenant, en raison du bon marché et de la pureté

de l'acide carbolique, c'est, je crois, de ce dernier qu'on se sert exclusivement pour sa préparation. La fabrication de l'acide picrique demande beaucoup de soins quand on emploie le phénol et un fort acide nitrique, parce que la réaction est très-violente. L'acide picrique pur est une couleur d'un jaune très-pâle. On l'emploie principalement pour la teinture de la soie, la couleur qu'il produit sur la soie étant beaucoup plus foncée que celle de l'acide lui-même. L'acide picrique a un goût très-amer, et quelques personnes le préfèrent au houblon pour la fabrication de la bière amère, principalement pour celle qu'on a proposée comme tonique, dont on a voulu faire un succédané du sulfate de quinine. Cet acide forme de beaux sels jaunes, dont le plus curieux est le picrate de potasse. Ce sel, très-insoluble dans l'eau, est aussi fort explosif; on a proposé de le substituer à la poudre à canon dans le chargement des bombes. L'acide picrique, sous l'influence du cyanure de potassium, est complètement décomposé et transformé en un composé nouveau, appelé *acide isopurpurique*, substance isomère avec la murexide. Le sel de potasse de ce composé est très-explosif; pour éviter le danger, on le livre généralement à l'état humide et mêlé avec de la glycérine. Il produit sur la laine une espèce de couleur marron; mais je ne pense pas que son emploi ait pris jusqu'à présent beaucoup d'extension.

Runge, dans ses expériences sur les produits de la distillation de la houille, obtint deux composés qu'il appela acide rosolique et acide brunolique; il les regardait comme des produits préexistants dans le goudron de houille. Je pense, toutefois, qu'il est plus probable que ces corps prenaient naissance dans son procédé de purification, et n'existaient pas tout formés dans le goudron de houille.

L'acide rosolique fut plus tard examiné par M. le docteur Hugo Müller; il l'obtint du carbolate brut de chaux, exposé

à l'action oxydante de l'air. Mais ce procédé ne donne que fort peu d'acide rosolique. En 1864, Kolbe et Schmitt indiquèrent un autre procédé de fabrication qui consiste à faire chauffer un mélange d'acides oxalique, carbolique et sulfurique. Il a été reconnu plus tard que cette réaction avait été découverte en 1859 par M. Jules Persoz. C'est par cette méthode qu'on prépare aujourd'hui l'acide rosolique.

L'acide rosolique du commerce, communément appelé *aurine*, est une belle substance résineuse, fragile, ayant un léger reflet vert métallique. Quand il est pur, on peut le faire cristalliser; pulvérisé, il forme une poudre orange écarlate. Ses solutions ont une nuance orange, que les alcalis transforment en magnifique cramoisi. On n'a pas encore beaucoup pu en faire l'application dans la teinture et l'impression, bien qu'il donne de très-belles teintes orange, et qu'il produise, avec le magenta, un très-bel écarlate.

La grande difficulté dans l'application de l'acide rosolique aux arts est la très-grande solubilité de ses sels dans l'eau. Il semble allié très-étroitement avec la rosaniline, car, dernièrement, on a pu l'obtenir avec cette matière colorante.

Chauffé avec l'ammoniaque, en vase clos, à 120 ou 140° centigr., l'acide rosolique se transforme d'une manière stable en une nouvelle matière colorante de nuance cramoisie, appelée *péonine* ou *coraline*. Elle communique à la soie de belles teintes, semblables à celles de la carthamine, à la condition qu'on la maintiendra légèrement alcaline, car au contact de la plus petite quantité d'acide, la fraîcheur de sa couleur disparaît entièrement. Chauffée avec l'aniline, cette matière colorante subit une modification analogue à celle du magenta, et se transforme en une matière bleue appelée *azuline*. Cette matière colorante, aussi bien que la coraline, a été découverte par M. Jules Persoz; MM. Guinon, Marnas et Bonnet les ont fait breveter

en 1862. L'azuline, à l'état solide, montre une surface à reflets cuivrés; elle est soluble dans l'alcool, mais peu soluble dans l'eau. On ne la fabrique plus aujourd'hui, parce qu'elle a été remplacée par les bleus plus brillants obtenus de la rosaniline, et décrits dans notre seconde leçon.

J'appelle maintenant votre attention sur une autre série de couleurs du goudron, dérivées d'un beau produit appelé *naphtaline*. Vous la voyez inscrite sur le tableau des produits du goudron de houille : c'est un hydrocarbure, $C^{10}H^8$.

On peut l'obtenir en toute quantité. Il est remarquable pour la facilité avec laquelle il se sublime. Comme la benzine et la toluine, il donne avec l'acide nitrique un composé nifreux appelé *nitronaphtaline*, belle substance cristalline qui, avec le fer et l'acide acétique, produit une base organique nommée *naphtylamine*. Cette base est solide et forme de beaux cristaux, mais elle répand une odeur très-désagréable.

M. Church et moi, nous avons obtenu d'un sel de *naphtylamine* et d'un mélange de potasse et de nitrite de potasse, une belle substance, cristallisant en magnifiques aiguilles orangées, avec un reflet vert. Elle a reçu un nom par trop long : *azodinaptyldiamine*.

Cette substance est une faible base organique. Elle se dissout dans l'alcool, la solution prend une couleur orange, que l'addition de l'acide chlorhydrique transforme en un violet splendide. Cependant, elle n'a pas trouvé d'emploi dans la teinture, parce que la couleur pourpre n'existe qu'autant que l'acide est à l'état libre, et que la couleur orange de la base est elle-même sujette à tourner au brun quand elle est exposée à la lumière. Il semble probable, néanmoins, que l'azodinaptyldiamine aura son utilité comme point de départ de nouvelles matières colorantes. En effet, j'ai dernièrement réussi à en extraire une substance cramoisie qui donne

de belles espérances, et qui possède une étonnante affinité pour les fibres animales.

M. le docteur Martius a obtenu de la naphthaline une très-belle matière colorante jaune, quelque peu semblable à l'acide picrique, mais d'une couleur beaucoup plus intense. Elle se prépare en traitant le chlorhydrate de naphtylamine par le nitrite de potasse. On obtient ainsi la substance connue sous le nom de diazonaphtol. On la chauffe ensuite avec l'acide nitrique, et elle se transforme en ce nouveau jaune connu en chimie sous le nom de dinitronaphtol. Dans le commerce, cette substance porte le nom de *jaune de Manchester*. Elle possède les propriétés d'un acide. Le composé du commerce est un sel de chaux magnifiquement cristallisé, soluble dans l'eau, et communiquant à la soie ou la laine une belle couleur jaune d'or.

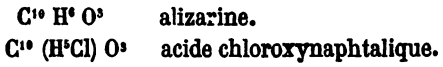
Pour répondre à des demandes sans cesse croissantes d'acide benzoïque, on a essayé récemment de l'extraire de la naphthaline, et non plus de la gomme du benjoin, etc. On a employé à cet effet un acide dérivé de la naphthaline, l'*acide phtalique*, qui chauffé avec précaution sur de la chaux, peut donner un benzoate de chaux dont on peut extraire ensuite l'acide benzoïque. Comme il se forme dans ce mode de préparation des composés secondaires, qui appelleront tout à l'heure notre attention, je vais succinctement décrire le procédé à l'aide duquel on obtient ces diverses substances.

On chauffe d'abord la naphthaline avec un mélange de chlorhydrate de potasse et d'acide chlorhydrique. On obtient de cette manière un mélange de chloronaphthaline et de bichloronaphthaline. Ces produits sont ensuite chauffés avec de l'acide nitrique et donnent un mélange d'acide phtalique et d'une substance appelée *chlorure de chloroxynaphtil*. L'acide phtalique se change en sel de chaux, qu'on élève à la tempéra-



ture de 350 à 370° centigrades pour le transformer en benzoate.

Ce qui nous intéresse à présent, c'est le chlorure de chloroxynaphtil. Cette substance, chauffée avec un alcali, donne les sels d'un acide appelé *chloroxynaphtalique*, qui peut être obtenu à l'état libre au moyen de l'acide chlorhydrique. Quand il est pur, l'acide chloroxynaphtalique est une poudre cristalline, d'un jaune pâle, formant de beaux composés avec la baryte, le zinc et le cuivre. Elle teint la laine en écarlate. Le grand intérêt de cette substance consiste dans ses rapports supposés avec l'alizarine, la matière colorante de la garance; en effet, la seule différence de composition entre l'acide chloroxynaphtalique et l'alizarine est que le premier renferme un équivalent de chlore au lieu d'hydrogène, selon la formule :



On a fait bien des tentatives pour enlever le chlore et le remplacer par de l'hydrogène, dans l'espoir de produire de l'alizarine; mais jusqu'à présent on n'a obtenu aucun résultat concluant.

J'incline à penser que, malgré cette relation de composition entre ces deux corps, leur nature chimique est complètement différente. Nous trouvons, en général, que les composés chlorés ont des propriétés semblables à celles des corps dont ils sont dérivés par substitution ou qu'ils représentent. Or, l'acide chloroxynaphtalique ne semble pas posséder des propriétés semblables à celles de l'alizarine. Cet acide teint facilement la laine sans mordant; l'alizarine ne fait que la tacher légèrement. Quand on le fait bouillir avec du drap préparé à l'alumine ou aux mordants de fer, il y produit à

peine quelque changement, tandis que l'alizarine développe des couleurs intenses.

Le procédé de préparation des acides benzoïque et chloroxynaphtalique est pratiqué en France, sur une grande échelle, par MM. P. et E. Depouilly, auxquels je suis redevable des échantillons de ces produits que j'ai montrés dans cette leçon. Quelques-uns des chloroxynaphtalates sont des sels magnifiquement nuancés, dont on fait usage comme teintures.

Laurent, dans ses recherches, a obtenu de la naphtaline un corps appelé *carminaphte*. Ce produit fixe aujourd'hui l'attention des manufacturiers, et donne, dit-on, en teinture de très-belles couleurs diversement nuancées.

Avant d'entrer dans de plus amples détails sur les couleurs du goudron de houille, je désire appeler votre attention sur quelques-unes de leurs applications aux arts.

Je vous ai dit que la plupart des couleurs du goudron contiennent du carbone, de l'hydrogène et de l'azote, et que ce sont généralement des bases organiques. Elles diffèrent essentiellement de la plupart des matières colorantes végétales, qui sont composées seulement, à quelques rares exceptions près, de carbone, d'hydrogène et d'oxygène, et qui sont des acides faibles. Vous comprendrez ainsi pourquoi on a rencontré beaucoup de difficultés dans leur application à la teinture et à l'impression, parce qu'elles ne se combinent pas avec la plupart des mordants ordinaires, usités pour les matières colorantes des bois, comme l'alumine et l'oxyde d'étain. Ces observations se rapportent à la teinture et à l'impression des fibres végétales, et non de la soie ou de la laine, matières qui absorbent les couleurs du goudron sans l'intervention d'un mordant.

La principale difficulté éprouvée dans l'application des couleurs du goudron à la teinture de la soie provenait de

leur grande affinité pour la fibre ; il était presque impossible au teinturier d'obtenir une couleur uniforme, spécialement dans les teintes légères. Quelque temps après, cependant, on trouva que cet obstacle pouvait être surmonté en teignant la soie dans une mousse légère de savon, à laquelle on avait ajouté la couleur. Ce procédé non-seulement donnait à la teinture plus de rapidité, mais aussi conservait en bon état la surface de la soie. La soie teinte par ce procédé est plus molle ; on peut lui rendre de la fermeté et de l'*apprêt* en la rinçant ensuite dans un bain d'eau légèrement acidulée.

On employa d'abord ce procédé dans la teinture de la soie avec le mauve ou pourpre d'aniline. Depuis, on a trouvé moyen de l'approprier à presque toutes les autres couleurs de l'aniline, telles que le magenta, les violets d'Hofmann et d'Angleterre, etc. Dans la teinture de la soie avec les couleurs du goudron d'une nature acide, comme l'acide picrique, le dinitronaphtal, etc., on la trempe simplement et à froid dans une solution aqueuse de la matière colorante, légèrement acidulée, comme lorsqu'on fait usage des sulfacides de bleu d'aniline ou de bleu soluble. Le procédé d'impression de la soie avec les couleurs d'aniline est comparativement simple. On fait épaisir avec de la gomme du Sénégal une solution aqueuse ou alcoolique de la matière colorante, on imprime avec les planches ou rouleaux, on fait sécher, on expose à l'action de la vapeur pendant une demi-heure environ, on enlève la gomme par un lavage, et l'opération est terminée.

Dans ma seconde leçon, j'ai signalé la formation de deux produits incolores du magenta, appelés l'un leucaniline et l'autre cyanhydrorosaniline.

Il y a quelques années, on découvrit que si la soie teinte avec le magenta rencontre les réactifs nécessaires à la forma-

tion de l'un de ces produits incolores, il se forme et l'on voit survenir ce qu'en terme technique on appelle une *décharge* ou *décoloration*. Une des substances employées à opérer ce changement est le zinc pulvérisé mêlé avec de la gomme. Ce procédé s'applique aussi à tous les dérivés colorés du magenta, et donne des résultats meilleurs que ceux qu'on peut obtenir en imprimant sur la matière colorante et en laissant les parties blanches, parce que les couleurs sont toujours plus claires avec la teinture qu'avec l'impression. Mais ce n'est pas tout. Quand on imprime deux couleurs sur la soie, par exemple, un dessin fond vert, moucheté de pourpre, il faut se servir de deux planches, l'une pour le fond et l'autre pour les mouchetures; or, quand on enlève la première planche, souvent la soie se dérange quelque peu; de sorte qu'en appliquant les mouchetures au moyen d'une seconde planche, elles ne sont pas distribuées d'une manière régulière, et l'impression reste imparfaite. On tourne cette difficulté en prenant de la soie teinte avec quel qu'un des dérivés du magenta et l'imprimant avec le réactif qui doit opérer la décharge préalablement mêlé avec la couleur que l'on désire introduire. Il va sans dire qu'on emploie une matière colorante qui n'est point affectée par la décharge, comme le pourpre d'aniline, l'œillet d'aniline, etc. La décharge ne s'emploie maintenant que pour la soie.

Passons aux méthodes suivies dans la teinture de la laine. Elles sont très-simples en principe; car tout se réduit à tremper la laine dans la solution aqueuse et chaude de la matière colorante désirée, sans l'intermédiaire d'aucun mordant. Comme on trouve que les acides sont généralement nuisibles, on préfère un bain neutre, et l'opération se termine par l'élévation de la température presque jusqu'au point d'ébullition de l'eau.

Mais avec le bleu connu sous le nom de Nicholson, le pro-

cédé de teinture diffère de celui que nous venons de donner. Il comprend deux opérations distinctes. La laine est d'abord trempée dans une solution alcaline de la couleur, ce qui produit une sorte de nuance grise ou ardoise; on la plonge ensuite dans un bain acide qui développe la couleur.

L'impression de la laine est semblable à celle de la soie; on épaissit simplement la matière colorante avec de la gomme, on imprime les tissus, on passe à la vapeur et on lave.

La teinture du coton par le pourpre d'aniline présentait d'abord bien des difficultés. On avait remarqué que cette matière colorante pouvait produire une belle couleur sans mordant, et l'on se proposa de l'employer ainsi. Mais la couleur obtenue ne pouvait supporter le lavage, et s'en allait presque tout entière avec l'eau chaude et le savon. On essaya ensuite des mordants, comme l'alun, mais sans résultats. Quelque temps après, nous trouvâmes, M. R. Pullar et moi, un moyen d'appliquer au coton cette matière colorante, fondé sur l'insolubilité des composés qu'elle forme avec le tannin. Dans l'application de ce procédé, le coton est d'abord trempé dans une décoction de sumac ou d'autre réactif à base de tannin; ensuite dans une solution de stannate de soude, puis enfin, dans de l'eau légèrement acidulée avec de l'acide sulfurique. Le coton ainsi préparé contient un composé insoluble d'étain et de tannin, doué d'une grande affinité pour le pourpre d'aniline. Le stannate de soude peut être remplacé par l'alun ou par une solution de sel d'étain. Cette méthode de préparation du coton a été appliquée avec succès à presque toutes les couleurs d'aniline découvertes depuis le mauve, et se trouve aujourd'hui universellement employée dans la Grande-Bretagne pour la teinture du coton. On a proposé encore d'autres procédés, mais ils ne sont pas d'un emploi aussi général que celui que je viens de décrire.

Nous allons passer maintenant à l'application des couleurs du goudron de houille à l'art de l'impression sur calicot. Le mauve, dès sa découverte, fut appliqué aux impressions d'une façon très-simple. La matière colorante était purement mélangée avec la gomme et l'albumine, imprimée sur les tissus et passée à la vapeur ; l'albumine devenue insoluble par ce procédé fixait la couleur. Quelquefois, au lieu de l'albumine, on employait la caséine et le gluten. Peu satisfait de ce mode mécanique d'application du pourpre d'aniline, je fis, de concert avec M. Grey, un grand nombre d'expériences, dans le but de trouver quelque méthode plus chimique de fixer cette matière colorante, et je réussis à la fin. Notre procédé consistait à imprimer le dessin avec un sel de plomb ; puis à le transformer en oxyde ou en sel basique, en faisant passer les tissus au travers d'une solution alcaline. Après cette préparation venait un traitement par une solution bouillante de pourpre d'aniline dans du savon. On obtenait ainsi sur les parties mordancées une couleur très-pure, pendant que le savon maintenait très-pures aussi les parties blanches. Toutefois, ce procédé était d'une application limitée, en ce sens qu'il ne pouvait s'employer que pour les dessins d'une seule couleur. Depuis, on a pris, pour l'emploi du tannin, comme moyen de fixer le mauve, plusieurs brevets fondés sur la méthode de teinture du coton que nous rappelions tout à l'heure ; ils ont donné d'excellents résultats, sous le rapport de la solidité, mais comme ces méthodes sont aujourd'hui hors d'usage, je n'en ferai pas un plus ample exposé.

Le procédé universellement usité aujourd'hui dans le nord, a été découvert par M. Alexandre Schultz et par moi-même. Il consiste à imprimer la matière colorante avec un mordant composé d'une solution d'arsénite d'alumine dans l'acétate

d'alumine. Quand on passe à la vapeur les tissus imprimés avec ce mélange pendant une demi-heure environ, la couleur est solidement fixée dans la fibre. Après le traitement à la vapeur, on savonne en général les tissus, et l'opération est terminée. Un des grands avantages de ce procédé, c'est qu'on peut le pratiquer avec des dessins d'une grande variété de teintes; il est aussi applicable à presque toutes les couleurs d'aniline, aussi bien qu'au mauve, et il donne des nuances d'un brillant éclat.

Durant ces dernières années, on s'est fort attaché à l'application du noir d'aniline aux impressions sur calicot. Cette substance ne se prépare pas isolément, elle se forme pendant l'opération. On la produit en imprimant un mélange d'un sel d'aniline, de chlorate de potasse et de sulfure de cuivre, épaissi avec de l'amidon, sur les tissus. On obtient ainsi une impression gris foncé; au bout de trois ou quatre jours, cette teinte se change en un olive sombre; et pour la rendre parfaitement noire, il suffit de passer les tissus dans une solution diluée de carbonate de soude. Cette couleur est très-solide, mais elle a de la tendance à prendre une teinte légèrement verte par une longue exposition à l'air. Malheureusement on ne peut l'imprimer avec d'autres couleurs, parce que, dans le traitement à la vapeur, le coton serait détruit par le caractère acide du mélange employé pour sa formation. On peut cependant l'imprimer en même temps que les mordants de garance, et ceux-ci peuvent ensuite être teints avec un mordant de plomb; de sorte que quand ils ont été passés au travers du bichromate de potasse, on peut obtenir un dessin avec noir et jaune ou orange.

Les couleurs d'aniline ont produit tout une révolution dans les arts de la teinture et l'impression, elles en ont rendu les procédés beaucoup plus simples qu'auparavant. Il y a main-

tenant sur le marché une telle variété de nuances de couleurs, que le teinturier ou l'imprimeur n'a plus à s'occuper que de l'intensité de la couleur demandée. Et de fait, si le teinturier vient à recevoir une commande importante d'une nuance particulière, qui ne se trouve pas dans le commerce, au lieu de s'embarrasser à la préparer lui-même, il envoie demander au fabricant de couleurs de lui fournir un produit capable de donner la nuance voulue.

Outre la teinture et l'impression sur calicot, quelques autres branches d'industrie ont profité des couleurs du goudron : ainsi la lithographie, l'imprimerie, les papiers peints, etc. Toutefois, avant de pouvoir les appliquer à ces divers usages, il fallait les obtenir sous forme de laques ou de pains, en les unissant à l'alumine ou à toute autre base de même genre. Mais parce que la plupart des couleurs de l'aniline sont de nature basique, il devenait impossible de les combiner directement avec un oxyde métallique comme l'alumine. On mit donc en jeu leur affinité pour les granules d'amidon, et l'on obtint de très-brillants produits en teignant de l'amidon pulvérisé avec la solution aqueuse et froide de ces matières colorantes. Mais ces poudres d'amidon manquent de force et de corps ; et force a été de chercher d'autres procédés. Aujourd'hui, ces laques ont pour support une base d'alumine, et on les obtient en faisant intervenir le tannin ou l'acide benzoïque.

On a fait bien des tentatives pour préparer une couleur avec l'acide rosolique ou l'aurine ; et l'on y est parvenu jusqu'à un certain point, en précipitant une solution de la matière colorante avec l'alumine. Le produit de ce procédé est une brillante nuance orange écarlate, mais elle n'a pu servir que pour les papiers peints. Dernièrement, j'ai poussé plus loin mes expériences dans ce sens, et j'ai réussi à for-

mer une couleur écarlate très-brillante, qu'on peut employer comme encre d'imprimerie et qui a reçu un grand nombre d'autres applications.

Voici sur la table quelques échantillons de magenta, de violet d'Angleterre, de bleu d'aniline, de laques vertes et oranges, et aussi quelques préparations de couleurs du goudron très-belles et de nuances très-vives, de celles qu'on appelle généralement aujourd'hui des *carmins*. Quand ces laques sont associées au vernis de l'imprimeur, elles donnent des encres d'imprimerie d'un très-beau brillant. Aussi en fait-on une consommation très-étendue pour cet usage; et M. Hanhart, dont le nom est si intimement associé à l'art de la lithographie, a mis à ma disposition, avec la plus aimable obligeance, pour cette leçon, divers spécimens de l'application de ces produits à l'impression lithographique.

On emploie beaucoup ces laques à l'état humide dans la fabrication des papiers marbrés, comme aussi des papiers peints, et dans un grand nombre d'autres applications moins importantes.

La nuance particulière de bronze qu'on obtient en évaporant une solution d'une couleur d'aniline a été utilisée par les fabricants; et tous les chapeaux, coiffures, fleurs et plumes de couleur bronze tant portés, pendant l'automne de l'année dernière, devaient leur éclat aux couleurs d'aniline. La première fois qu'on leur donna cette destination, on n'avait pas songé à les fixer par un agent efficace; comme ces couleurs étaient très-solubles dans l'eau, il suffisait d'une ondée pour couvrir de belles gouttes pourpres ces chapeaux et ces coiffures aux nuances bronzées, et pour faire naître une sorte de dessin moucheté sur les cols blancs et quelquefois même sur le visage des dames.

On fait usage des couleurs d'aniline pour les encres à écrire,

pour les savons de couleur, etc; mais comme ces applications n'ont, au point de vue commercial, qu'une médiocre importance, je ne perdrai pas mon temps à vous en parler.

J'ai, dans cette série de leçons, fait passer sous vos yeux d'une manière rapide, trop rapide peut-être, la plus grande partie des couleurs du goudron. Mais avant de terminer, j'aimerais à vous montrer l'étroite relation qui existe entre quelques-unes, surtout entre celles qui dérivent de la rosaniline ou du magenta.

J'ai cherché à vous montrer que les dérivés du magenta ont une étroite analogie de propriétés; qu'ils contiennent tous des bases organiques incolores, et que leurs couleurs ne se développent que par leur combinaison avec des acides. Je veux maintenant insister davantage sur ce point, en vous exposant rapidement leur composition chimique. Pour le faire d'une manière complète, il me serait nécessaire d'entrer pleinement dans la théorie chimique des substitutions, et comme je n'en ai pas le temps, je me bornerai à vous rappeler quelques-uns des faits de ce genre.

La rosaniline et ses dérivés contiennent du carbone, de l'hydrogène et de l'azote, ainsi que je vous l'ai dit précédemment. Les substances chimiques qui renferment de l'hydrogène, le contiennent souvent dans un état *remplaçable* si l'on peut s'exprimer ainsi, c'est-à-dire dans une condition telle qu'on peut facilement l'enlever et le remplacer par une autre substance d'égale valeur, simple ou composée. Toute substance composée capable de remplacer l'hydrogène est ce qu'on nomme un *radical*, et j'ai besoin de vous parler de deux de ces radicaux appelés, l'un éthyle et contenu dans l'iodure d'éthyle, l'autre phényle et contenu dans l'aniline.

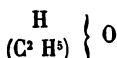
La formule de l'éthyle est $C^2 H^5$.

Celle du phényle est $C^6 H^5$.

Je vais vous signaler d'abord un cas très-familier du remplacement de l'hydrogène par un radical. L'eau est composée de deux équivalents d'hydrogène et d'un d'oxygène, selon la formule :

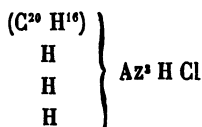


Or, il est facile d'enlever un équivalent de cet hydrogène et de le remplacer par l'éthyle.



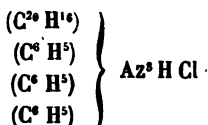
Cette eau où l'hydrogène est en partie remplacée par l'éthyle constitue un composé que bien des gens préfèrent à l'eau elle-même ; c'est l'alcool.

La rosaniline contient trois équivalents d'hydrogène remplaçables par des radicaux. Voici la formule du chlorhydrate de rosaniline, dans lequel les trois H séparés sont remplaçables :

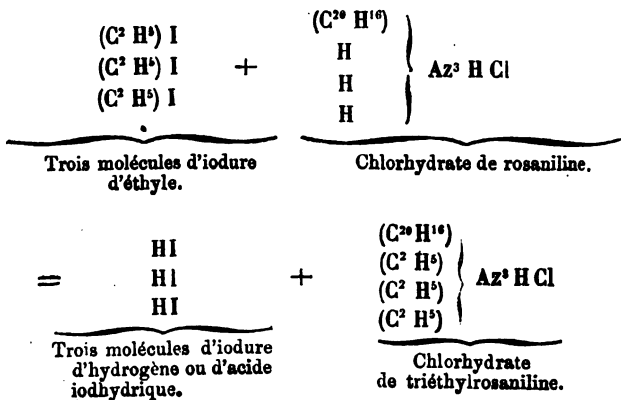


Qu'arrivera-t-il maintenant si je fais bouillir ce sel avec de l'aniline? Le phényle de l'aniline prend simplement la place de l'hydrogène remplaçable, et produit ce qu'on appelle la triphénylrosaniline.

Le résultat de cette substitution est que le sel de rosaniline s'est transformé de rouge en bleu, — le bleu de Lyon, — qui se représente ainsi :



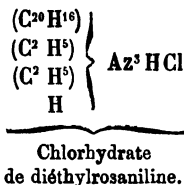
M. le docteur Hofmann, en découvrant cette relation, fut amené à essayer s'il pourrait remplacer l'hydrogène dans la rosaniline par d'autres radicaux que le phényle. Il tenta d'introduire l'éthyle en faisant digérer la rosaniline dans de l'iodure d'éthyle, et il réussit à introduire trois molécules du radical éthyle à la place des trois équivalents d'hydrogène remplaçable. J'essaierai, par l'équation suivante, de vous montrer comment s'opère cette substitution :



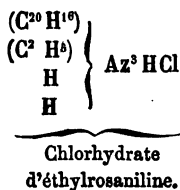
Nous voyons ici que l'iodure a simplement échangé son éthyle pour l'hydrogène remplaçable de la rosaniline, et le résultat est une nuance bleue du violet d'Hofmann.

Cela posé, il n'est pas nécessaire de remplacer les trois équivalents d'hydrogène; on peut n'en remplacer que deux,

et nous obtenons un violet moins bleu, dont voici la formule :



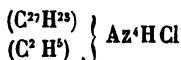
On peut encore n'en remplacer qu'un, ce qui donne un violet rouge. La réaction se représente ainsi :



Quand j'ai parlé du bleu impérial, j'ai mentionné qu'il se compose de produits intermédiaires entre la rosaniline et le bleu de Lyon. Ces substances intermédiaires ne sont que de la rosaniline avec un ou deux équivalents d'hydrogène remplacés par du phényle.

Jusqu'à présent, il a seulement été possible de remplacer un équivalent d'hydrogène dans la mauvéine, ou teinte mauve ; et, comme je l'ai précédemment signalé, il est curieux que le résultat de ce remplacement soit complètement opposé à celui qui se manifeste dans le cas de la rosaniline. Le remplacement de l'hydrogène par l'éthyle dans la rosaniline la rend plus bleue en nuance, et le remplacement de l'hydrogène par l'éthyle dans la mauvéine lui donne une teinte plus rouge.

Voici la formule du chlorhydrate d'éthyle-mauvéine ou dahlia :



Bien que je me sois efforcé de vous expliquer les relations de ces matières colorantes aussi simplement que possible, cette partie; cependant, de ma leçon prend beaucoup du caractère d'une leçon de chimie théorique. Nous touchons aux résultats de la substitution des corps, l'une des branches les plus élevées de la chimie théorique; et ce qui nous frappera davantage encore, c'est que ces considérations nous ont été inspirées par l'examen des corps qu'on peut appeler aujourd'hui les teintures les plus vulgaires. Nous avons aussi parlé, comme de substances très-familiales, de la nitrobenzine, de l'aniline, de l'iodure d'éthyle, de l'aldéhyde, etc., qui n'étaient encore, il y a quelques années à peine, que de rares produits de laboratoire. En réalité, l'industrie des couleurs du goudron est entièrement une conquête de la chimie théorique. Considérons l'énorme rapidité avec laquelle cette industrie s'est développée.

Elle date seulement de 1856; et maintenant nous avons d'immenses usines pour la production des couleurs du goudron, non-seulement en Angleterre, mais en Allemagne, en France, en Suisse, en Amérique et dans d'autres contrées.

J'avais espéré pouvoir vous donner une statistique de cette industrie, mais le temps m'a manqué. M. le docteur Hofmann, dans son rapport sur les couleurs du goudron, à l'exposition de Paris en 1867, établit qu'en 1862, l'importance de cette fabrication s'est élevée de 0 à 10 millions de francs, ou plus de 400 000 livres sterling, et qu'aujourd'hui ce chiffre est triplé, c'est-à-dire qu'il a atteint 1 250 000 livres sterling; et

cependant, les matières colorantes sont beaucoup moins chères qu'auparavant. Quand désormais vous entendrez parler de ces résultats, n'oubliez pas qu'ils sont les fruits éminemment pratiques d'études de chimie théorique, faites non dans le but d'obtenir des produits commerciaux, mais par pur amour pour cette belle science.

M. Gustave Schaeffer écrivait à la société de Mulhouse en date du 27 janvier :

« Une découverte de la plus grande importance, au point de vue scientifique et technique, vient d'être faite à Berlin.

L'alizarine artificielle est trouvée : deux chimistes, MM. Graebe et Liebermann, ont annoncé, dans la séance de la Société chimique de Berlin du 11 janvier courant, que leurs recherches ont été couronnées de succès ; ils ont présenté des échantillons de ce nouveau produit, qui est identique à l'alizarine tirée de la garance, et donne en teinture les mêmes résultats. C'est en traitant l'anthracène (un des produits de la distillation du goudron au-dessus de 200°) que MM. Graebe et Liebermann ont obtenu l'alizarine artificielle. Il y a environ un an, M. le docteur Graebe, en attaquant par la poudre de zinc l'alizarine extraite de la garance, avait obtenu de l'anthracène, hydrocarbure très-voisin de la naphthaline. Cette transformation le conduisit à l'idée que l'alizarine dérivait de l'anthracène »

VIII

NOUVEAU MODE DE FABRICATION ET DE RAFFINAGE DU SUCRE, PAR M. MARGUERITTE.

De nombreuses et importantes améliorations ont été introduites, depuis quelques années, dans la fabrication du sucre.

Les engins mécaniques, les turbines, les appareils à cuire dans le vide, les filtres-presses, etc., ont rendu le travail plus rapide, plus économique, dans les fabriques et les raffineries.

Les procédés chimiques ont été perfectionnés, et on a fait de grands efforts pour arriver à la purification des jus sucrés par l'emploi de divers modes et agents de défécation.

En un mot, des progrès toujours croissants ont assuré le succès de cette industrie, si précieuse pour notre pays et si favorable au développement de notre agriculture.

Toutefois, s'il est incontestable que toutes les sucreries exercent sur les cultures qui les environnent une féconde influence, il est malheureusement certain qu'un grand

nombre de fabricants ne recueillent pas des bénéfices suffisamment rémunérateurs pour les capitaux mis en œuvre ou immobilisés dans leurs usines.

Cette situation difficile dépend de plusieurs causes.

La principale et la seule dont nous ayons à nous occuper ici, c'est l'insuffisance de rendement en sucre.

Ce défaut de rendement n'est pas en général le résultat d'un travail défectueux; toutes les usines ont un outillage presque identique, elles emploient les mêmes agents chimiques et opèrent à peu près de la même façon.

D'ailleurs, si le procédé actuel appliqué dans toute sa perfection peut augmenter la qualité, et dans une mesure très-restreinte la quantité des produits, il est impuissant à extraire, à beaucoup près, tout le sucre renfermé dans la betterave; et les mélasses, quoi qu'on fasse, en retiennent une quantité considérable à l'état incristallisable.

En effet, la défécation (par la chaux ou par tout autre agent) et tous les soins de fabrication qu'on peut prendre n'éliminent pas la moindre partie des sels qui entravent la cristallisation du sucre.

On sait d'ailleurs que la nature du sol qui produit la betterave influe d'une manière directe et absolue sur la quantité des sels qu'elle renferme, par cela même sur la proportion de sucre que peut recueillir, mais aussi que doit nécessairement perdre le fabricant.

Cette proportion varie donc selon les terrains, au grand avantage des fabriques bien placées; mais quelles que soient la qualité et la richesse de la betterave, il faut toujours faire la part de la mélasse et subir ce déficit, qui est la conséquence inévitable du mode actuel de fabrication.

La mélasse retient environ 40 ou 50 pour cent de son

poids de sucre cristallisable, c'est-à-dire de la substance qu'il s'agit d'obtenir.

Ce résultat défavorable, et en apparence tout spécial à une industrie qui sait cependant faire tous les sacrifices nécessaires pour se tenir au courant des progrès de la science, devait être pour les fabricants et les chimistes un sujet de recherches expérimentales du plus grand intérêt.

Les combinaisons de la baryte, de la chaux avec le sucre, indiquées par M. Péligot, l'osmose, découverte et étudiée par MM. Dutrochet et Dubrunfaut, ont donné lieu à diverses applications dans le but de retirer le sucre de la mélasse.

Par d'autres moyens, nous avons essayé de résoudre cette question, et nous publions les résultats de nos recherches, qui doivent apporter, nous en avons la conviction, des perfectionnements et des avantages considérables dans la fabrication et le raffinage du sucre.

On peut extraire le sucre des mélasses de deux manières, soit en l'engageant dans des combinaisons insolubles, soit en le séparant par voie de précipitation des substances qui lui sont étrangères.

Quand on a pour but d'atteindre et de précipiter le sucre par la baryte ou la chaux, par exemple, on a peu à se préoccuper des impuretés auxquelles il se trouve mêlé : lorsqu'au contraire on se place comme nous l'avons fait, à un point de vue différent, et qu'on se propose d'agir sur les produits qui l'accompagnent, il est indispensable d'en connaître les propriétés.

On ne possède jusqu'ici que fort peu de renseignements sur ces matières; aussi, pour ne pas opérer au hasard et recourir à des moyens empiriques, nous avons dû étudier avec soin la composition de la mélasse.

Une partie des éléments qu'elle renferme est parfaitement déterminée.

Ce sont les bases : l'analyse des cendres naturelles ou à l'état de sulfates a montré qu'elles renfermaient de la potasse, de la soude et de la chaux.

Quant aux acides, aux matières colorantes et extractives, la plupart sont inconnus ou mal définis.

Pour obtenir les acides organiques, il y a deux méthodes qui sont le plus ordinairement employées :

1° On précipite les sels organiques par l'acétate de plomb neutre ou tribasique, et on décompose le sel plombique par l'hydrogène sulfuré pour mettre l'acide en liberté ;

2° On traite les sels potassiques par un mélange d'alcool et d'acide sulfurique qui forme du sulfate de potasse insoluble et dissout l'acide organique déplacé.

Après de nombreux essais comparatifs, nous avons suivi de préférence cette seconde méthode, qui a été indiquée par MM. Liebig, Gmelin et Zeise, etc., pour la préparation de divers acides (1).

Elle est très-simple, toujours efficace, et permet d'obtenir le produit cherché sans qu'il ait subi d'altération, ce qui n'a pas toujours lieu dans la décomposition des sels organiques de plomb par l'hydrogène sulfuré.

Suivant ces indications, nous avons traité la mélasse par un volume d'alcool additionné de 5 pour cent d'acide sulfurique, quantité qui correspond à la proportion d'acide nécessaire pour transformer les bases en sulfates.

Après une agitation suffisante, la mélasse s'est modifiée en donnant un précipité très-abondant et une liqueur très-colorée.

(1) *Annales de Poggendorff*. 1822-1825.

La dissolution renfermait le sucre, les matières colorantes, les acides minéraux et végétaux.

Il était dès lors possible de présenter à ces acides différentes bases, d'observer la manière dont ils se comportaient à l'égard de chacune d'elles, de recueillir, de fractionner les précipités, et d'obtenir par évaporation les sels solubles.

Dans ce but, on a d'abord employé la potasse et la soude; ces alcalis ont reproduit les sels mélassiques qui, entraînant le sucre avec l'eau qu'ils retiennent, ont, par cela même, reconstitué en grande partie la mélasse primitive, car l'analyse saccharimétrique et celle des cendres accusent la présence du sucre et des sels dans la liqueur et dans le précipité, en sorte que l'épuration, qui semblerait résulter de l'action de l'alcool sur la mélasse, n'est qu'apparente.

On a ensuite fait réagir la baryte, la chaux, la strontiane, la magnésie, divers oxydes hydratés, et les mêmes effets de précipitation simultanée de sucre et de sels se sont reproduits.

Cela tient à ce que la plupart des sels formés par les acides mélassiques sont déliquescents, solubles ou insolubles dans l'alcool, presque au même degré que le sucre, ce qui semble établir entre eux une sorte d'affinité.

La substitution d'une base à une autre, qui n'est en réalité que la formation d'une autre mélasse, n'exerce donc que peu ou point d'influence sur l'élimination par l'alcool des combinaisons salines, et ces expériences prouvent que c'est ensemble et toujours unis que le sucre et les sels se dissolvent et se précipitent.

Le sucre, par sa présence dans la liqueur, en se mêlant à toutes les réactions, compliquait nos recherches; il était nécessaire de l'écarter.

Pour cela, on a employé deux et jusqu'à trois volumes

d'alcool à 95°, en agissant sur des matières très-concentrées; et sous l'influence de cet excès d'alcool, il a été précipité avec les sulfates et diverses substances, tandis que les matières colorantes et d'autres impuretés sont restées en dissolution.

En opérant ainsi, nous avons pu constater la présence des acides et composés suivants :

Dans la liqueur : les acides métapectique, parapectique, lactique, malique, valérianique; la mannite, l'assamarre, diverses matières colorantes;

Dans le précipité : le sucre, la métapectine, la parapectine, l'acide apoglucique, les sulfates de potasse, de soude et de chaux.

Telles sont les substances qui existent dans la mélasse et que nous nous bornons, quant à présent, à indiquer (1).

D'après les essais que nous venons de rapporter, on voit que la liqueur alcoolique, tout en retenant certains éléments de la mélasse, précipite divers produits qui restent mélangés au sucre et le rendent impur, d'où il suit que la méthode d'analyse ne peut pas être employée industriellement pour purifier et extraire le sucre.

Cependant, on a plus d'une fois proposé d'appliquer un mélange d'alcool et d'acide au traitement des matières sucrées, tantôt pour décolorer les sucres bruts, tantôt dans le but illusoire d'extraire le sucre des mélasses.

En 1837, M. Paulet essaya de transporter dans la pratique le procédé d'analyse dont nous venons de parler; il obtint facilement la décoloration, mais non pas la purification

(1) MM. Fischman et Mendès, qui suivent dans mon laboratoire cette étude, commencée depuis longtemps, pourront bientôt, je l'espère, en publier les résultats. Je suis heureux de les remercier ici du concours qu'ils m'ont apporté dans ces longues et difficiles recherches.

des sucres bruts, car l'alcool, comme nous l'avons vu plus haut, précipite, simultanément avec le sucre, les sulfates de potasse, de soude et de chaux, la parapectine, la métapectine, l'acide apoglucique.

Aussi le sucre renfermé dans le précipité mixte, résultant de nos analyses sur la mélasse proprement dite, renferme-t-il près de 33 pour 100 d'impuretés.

Il est probable que M. Paulet n'aura pas opéré sur les mélasses, car une telle proportion de matières étrangères n'aurait pu lui échapper, et il n'aurait certainement pas dit que le sucre, provenant de ce traitement, ne contenait pas de sels et pouvait être immédiatement livré au commerce. Quoi qu'il en soit, les sucres bruts, ainsi décolorés, renfermaient des substances qui ne pouvaient plus être éliminées par les moyens ordinaires de raffinage.

Dans ces conditions, ce procédé ne pouvait donner de bons résultats; il a été abandonné.

Cependant, nous avons repris ces expériences, et nous avons essayé d'arriver au but qu'on n'avait pas atteint, c'est-à-dire à l'extraction du sucre des mélasses.

Voici l'opération :

Nous avons employé l'alcool et l'acide sulfurique pour traiter les mélasses pures; le mélange de ces substances a donné un précipité mixte composé de sucre et de 33 pour 100 de matières étrangères. Pour en extraire le sucre, nous l'avons traité à froid ou à chaud par de l'alcool étendu, soit, par exemple, 70 ou 80°.

Cet état de dilution est celui qui permet de dissoudre le plus de sucre et le moins d'impuretés; la dissolution filtrée, évaporée jusqu'au point de cuite, donne le sucre à peu près pur par cristallisation.

Ce précipité mixte n'avait pas encore été signalé et, par

conséquent, on n'avait pas indiqué le moyen d'en extraire le sucre.

Tel a été notre premier mode d'opérer, qui nous a donné des résultats très-satisfaisants.

Plus tard, nous avons appliqué le mélange d'alcool et d'acide sulfurique dans des conditions toutes différentes.

Au lieu d'employer l'alcool concentré, comme on l'avait fait jusqu'ici, et comme cela était nécessaire pour ne pas dissoudre de sucre, dans le lavage des sucres bruts, au lieu de produire immédiatement le précipité mixte, nous nous sommes efforcé, au contraire, de maintenir le sucre en dissolution, et d'obtenir, par deux précipitations successives, la séparation du sucre et des matières étrangères.

Voici comment nous sommes arrivé à ce résultat :

Nous avons traité la mélasse par de l'alcool à 85° (1) acidulé d'acide sulfurique. Les impuretés précipitées ont été éliminées par filtration, et le sucre est resté dissous avec les acides et les substances solubles dans l'alcool. Afin de déterminer ensuite la précipitation du sucre on a ajouté à la liqueur un volume d'alcool à 95°.

Le dépôt du sucre, qui, dans ce milieu concentré, aurait dû se produire immédiatement, ne s'opérait cependant que très-lentement, et nous avons constaté que la liqueur se trouvait dans un état particulier qu'on désigne sous le nom de *sursaturation*.

Pour modifier cet état, nous avons mis à profit une observation purement scientifique, qui nous a permis d'obtenir

(1) Il est évident que le degré alcoolique de 85° n'a rien d'absolu, et qu'on peut employer de l'alcool plus ou moins concentré, et opérer à une température plus ou moins élevée afin de maintenir le sucre en dissolution.

la cristallisation rapide et complète du sucre dans nos liqueurs alcooliques.

Ces phénomènes de sursaturation ont été parfaitement étudiés par Loewel et M. Gernez, qui ont montré que si, à une dissolution saline sursaturée, on ajoute un cristal isomorphe, ou de même nature que le sel dissous, on provoque brusquement la cristallisation ou la prise en masse de la liqueur.

De même, en ajoutant à nos liqueurs alcooliques sursaturées du sucre en cristaux ou en poudre, nous avons déterminé, non pas immédiatement, mais en moins de cinq heures, la cristallisation complète du sucre.

Les caractères qui distinguent cette opération et qui en constituent la nouveauté industrielle sont :

1° L'emploi de l'alcool acidulé à un degré de dilution ou à une température qui permet de tenir le sucre en dissolution et de précipiter les impuretés ;

2° L'addition ultérieure de l'alcool à 95° pour faire déposer le sucre ;

3° L'intervention du sucre en poudre ou en cristaux pour déterminer la cristallisation rapide et complète de la liqueur ;

4° L'obtention *directe* du sucre cristallisé et pur dans un milieu acide ;

5° L'élimination, dans l'alcool, des acides, des matières colorées et déliquescents.

Nous ne pensons pas qu'on ait jamais réalisé l'extraction du sucre des mélasses dans de semblables conditions, et nous considérons comme nouveaux les moyens que nous venons d'indiquer.

Nous allons maintenant établir par les résultats de nos expériences :

1° L'inaltérabilité du sucre dans la liqueur alcoolique acide ;

2° Les degrés de concentration et la température qui sont les plus favorables au rendement du sucre ;

3° L'influence des cristaux étrangers sur la cristallisation.

4° On vient de voir qu'une des conditions essentielles du procédé, c'est la dissolution et la cristallisation du sucre au sein d'une liqueur alcoolique acide.

On connaît l'action destructive des acides sur le sucre, et il semblerait, au premier abord, que la réaction, qui consiste à traiter la mélasse par un mélange d'alcool et d'acide sulfurique, devrait avoir pour effet la production du glucose.

Pendant, il n'en est rien ; autant l'action des acides forts est énergique dans une dissolution aqueuse, autant celle des acides faibles est lente et insensible dans une dissolution alcoolique. Or, c'est précisément avec les acides faibles, avec les acides organiques, déplacés par l'acide sulfurique, que le sucre se trouve en contact, et c'est au milieu d'eux qu'il peut cristalliser sans subir d'altération : en effet, après 6 heures de contact, il n'y a que des traces de glucose produites, et après 20 jours, le sucre existe encore pour la plus grande partie à l'état cristallisable. Ce fait, qui est de la plus grande importance, n'avait pas encore été démontré.

2° Comme nous l'avons déjà dit, pour obtenir le sucre pur, il faut que les composés insolubles soient d'abord éliminés par l'alcool étendu ; que le sucre soit ensuite précipité par l'alcool concentré, et que les matières solubles déliquescents restent dissoutes dans la liqueur.

Cette séparation de la mélasse en trois parties distinctes, qui est tout le mécanisme du procédé, doit s'effectuer aussi exactement que possible. Cependant, en ce qui touche le sucre, l'élimination ne peut se faire d'une manière absolue.

Il est certain que moins l'alcool et la mélasse renferment d'eau, plus il y a de sucre précipité, plus le rendement est considérable ; mais il y a une limite qu'on ne peut dépasser, car lorsqu'on opère avec des matières trop concentrées, on précipite du sucre avec les impuretés, et ce sucre est perdu ; en un mot, on produit en partie le précipité mixte. Sans doute, on pourrait, comme nous l'avons fait avec de l'alcool plus concentré, agir à une température de 30 à 40°, pour maintenir le sucre en dissolution, mais nous pensons qu'il vaut mieux, pour éviter toutes chances d'altération, ne pas opérer à des températures élevées, employer de l'alcool à 85°, de la mélasse marquant à froid 47 Beaumé, et subir une perte de rendement, en raison de la quantité d'eau contenue dans la mélasse et l'alcool, qui a bien l'inconvénient de dissoudre du sucre, mais qui a l'avantage de rendre plus facile l'opération et plus certaine la séparation du sucre et des matières insolubles.

3°. L'action des cristaux ajoutés est mise en évidence par l'expérience suivante, qui a été faite sur une dissolution alcoolique sursaturée de sucre pur.

On dissout 200 grammes de sucre dans 500 centimètres cubes d'alcool à 70°, auxquels on ajoute 500 centimètres cubes d'alcool à 95°, ce qui établit un degré moyen de 82,5, à peu près égal à celui de nos liqueurs mélassiques.

Cette liqueur, qui n'aurait dû dissoudre environ que 70 grammes au lieu de 200 grammes de sucre, refroidie et filtrée, s'est ainsi trouvée dans l'état de sursaturation cherché. On a constaté sa densité à l'alcoomètre, soit 47, à la

température de 15 degrés, et on l'a séparée en deux parties.

L'une a été mise en contact avec 200 grammes de sucre en cristaux, l'autre a été abandonnée à elle-même.

Après une heure, le titre alcoométrique de la première partie de la liqueur s'est élevé de 17 degrés, ce qui était l'indice qu'une grande partie du sucre avait cristallisé.

La densité de la seconde partie de la liqueur n'avait nullement changé dans le même temps, ni après 1, 2, 3 et 4 heures, et par cela même aucun cristal ne s'était déposé.

Le lendemain, c'est-à-dire après 18 heures, la densité de chacune des liqueurs fut de nouveau observée.

Le degré de celle renfermant les cristaux n'avait pas varié sensiblement; la presque totalité du sucre qui pouvait cristalliser s'était donc déposée la veille immédiatement.

Le titre de l'autre liqueur avait gagné 1 degré et aussi quelques petits cristaux s'étaient formés au fond du vase. Pendant plusieurs jours consécutifs on nota avec soin le titre de cette dissolution, et ce n'est qu'au bout de neuf jours révolus qu'il avait atteint les 17 degrés d'augmentation, qui en une heure s'était produite au contact des cristaux de sucre.

Nous avons opéré de la même manière sur nos liqueurs mélassiques. Mises en contact avec une grande quantité de cristaux, elles ont fourni des résultats analogues, c'est-à-dire qu'elles ont abandonné, dans un très-court espace de temps, la plus grande partie du sucre qu'elles renfermaient.

Voici, du reste, les détails de l'opération.

On pèse 1 kilogramme de mélasse marquant à froid 47 Beaumé, on ajoute 1 litre d'alcool à 85° préalablement additionné de 5 pour cent d'acide sulfurique ou 92 grammes.

Soit, mélasse.	1 ^k ,000
Mélange d'alcool et d'acide (849 + 92).	0 ^k ,944
	1 ^k ,944
Total.	1 ^k ,944

Ces substances, après quelques minutes d'agitation, se mélangent intimement.

La liqueur filtrée a une densité de 1,085 et marque à l'aréomètre Beaumé 41,5.

On lui ajoute 1 litre d'alcool à 95°, ce qui porte à 16 le degré alcoolométrique de la dissolution, dont on conserve une petite partie comme témoin de l'opération.

Puis, on la met immédiatement en contact avec 1 kilogramme de sucre en grains parfaitement desséché.

Voici le titre que marque la liqueur après divers intervalles de temps.

Titre primitif.	16;	
		Augmentation.
Après 1 heure de contact avec les cristaux,	35;	19
2 »	45	29
3 »	48	32
4 »	50	34
18 heures le lendemain,	54	38

Dans cette expérience, il se produit donc, en 18 heures, une élévation totale de 38 degrés sur le titre alcoolique, dont la moitié était déjà acquise en une heure de contact avec les cristaux.

Le titre du témoin réservé n'avait pas sensiblement changé dans le même espace de temps, et après huit jours, il n'était pas encore arrivé au titre de 54.

L'influence des cristaux sur la cristallisation est donc

manifeste, et elle s'exerce en raison de leurs surfaces, car le sucre, en poudre provoque, en moins de cinq heures, au lieu de 18, la cristallisation de la totalité du sucre qu'on peut obtenir.

A chaque degré alcoométrique que gagne la liqueur correspond le dépôt d'une certaine quantité de sucre, et si l'on opérât sur des mélasses et des matières sucrées d'une concentration et d'une richesse constantes, on pourrait former une table qui, par les accroissements de degrés, indiquerait assez exactement la quantité de sucre déposé.

L'alcoomètre, dans tous les cas, fournit un renseignement très-utile sur la marche de l'opération, et la balance établit le rendement d'une manière irrécusable.

En effet, les cristaux de sucre clairés avec un volume d'alcool à 95° (qui sera dilué plus tard à 85° et employé à l'opération suivante) et parfaitement purgés de leur eau mère colorée, sont séchés et pesés.

Le poids total est de	1 ^k ,350
Dont on retranche les cristaux étrangers.	1 ^k ,000
	<hr/>

Il reste pour augmentation. . . 0^k,350

Soit 35 pour cent du poids de la mélasse, ou 70 pour cent du sucre qu'elle renferme (50 pour cent).

L'accroissement des cristaux est tellement rapide qu'on peut l'observer et le suivre, dans le flacon même où se fait l'expérience; si on remarque, en effet, le volume qu'occupe le sucre au début de l'opération, on voit s'élever considérablement le niveau des cristaux de quart d'heure en quart d'heure, c'est-à-dire après chaque agitation.

Le volume du sucre s'accroît parallèlement avec le degré alcoolométrique de la dissolution.

En ajoutant à la liqueur alcoolique, après la première filtration, 0,006 de chlorure de calcium, pour précipiter les dernières traces de sulfates qu'on élimine par une deuxième filtration, nous avons pu obtenir, dans cette liqueur impure, du sucre ayant la composition suivante :

Sucre pur.	99,50
Glucose.. . . .	Traces inappréciables.
Cendres.. . . .	0,05

Dans les conditions que nous venons d'indiquer, 100 kilogrammes de mélasse laissent déposer 35 kilogrammes de sucre sur les 50 qu'elles renferment.

Pour nous rendre compte de la proportion qui faisait défaut à la cristallisation, l'eau mère alcoolique épuisée a été analysée, et on a trouvé qu'elle avait bien retenu la quantité complémentaire de 50 pour cent de sucre que contient la mélasse, mais que cette quantité dépassait sensiblement la solubilité de cette substance dans l'alcool au titre de 82, qui est le titre moyen de nos liqueurs. Nous avons pensé que la sursaturation subsistait encore en partie et que la surface des cristaux n'avait pas été suffisante pour la détruire complètement.

Cette eau mère alcoolique fut mise en contact avec du sucre en poudre ; au bout de 30 minutes, le titre alcoolométrique s'éleva de six degrés et le produit lavé, séché et pesé, démontra qu'il s'était déposé 3 pour cent de sucre, qui, avec les 35 pour cent déjà obtenus, portaient le rendement définitif à 38 pour cent du poids de la mélasse ou 76

pour cent du sucre total, et il ne restait plus dans la liqueur que la proportion du sucre qu'elle devait retenir.

Il est bien évident que le sucre pulvérisé est plus efficace que le sucre en cristaux.

Toutefois, la pratique industrielle décidera si, pour gagner du temps et accroître le rendement, il est préférable d'augmenter la division plutôt que la quantité de cristaux.

Nous devons indiquer ici un mode d'opérer qui montre que la cristallisation peut s'accomplir au contact d'une quantité suffisante de gros cristaux.

On a fait passer les dissolutions dans deux cylindres remplis de sucre en grains, et mis en communication l'un avec l'autre. La liqueur, avant d'entrer dans le premier cylindre, qui marquait 22 à l'alcoomètre, avait atteint le titre de 57 à la sortie du second appareil, ce qui prouve qu'elle avait abandonné tout le sucre qu'on pouvait obtenir.

En opérant ainsi, il est vrai que les grains se soudent, et que la masse devient excessivement dure, mais cette agglomération serait évitée par l'agitation.

Les cristaux étrangers, qui sont employés pour déterminer la cristallisation du sucre de la mélasse, se développent régulièrement, sans transition sensible (1), conservent leur transparence et leur éclat primitifs, et ont une teinte à peine ambrée, bien que leur formation ait lieu au sein d'une liqueur extrêmement colorée; aussi peuvent-ils être dissous et mis en pains directement.

Dans ce cas, les cristaux qui viennent d'être lavés sont

(1) Lorsque les liqueurs sont concentrées, et qu'on agit avec sucre en poudre, une partie du sucre de la mélasse se précipite à l'état pulvérent.

reçus dans une chaudière close, qui permet de recueillir par l'ébullition de la liqueur l'alcool dont ils sont imprégnés.

Lorsqu'au contraire, le sucre doit être vendu, on peut le sécher dans un appareil spécial, chauffé par une circulation de vapeur et dont la construction est très-simple ; ou mieux encore, après qu'il a été lavé, on emploie une clairce saturée à froid, qui déplace et entraîne l'alcool, qu'elle rend ensuite par distillation ; la dessiccation se fait alors dans la turbine ou à l'étuve, sans appareil particulier et sans causer aucune perte d'alcool.

Quand le sucre est destiné à la vente, il est nécessaire d'ajouter, comme on a vu plus haut, à la liqueur alcoolique d'attaque, après la première filtration, 0,006 de chlorure de calcium, pour précipiter la très-petite quantité de sulfates qui restent solubles dans l'alcool. Le produit obtenu est absolument pur de sulfates et de chlorures et ne laisse aucun motif de réduction de prix en raison des cendres qu'il pourrait contenir.

Enfin, quelle que soit la destination du sucre extrait des mélasses, il est d'une qualité telle qu'il possède la valeur des premiers types du commerce.

Le rendement de 38 pour cent, qui est déjà considérable, pourrait être augmenté en élevant le titre de l'alcool d'attaque ou, ce qui revient au même, en concentrant les mélasses, mais dans ce cas il faudrait opérer à une température un peu élevée et suffisante pour que le sucre reste dissous.

On pourrait encore concentrer la liqueur au moyen d'un troisième volume d'alcool à 95° ; mais il est douteux que, dans la pratique, il soit avantageux de l'employer. D'ailleurs, le sucre qui échappe au procédé n'est pas perdu ; il

peut être soumis à la fermentation ou être ramené par la concentration à l'état de mélasse qui conserve une valeur proportionnelle à sa richesse saccharine.

Bien que nos expériences, bien des fois répétées, n'aient laissé, par leur parfaite concordance, aucun doute sur leur exactitude, nous avons cru nécessaire d'en chercher la confirmation dans la pratique.

Pour cette tâche difficile, nous avons eu recours à l'obligeance d'un de nos amis, M. de Sourdeval, qui a bien voulu mettre son usine de Laverdines à notre disposition, et nous aider de ses conseils; nous avons ainsi trouvé un précieux concours, qui manque si souvent aux applications nouvelles.

Nous avons successivement traité 10 000 kilogrammes environ de matières sucrées (mélasses) (1), derniers jets de fabrique et de raffinerie. Mais pour établir d'une manière incontestable l'efficacité du procédé, nous nous sommes attaché à en faire surtout l'application aux mélasses épuisées.

Quand nous avons opéré sur les différents jets de fabrique et de raffinerie, il y a eu compte à faire; mais il a toujours été facile de déterminer la part qui appartient au procédé nouveau, au moyen de la formule employée par les fabricants et les raffineurs pour trouver la quantité de sucre extractible dans un produit sucré. Tout ce qui excède le rendement normal est attribué à la nouvelle opération.

Ce mode d'appréciation nous paraît à l'abri d'objections sérieuses.

Nous avons ainsi obtenu sur les jets de fabrique et de raffinerie des excédants de rendement toujours proportionnels à la quantité de mélasse qu'ils renfermaient.

(1) Les mélasses (3^e jet) provenaient des sucreries de MM. Beaurin (Compiègne) et Bernard (Plagny).

En dehors du sucre qu'on retire de la mélasse, il est un autre produit qui a son importance : nous voulons parler des sels précipités.

L'acide sulfurique employé dans la réaction a pour effet de produire des sulfates de potasse, de soude, de chaux qui se déposent sous l'influence de l'alcool, et qui sont recueillis immédiatement dans les filtres-presses.

100 kilogrammes de mélasse donnent de 14 à 15 kilogrammes de sulfates mixtes (soit 10 kilogrammes de sulfates alcalins).

Ce précipité est repris par une petite quantité d'eau, on le chauffe en vase clos à l'ébullition pour chasser l'alcool qu'il a retenu, puis on turbine ou on clairce.

Le sulfate de potasse peut être obtenu, par différence de solubilité, tout à fait blanc et à peu près pur.

Bien que la valeur de ces sulfates soit moindre que celle des carbonates alcalins fournis par l'évaporation et la calcination des vinasses, comme ils sont fabriqués presque sans frais, ils représentent et bien au delà la valeur de l'acide sulfurique employé.

La dépense principale qu'entraîne l'application du procédé, c'est la régénération de l'alcool, avec les pertes qui peuvent résulter de son emploi.

Les frais de redistillation sont aujourd'hui connus et exactement appréciés dans toutes les distilleries où on rectifie l'alcool.

Quant aux pertes qui se produiront inévitablement dans les cours manipulations, ce n'est que par l'expérience qu'on pourra s'en rendre compte. Toutefois, elles seront peu considérables avec des appareils bien construits.

Les liquides volatils, l'alcool, l'esprit de bois et le sulfure de carbone, ont été et sont encore employés en industrie, et

les pertes résultant de l'évaporation ne sont pas aussi grandes qu'on pourrait le supposer.

En résumé,

Le procédé que nous venons d'indiquer présente les avantages suivants :

1° Extraction de 35 à 38 kilogrammes de sucre de 100 kilogrammes de mélasse, ce qui correspond à une augmentation, sur le rendement total de la fabrication, d'environ 24 à 26 pour cent ;

2° Extraction *directe et immédiate* du sucre dans un état de parfaite pureté, sans passer par les dissolutions, cuites successives, et déchets du travail ordinaire, ce qui est un avantage considérable ;

3° Suppression de la chaîne du travail dans les raffineries après le 3° jet, dont le sirop de turbinage serait traité comme mélasse ;

4° Suppression presque radicale du noir animal dans les fabriques et les raffineries.

Et il se compose des opérations suivantes :

1° Malaxation de la mélasse avec de l'alcool à 85° acidulé de 5 pour cent d'acide sulfurique, — addition d'alcool à 95° renfermant 0,006 de chlorure de calcium, deuxième filtration ;

2° Cristallisation du sucre sous l'influence de cristaux étrangers, lavage par l'alcool, reprise par l'eau pour la mise en pains directement, dessiccation du clairçage pour la mise en vente ;

3° Redistillation ou régénération de l'alcool, fermenta-

tion des résidus sucrés de la distillation des liqueurs d'attaque ;

4° Extraction et purification des sulfates.

Les mélasses, les différents jets de fabrique et de raffinerie, les produits du concretor Fryer, les sucres bruts, les sucres de canne les plus impurs, ceux de Bahia, les sucres d'érable, de palmier, etc., en un mot, tous les produits sucrés, sans aucune exception, peuvent être traités par le procédé que nous venons de décrire.

M. Margueritte ouvre son laboratoire de la rue du Faubourg-Saint-Honoré, 203, à toutes les personnes qui voudront se rendre compte du nouveau procédé. Les expériences ont lieu tous les jours de une heure à cinq heures après midi.

M. Dureau, directeur du *Journal des Fabricants de sucres*, rend compte en ces termes d'une expérience faite sous ses yeux : « Elle a été faite sur de la mélasse épuisée ; en moins d'une heure et demie, l'opération a été terminée ; nous avons pu voir se précipiter par l'effet de la sursaturation, et dans la proportion indiquée, des cristaux abondants de sucre qu'il n'y a plus qu'à laver. Ces cristaux sont d'une grande pureté ; ils ne contiennent pas de glucose et l'analyse n'y révèle que 0,05 de cendres ; c'est donc du sucre presque pur qui serait assuré du débouché le plus avantageux sur le marché. »

IX

POUVOIRS CALORIFIQUES DES HUILES MINÉRALES ET DE HOUILLES FAK, PAR M. HENRY SAINTE-CLAIRE-DEVILLE.

Dans ce nouveau mémoire, l'auteur donne pour les huiles étudiées dans les premiers et inscrites sous les mêmes numéros, un grand nombre de données expérimentales. Les seules que nous devons enregistrer ici, sont : 1° la quantité d'eau vaporisée par la combustion d'un kilogramme d'huile ; 2° le pouvoir calorifique, comprenant les calories de la vapeur, les calories déposées dans la cheminée, et les calories perdues par le rayonnement : comme le nombre des calories de la vapeur se déduit du calcul, et que les deux derniers nombres sensiblement constants pour un même générateur varient d'un générateur à l'autre, nous ne donnons que le pouvoir calorifique total.

1. *Huile lourde de Virginie* (1). — Eau vaporisée par kilogramme de houille, 14^k,584 ; pouvoir calorifique, 10 180.

2. *Huile légère de la Virginie occidentale*. — Eau vaporisée, 14^k,553 ; pouvoir calorifique, 10 223.

3. *Huile légère de Pensylvanie*. — Eau vaporisée, 14^k,052 ; pouvoir calorifique, 9 963.

4. *Huile lourde de l'Ohio*. — Eau vaporisée, 14^k,88 ; pouvoir calorifique, 10 399.

5. *Huile lourde de Pensylvanie*. — Eau vaporisée, 15^k,305 ; pouvoir calorifique, 10 672.

6. *Huile américaine de pétrole du commerce de Paris*. — Eau vaporisée, 14^k,145 ; pouvoir calorifique, 9 771.

7. *Huile lourde de la Compagnie parisienne du gaz*. — Eau vaporisée, 12^k,770 ; pouvoir calorifique, 8 916.

8. *Pétrole de Parme*. — Eau vaporisée, 13^k,960 ; pouvoir calorifique, 10 121.

9. *Huile de Java*. — Eau vaporisée, 15^k,021 ; pouvoir calorifique, 10 831.

10. *Huile de Java*. — Eau vaporisée, 13^k,658 ; pouvoir calorifique, 9 593.

(1) Pour la désignation complète de chaque huile, voyez p. 123 et suivantes.

11. *Huile de Java.* — Eau vaporisé, 14^k,116; pouvoir calorifique, 10 183.

12. *Huile de Bechelbronn.* — Eau vaporisée, 14^k,308; pouvoir calorifique, 9 707.

14. *Pétrole brut de Bechelbronn.* — Eau vaporisée, 14^k,487; pouvoir calorifique, 10 020.

15. *Pétrole de Schwabwiller.* — Eau vaporisée, 15^k,364; pouvoir calorifique, 10 458.

21. *Pétrole de Gallicie.* — Eau vaporisée, 14^k,229; pouvoir calorifique, 10 005.

22. *Huile de Gallicie.* — Eau vaporisée, 14^k,795; pouvoir calorifique, 10 231.

39. *Huile brute de schiste de Vagnas.* — Eau vaporisée, 12^k,240; pouvoir calorifique, 9 046.

40. *Huile de schiste d'Autun brute.* — Eau vaporisée, 14^k,442; pouvoir calorifique, 9 950.

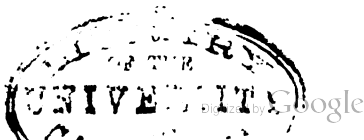
41. *Huile lourde de pins.* — Eau vaporisée, 14^k,754; pouvoir calorifique, 10 081.

42. *Produits des usines de la Condamine et de M. Cogniet.* — Huile brute de schiste, eau vaporisée, 13^k,629; pouvoir calorifique, 9 476 : huile dégoudronnée, au commencement de la distillation, 13^k,64, 9 293; huile dégoudronnée, fin de la distillation, 14^k,083, 9 612; huile d'ozokérite, 15^k,859, 10 648; huile minérale déparaffinée, 14^k,963, 10 172; huile lourde de schiste, 13^k,999, 9 654; huile brute de schiste, 12^k,777, 8 523; huile des résidus acides, 14^k,223, 9 836.

On voit que la quantité d'eau vaporisée par 1 kilogr. d'huile peut atteindre 16 kilogr., tandis que 1 kilogr. de houille vaporise au plus 10 kilogr. d'eau. La moyenne pour les huiles moins riches est comprise entre 7 et 12; pour les huiles plus riches entre 9 et 16.

Nous consignerons cependant ici ce résultat extraordinaire, que M. Arnould Thénard, fils de M. le baron Thénard, par sa méthode de combustion en vase clos et sous pression, obtient aussi 16 kilogr. de vapeur par kilogramme de houille! — F. MOIGNO.

PARIS. — TYPOGRAPHIE WALDER, RUE BONAPARTE, 44.



UNIVERSITY OF CALIFORNIA LIBRARY,
BERKELEY

**THIS BOOK IS DUE ON THE LAST DATE
STAMPED BELOW**

Books not returned on time are subject to a fine of 50c per volume after the third day overdue, increasing to \$1.00 per volume after the sixth day. Books not in demand may be renewed if application is made before expiration of loan period.

NOV 14 1924

15m-4,'24

YB 09907

40542

QC 3

M 6

UNIVERSITY OF CALIFORNIA LIBRARY

