

ANNALES SCIENTIFIQUES DE L'É.N.S.

DÉSIRÉ GERNEZ

Recherches sur la cristallisation des solutions saturées

Annales scientifiques de l'É.N.S. 2^e série, tome 5 (1876), p. 9-48

http://www.numdam.org/item?id=ASENS_1876_2_5__9_0

© Gauthier-Villars (Éditions scientifiques et médicales Elsevier), 1876, tous droits réservés.

L'accès aux archives de la revue « Annales scientifiques de l'É.N.S. » (<http://www.elsevier.com/locate/ansens>) implique l'accord avec les conditions générales d'utilisation (<http://www.numdam.org/conditions>). Toute utilisation commerciale ou impression systématique est constitutive d'une infraction pénale. Toute copie ou impression de ce fichier doit contenir la présente mention de copyright.

NUMDAM

Article numérisé dans le cadre du programme
Numérisation de documents anciens mathématiques
<http://www.numdam.org/>

ANNALES
SCIENTIFIQUES
DE
L'ÉCOLE NORMALE SUPÉRIEURE.

RECHERCHES
SUR LA
CRISTALLISATION DES SOLUTIONS SURSATURÉES,
PAR M. D. GERNEZ.

DEUXIÈME MÉMOIRE.

ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DE PLUSIEURS CAUSES AUXQUELLES ON A ATTRIBUÉ
LA CRISTALLISATION DES SOLUTIONS SURSATURÉES.

I. — *Résumé du Mémoire précédent.*

Dans un premier Mémoire, consacré spécialement à l'étude des solutions sursaturées de sulfate et d'acétate de soude, j'ai démontré que le phénomène de la cristallisation subite de ces solutions, considérées entre des limites déterminées de température, dans l'explication duquel on avait fait intervenir tantôt la vapeur d'eau, tantôt l'air atmosphérique, ou bien une matière inconnue ou encore un état particulier des vases de verre qui les contiennent, ou même une force catalytique, doit être attribué au contact d'un cristal identique à ceux qui se déposent pendant la solidification subite de ces solutions, ou tout au moins isomorphe de ces cristaux, ce cristal pouvant du reste avoir des dimensions aussi petites qu'on voudra. J'ai fait voir en même temps

que les particularités capricieuses que présentent surtout les solutions sursaturées de sulfate de soude en présence de l'air tiennent à l'existence dans l'atmosphère de parcelles de cette substance. J'annonçais de plus que les solutions sursaturées quelconques présentent, avec des différences de détail, des propriétés analogues à celles qu'offrent le sulfate et l'acétate de soude.

II. — *Aperçu historique relatif aux réclamations de M. Ch. Viollette.*

Ces résultats furent attaqués à diverses époques par des savants dont je me propose de discuter les travaux dans le présent Mémoire. Je crois utile, avant d'aborder cet examen, de revenir sur un incident qui s'est produit à l'occasion de la publication de mon Mémoire dans les *Annales de l'École Normale*, 1^{re} série, t. III, p. 167. M. Pasteur avait jugé utile de le faire précéder d'une Note historique dans laquelle il donnait connaissance d'une Correspondance qu'il avait échangée depuis 1863 avec M. Ch. Viollette, qui l'avait consulté sur des expériences relatives au sulfate de soude; il annonçait, de plus, qu'il avait conseillé à ce savant de prendre date, soit par un paquet cacheté adressé à l'Académie des Sciences, soit par une lecture faite à la Société des Sciences de Lille; et il jugeait que M. Ch. Viollette, ayant négligé de suivre ce conseil, avait perdu ses droits à la priorité. De mon côté, en effet, à la suite d'expériences faites au lycée de Dijon et au laboratoire de Tal-may, que M. Thenard avait gracieusement mis à ma disposition, j'étais arrivé aux résultats que j'ai rappelés plus haut et que j'avais adressés à M. Pasteur avec prière de les présenter à l'Académie. Voici comment M. Pasteur s'exprime à ce sujet :

« Lorsque M. Gernez me fit part, au mois de mars 1865, de la conclusion très-précise à laquelle il était arrivé sans rien connaître des travaux de M. Viollette, je crus devoir écrire à ce dernier qu'une personne, dont je ne lui donnais pas le nom, m'avait prié d'être son interprète auprès de l'Académie, pour la publication de résultats intéressants sur les dissolutions sursaturées, et, sans rien confier à M. Viollette de la nature de ces résultats, je l'engageai à m'adresser une Note sur le même sujet, que je communiquerais également à l'Académie. En agissant ainsi, j'ai imité ce qui se passe à l'Académie toutes les fois

qu'un Membre s'empresse de donner connaissance de faits qui lui ont été annoncés confidentiellement, s'il arrive qu'une personne tierce vienne à publier occasionnellement ces mêmes faits (1). »

Ainsi, au mois de mars 1865, époque à laquelle j'étais arrivé à une conclusion très-précise que j'adressais à l'Académie, M. Pasteur me proposait d'attendre, pour la présentation de mon travail, que M. Ch. Viollette fût prêt à publier le sien. J'avais bien évidemment le droit de faire connaître sans retard mes expériences, qui auraient eu ainsi une priorité incontestable; mais je m'en suis rapporté pleinement à M. Pasteur, et j'ai attendu, pour les publier, jusqu'à la fin du mois suivant (24 avril 1864), que M. Ch. Viollette fût en mesure de communiquer son travail.

Je pouvais raisonnablement espérer que cet acte de bonne confraternité et de déférence pour un savant plus âgé serait accueilli très-favorablement par M. Ch. Viollette: on va voir ce qu'il m'a valu. Mon Mémoire sur le sulfate et l'acétate de soude fut inséré dans le tome III des *Annales de l'École Normale*; immédiatement après fut imprimé celui de M. Ch. Viollette, dans lequel il n'est question ni de la Note historique de M. Pasteur, dont M. Ch. Viollette reconnaît pourtant avoir eu communication en épreuve, ni de réclamations relatives à mon Mémoire: ce n'est que l'année suivante que M. Ch. Viollette revint sur la question de priorité dans une brochure (2), dont j'ai eu seulement connaissance lors d'une distribution abondante qui en a été faite par son auteur à la session de l'Association française pour l'avancement des Sciences, tenue à Lille au mois d'août 1874.

Dans cet écrit, qui n'a pas les allures et le calme des discussions scientifiques ordinaires, l'auteur ne s'en rapporte plus à M. Pasteur sur la question de priorité, mais il parle beaucoup de ses expériences de 1860, grand travail en quatorze chapitres dont j'aurais donné un résumé « *aussi inexact qu'infidèle* » dans l'historique que j'ai inséré au commencement de mon Mémoire. Je ferai remarquer que M. Ch. Viollette n'a jamais publié que le *programme* de ce grand travail, et que,

(1) *Annales scientifiques de l'École Normale*, 1^{re} série, t. III, p. 164.

(2) *Études sur la sursaturation*, par M. Ch. Viollette, professeur-adjoint de Chimie à la Faculté des Sciences de Lille; Lille, 1867.

dans le résumé que j'en ai donné, j'ai scrupuleusement introduit l'énoncé *textuel* des seules conclusions qui s'y trouvent formulées. Je ne rentre-
rai pas, du reste, dans la discussion de ces expériences de 1860, car
M. Ch. Viollette a désavoué depuis celles qui sont inexactes; et, pour
ce qui est des autres, il est infiniment probable que, si elles avaient
suffi à donner des conclusions précises, M. Ch. Viollette n'eût pas at-
tendu cinq ans et l'appel réitéré de M. Pasteur pour les faire connaître.

Je n'examinerai qu'un paragraphe de l'écrit de M. Ch. Viollette, qui
est pour le moins extraordinaire : « M. Gernez, dit-il, pour des rai-
sons qu'il connaît sans doute, a préféré prendre une autre attitude;
il établit une confusion entre mes résultats de 1860 et ceux de 1865;
il rejette les faits que j'ai publiés en 1860 parce qu'ils n'ont pas reçu
une publicité suffisante; il considère comme non venus ceux qui sont
publiés dans les *Comptes rendus de l'Académie*, et, pendant que mon
Mémoire est déposé à l'Institut, attendant le jugement de la Commis-
sion, il répète des expériences consignées dans ce Mémoire, publiées dans
les *Comptes rendus de l'Académie*, et les fait paraître dans son Mémoire
inséré dans les *Annales de l'École Normale* en son nom et comme étant
sa propriété. » Ces accusations sont injustes; il y a plus, elles ne sont
pas sérieuses : en effet, le Mémoire que j'ai publié dans les *Annales de
l'École Normale* étant le développement des expériences qui faisaient
l'objet de ma Note du 24 avril 1865, je n'avais évidemment le droit
de parler dans l'historique de la question que des expériences publiées
antérieurement à cette date, c'est-à-dire, en ce qui concerne M. Ch.
Viollette, des expériences anciennes de 1860. Comment ce savant peut-
il sérieusement me le reprocher, lui qui a fait exactement la même
chose en ne citant pas seulement mon nom dans son Mémoire, ce dont
je n'ai, du reste, jamais songé à me plaindre? Le reste est aussi léger :
M. Ch. Viollette n'hésite pas à affirmer que j'ai publié *en mon nom et
comme étant ma propriété* des expériences consignées dans le Mémoire
présenté par lui à l'Académie le 24 avril 1865; mais comment aurais-je
pu avoir connaissance de ces expériences? Est-ce par la Note qui a
paru sous son nom dans le *Compte rendu*, le même jour que la mienne?
Mais cette Note est un énoncé de résultats, elle ne contient pas la
moindre description d'expériences. Est-ce par une Communication ul-
térieure et comprise entre cette date du 24 avril 1865 et la publication

de mon Mémoire? Mais, dans cet intervalle de temps, voici ce qui s'est passé, et c'est un point assez intéressant à connaître : les résultats auxquels j'étais parvenu, qui *comprenaient tous ceux annoncés le même jour par M. Ch. Viollette*, furent attaqués par des Membres de l'Académie et par divers autres savants, entre autres par un chimiste éminent de Lille, bien connu de M. Ch. Viollette. Je répondis immédiatement aux objections qui me furent faites en généralisant mes expériences, je signalai les causes d'erreur qui avaient pu égarer mes contradicteurs, je donnai l'explication de certains phénomènes déjà observés, et je fis connaître des résultats nouveaux; c'est à mon avis la seule manière sérieuse de faire qu'une polémique qu'on est obligé de subir ne soit pas stérile (1). Aussi l'opposition que mes expériences avaient rencontrée cessa peu à peu, et mes résultats furent assez généralement adoptés en France. Cependant M. Ch. Viollette se taisait, et, comme depuis il n'a jamais rien ajouté aux faits qu'il avait annoncés, je n'ai bien évidemment pu, dans cette période, rien lui emprunter. En 1866, mon Mémoire parut dans les *Annales de l'École Normale*, t. III, p. 167; celui de M. Ch. Viollette fut imprimé dans une livraison suivante; je n'ai donc pu en prendre connaissance que lorsque le mien était entièrement publié, de sorte que non-seulement je n'ai rien pris à M. Ch. Viollette, mais je ne pouvais rien lui prendre. J'ajouterai une remarque importante dans cette discussion, c'est qu'en lisant le travail de M. Ch. Viollette j'ai éprouvé un sentiment de surprise qui sera, je pense, partagé par tous ceux qui liront nos deux Mémoires et qui pourraient s'attendre à y trouver des ressemblances : c'est qu'en effet, bien qu'ils conduisent aux mêmes résultats, tout y est différent : méthode, séries d'expériences, appareils et expériences de contrôle avec une sub-

(1) Voici les titres des diverses Notes que j'ai communiquées à l'Académie dans cette période :

Nouvelles études sur les dissolutions sursaturées (*Comptes rendus*, t. LX, p. 1027, 15 mai 1865);

Sur les causes d'erreur que présente l'étude des dissolutions sursaturées (*Comptes rendus*, t. LXI, p. 71, 10 juillet 1865);

Additions à des Notes précédentes sur la cristallisation des solutions sursaturées (*Comptes rendus*, t. LXI, p. 289, 14 août 1865);

Sur les solutions sursaturées (*Comptes rendus*, t. LXI, p. 847, 14 novembre 1865).

Sur les phénomènes de surfusion (*Comptes rendus*, t. LXIII, p. 217, 30 juillet 1866).

stance autre que le sulfate de soude. Il y a plus, si l'on s'en tient aux expériences décrites par M. Ch. Viollette, les conclusions qu'il en tire ne s'imposent pas malgré leur exactitude, et c'est peut-être à cette circonstance qu'il faut attribuer le peu d'empressement que l'auteur dit avoir mis à les faire connaître.

C'est ainsi que tombent, pour ainsi dire d'elles-mêmes, les imputations de M. Ch. Viollette. Il me reste maintenant à demander pardon au lecteur de m'être si longuement étendu sur des considérations aussi personnelles. Je l'ai fait surtout pour montrer aux jeunes savants comment il peut arriver qu'on soit accusé de plagiat par des personnes envers lesquelles on n'a eu qu'un seul tort, celui de leur donner tout le temps nécessaire pour qu'elles puissent partager le mérite de la découverte d'un résultat nouveau qu'on était en droit de se conserver tout entier.

Je vais maintenant aborder, à un point de vue purement expérimental, la discussion des travaux les plus importants qui ont été publiés en opposition avec les résultats que j'ai fait connaître; j'indiquerai en même temps les expériences que j'ai entreprises pour lever les objections qui m'ont été faites et je donnerai quelques détails sur les résultats nouveaux auxquels je suis parvenu, et qui peuvent être considérés comme une conséquence ou une généralisation de mes premiers travaux.

III. — *Origine du sulfate de soude de l'atmosphère.*

Je dois d'abord donner quelques détails sur l'origine du sulfate de soude dont j'ai démontré l'existence dans l'atmosphère. J'ai attribué la production de cette substance à l'action qu'exerce sur le sel marin l'acide sulfurique provenant de l'acide sulfureux qui est déversé dans l'atmosphère par la combustion des matières sulfurées et qui se transforme en acide sulfurique au contact de l'air humide. Pour donner une idée de la quantité d'acide sulfurique que l'on peut rapporter à cette origine, je rappellerai les résultats d'un calcul fait par M. Leplay en 1861. Suivant les appréciations de ce savant ingénieur, le soufre dégagé chaque année dans les usines du pays de Galles par la combustion des pyrites représente une valeur de 5 000 000 de francs; il se perd

annuellement dans l'air environ 46 000 000 de kilogrammes de soufre qui introduisent dans l'atmosphère 92 000 000 de kilogrammes d'acide sulfureux, représentant 141 000 000 de kilogrammes d'acide sulfurique monohydraté (1).

Si l'on ajoute aux produits de la combustion des pyrites ceux des houilles pyriteuses et les émanations volcaniques, on arrive à un total assez considérable pour rendre compte de la quantité d'acide sulfurique nécessaire à la production du sulfate de soude. D'un autre côté, si l'on réfléchit que la particule la plus ténue de sulfate de soude suffit pour qu'on puisse en manifester la présence à l'aide d'une solution sursaturée de cette substance, on pourra facilement admettre la dissémination du sulfate de soude dans l'atmosphère.

IV. — *Action prétendue des solutions étendues sur les solutions sursaturées.*

J'examinerai en premier lieu les expériences publiées par M. Jeannel (2). Dans un premier Mémoire, ce savant attribue la cristallisation subite des solutions sursaturées à des causes purement physiques : je vais passer en revue quelques-uns des points sur lesquels repose cette conclusion. D'abord il affirme que la solution ordinaire d'un sel fait cristalliser sa solution sursaturée. Cette proposition est en contradiction avec une expérience par laquelle Lœwel montre qu'un jet d'eau lancé dans une solution sursaturée ne la fait pas cristalliser (3), et avec le procédé que j'ai donné pour conserver à l'air une solution sursaturée contenue dans un ballon, procédé qui consiste à déposer avec précaution une mince couche d'eau à la surface de la solution qui remplit le ballon jusqu'à la naissance du col. Il ne serait pas nécessaire d'instituer des expériences spéciales pour démontrer qu'une solution sursaturée ou

(1) WAGNER, *Chimie industrielle*, t. I, p. 364.

(2) *Recherches sur les solutions salines sursaturées*, par le D^r Jeannel (*Comptes rendus*, t. LXI, p. 412, 8 septembre 1865). — *Annales de Chimie et de Physique*, 4^e série, t. VI, p. 166, octobre 1865, et *Bulletin des travaux de la Société de Pharmacie de Bordeaux*, 1865, p. 99.

(3) *Observations sur la sursaturation des dissolutions salines*, par M. Henri Lœwel (*Annales de Chimie et de Physique*, 3^e série, t. XXIX, p. 62, 1860).

non ne provoque pas la cristallisation d'une solution sursaturée : il suffit de considérer ce qui se passe dans tout ballon où l'on a fait bouillir une solution sursaturée. Pendant le refroidissement, la vapeur d'eau condensée sur les parois supérieures du ballon descend peu à peu vers la solution, et, comme elle a une densité moindre, elle se rassemble en une couche mince à sa surface, et y forme une solution non saturée parfaitement visible et qui ne se mélange qu'avec une extrême lenteur avec le liquide sursaturé, mais qui n'en provoque jamais la cristallisation. Du reste, si l'assertion de M. Jeannel était exacte, il serait impossible de déplacer une solution sursaturée sans la faire cristalliser ; car au moindre mouvement le liquide vient au contact des parois qui sont toujours plus ou moins humides, et par suite se mélange avec une solution non sursaturée.

Devant l'affirmation de M. Jeannel, j'ai cru cependant devoir répéter son expérience, et, comme il l'indique, j'ai fait tomber dans une solution sursaturée de sulfate de soude une solution même saturée de ce sel jetée sur un filtre, et s'écoulant par la douille d'un entonnoir : le mélange des deux liquides s'est effectué sans provoquer la cristallisation ; il m'a suffi, pour réussir l'expérience, de laver au préalable la surface extérieure de l'entonnoir avec de l'eau distillée.

Des expériences analogues, faites avec des solutions d'alun, de sulfate de zinc et d'acétate de plomb, m'ont donné les mêmes résultats.

V. — *Influence prétendue de la grandeur de la surface des parois en contact avec le liquide sur la cristallisation.*

M. Jeannel attribue à la surface plus ou moins considérable des parois en contact avec le liquide une influence sur la cristallisation. Ainsi une petite quantité de liquide étalée sur une surface très-grande de verre n'y cristalliserait plus. J'ai déjà fait voir directement ⁽¹⁾ que dans des tubes de verre dont la surface avait été rendue 20 et 30 fois plus grande, par l'introduction de fragments de verre, les solutions sursaturées de sulfate de soude se comportent de la même manière, quel que soit le rapport de la surface baignée par la solution à la quan-

⁽¹⁾ *Annales de l'École Normale supérieure*, 1^{re} série, t. III, p. 202.

tité de liquide. Il n'y a donc pas lieu de supposer que les parois exercent sur le sel dissous *une attraction particulière qui retarderait ou empêcherait* la cristallisation.

J'arrive à la question de l'influence des poussières atmosphériques : il résulte de mon premier Mémoire que *les solutions des substances dont il n'existe pas de parcelles en suspension dans l'atmosphère peuvent y séjourner indéfiniment sans cristalliser.*

Des ballons contenant de l'alun, du sulfate de zinc, de l'acétate de plomb, cristallisent, suivant M. Jeannel, « très-peu de temps après qu'on les a découverts, dans des lieux où il est absurde de supposer que peuvent voltiger des parcelles de ces différents sels ». Relativement à la solution sursaturée d'alun, j'ai annoncé (1) qu'elle peut rester longtemps dans des vases ouverts sans cristalliser; j'ai conservé à la campagne des ballons où cette solution est restée liquide plus d'un mois. Il n'en est pas de même dans les lieux habités et les laboratoires, où cette substance se rencontre souvent, soit qu'on la dissémine pendant les manipulations auxquelles on la soumet, soit qu'elle provienne de diverses sources, par exemple des opérations de la teinture, ou qu'elle résulte de l'action de l'acide sulfurique atmosphérique sur les éléments alcalins et terreux du sol.

Les autres solutions dont il s'agit se conservent bien plus longtemps; j'ai déjà signalé celles d'acétate et d'hyposulfite de soude, que j'ai gardées, pendant plus de six mois, dans des ballons ouverts à col incliné, sans qu'il y eût cristallisation. J'ajouterai que les solutions de sulfate de zinc et d'acétate de plomb sont dans le même cas; mais il faut pour cela qu'elles ne soient pas refroidies au-dessous des limites où cesse la sursaturation : c'est ainsi que la solution sursaturée d'acétate de plomb se solidifie lorsque la température descend au-dessous de 13 degrés.

Enfin, contrairement aux assertions de M. Jeannel, le contact d'un corps solide sec ou humide ne détermine jamais la cristallisation, à moins qu'il n'amène dans la solution sursaturée une parcelle identique aux cristaux qui se produisent lorsqu'elle cristallise subitement, ou tout au moins un cristal isomorphe.

(1) *Comptes rendus*, t. LXI, p. 73.

Ainsi les assertions présentées par M. Jeannel, en opposition avec les résultats que j'ai annoncés, sont en contradiction avec l'expérience. Avant d'aborder la discussion d'un second Mémoire du même auteur, je crois devoir rappeler que j'avais signalé en détail les causes d'erreur que présente l'étude des solutions sursaturées et qui rendent souvent les expériences illusoire; j'avais indiqué particulièrement avec quelle facilité un observateur, même soigneux, dissémine autour de lui les petits cristaux dont il s'agit, surtout lorsqu'il opère sur des substances efflorescentes, cristaux dont le seul contact suffit pour provoquer la cristallisation des solutions sursaturées de même nature. J'avais fait voir qu'en prenant toutes les précautions possibles je trouvais toujours du sulfate de soude dans les lieux habités, plus rarement de l'alun et de l'azotate d'ammoniaque; mais nulle part je n'avais admis qu'il y eût, d'une manière normale, en tous les points de l'atmosphère ni même en quelques points, des cristaux de toutes les substances en nombre considérable dont on peut préparer des solutions sursaturées. C'est là une assertion que M. Jeannel a eu la légèreté de produire sous mon nom, dont il a fait un système qu'il a décoré du nom de *Pancristallie atmosphérique*, et qu'il a combattu fort sérieusement (1). Non-seulement je n'ai pas affirmé l'existence normale dans l'atmosphère de toutes les substances cristallisées, mais j'ai démontré que les solutions sursaturées d'acétate et d'hyposulfite de soude et une foule d'autres peuvent être exposées aux poussières de l'atmosphère sans présenter le phénomène de la cristallisation subite.

VI. — *Explication des effets de l'évaporation sur les solutions sursaturées.*

Il est un phénomène qui semble à M. Jeannel être en contradiction formelle avec les faits que j'ai établis : c'est qu'une goutte d'une solution sursaturée donne par l'évaporation, soit spontanément, soit sous l'influence de la chaleur, des cristaux tout différents de ceux que détermine le contact de la solution par une parcelle cristalline du sel dissous. Comment se fait-il, par exemple, qu'une goutte d'une solution

(1) *Nouvelles études sur les solutions salines sursaturées et critique de la Pancristallie*, par le D^r Jeannel (*Comptes rendus*, t. LXII, p. 37, 2 janvier 1866, et *Bulletin des travaux de la Société de Pharmacie de Bordeaux*, 1865, p. 157).

de sulfate de soude abandonnée à l'évaporation sur une lame de verre ne donne pas les mêmes cristaux que ceux qui se déposent dans un ballon exposé à l'air libre? C'est ce que nous allons expliquer. Si, au lieu d'une goutte de liquide, on évapore à l'air, sur une lame de verre, la même quantité de liquide étalée en couche très-mince, elle présentera à l'air une grande surface, et il y aura beaucoup plus de chances pour qu'une parcelle de sulfate de soude à 10HO en provoque la cristallisation à la manière ordinaire. Il arrivera souvent, au contraire, qu'un cristal de sulfate de soude ne tombe pas sur une goutte isolée, laquelle ne présentera pas alors le phénomène de la cristallisation subite.

Dans le cas où la couche liquide n'est pas rencontrée par une parcelle cristalline de la substance dissoute, il peut se produire un fait remarquable à la fois, parce qu'il est constant et parce qu'on l'observe en employant un grand nombre de solutions sursaturées : la solution étalée sur une surface relativement grande se concentre par évaporation si l'air n'est pas humide, devient rapidement sursaturée si elle ne l'était pas, et elle se trouve bientôt à la fois assez concentrée et assez froide pour donner lieu à la production spontanée de cristaux d'un hydrate de sulfate de soude différent par son aspect et sa composition de l'hydrate ordinaire à 10HO et dont la formule est $\text{NaOSO}^3 \cdot 7\text{HO}$. Cet hydrate, mis au contact de la solution sursaturée, n'y détermine jamais la formation de cristaux à 10HO; il peut au contraire, comme nous le verrons plus loin, si la solution est suffisamment concentrée, faire naître des cristaux à 7HO (1).

Il en est de même pour la solution d'alun que l'on abandonne à l'évaporation, et qui n'est pas touchée par un cristal d'alun ordinaire; elle se concentre peu à peu, assez pour abandonner des cristaux moins hydratés, qui se produisent aussi spontanément dans les solutions concentrées. L'acétate de soude et le sulfate de magnésie se comportent de la même manière. Ce sont des cristallisations de ce genre que M. Jeannel a obtenues en évaporant des gouttes liquides présentant à l'air trop peu de surface pour être facilement rencontrées par des poussières cristallines

(1) On peut donc, contrairement à une assertion de M. Ch. Violette (*Annales de l'École Normale*, 1^{re} Série, t. III, p. 213) facilement observer la production de ces cristaux à l'air libre, à la seule condition d'opérer, par exemple, hors des habitations et, en général, des lieux où les parcelles de sulfate de soude ne sont pas abondamment disséminées.

de même nature, qui en provoqueraient la cristallisation subite. Ce que l'auteur n'a pas aperçu, c'est que ces solutions, qui se conservent indéfiniment liquides dans l'air humide, lorsqu'on les protège de la chute des poussières de même nature, donnent dans l'air sec des cristaux qui sont, comme je viens de l'expliquer, différents par leur composition de ceux qui prennent naissance lors de la cristallisation subite de ces solutions. On voit donc par là que, parmi les expériences de M. Jeannel, celles qui sont exactes s'interprètent très-facilement et ne présentent aucune contradiction avec les résultats que j'ai annoncés et qui ont été depuis assez généralement adoptés en France.

VII. — *De l'action prétendue des lames minces liquides sur les solutions sursaturées.*

1° CAS DES SOLUTIONS CONCENTRÉES.

En Angleterre, M. Tomlinson, Membre de la Société royale de Londres, fit paraître sur les solutions sursaturées une série de Mémoires annonçant des faits qui étaient en opposition complète avec mes expériences. Je citerai, par exemple, le fait suivant : on dépose une goutte d'huile fixe ou volatile à la surface d'une solution sursaturée de sulfate de soude. Si elle s'étale en couche mince, il y a cristallisation ; si elle prend la forme d'une lentille, il n'y a pas cristallisation ; mais si, par un choc particulier, on écrase les globules sur les parois, il y a cristallisation ⁽¹⁾. Dans un Mémoire ultérieur, l'auteur essaye de rattacher ce fait à l'adhérence plus ou moins grande des corps sur la solution ; suivant lui, « un corps purifié adhère au sel plus fortement que la partie liquide, et il en résulte une séparation ⁽²⁾ ». Il se propose de démontrer « qu'une substance active est celle qui est souillée d'une matière étran-

⁽¹⁾ *On the motions of certain liquids on the surface of water*, by Ch. Tomlinson (*Philos. Mag.*, 4^e série, t. XXXIX, p. 32, 1870). — *On supersaturated saline solutions*, by Ch. Tomlinson (*Philos. Transact. for 1868*, p. 659, et *Philos. Mag.*, 4^e série, t. XXXVI, p. 222 et 241, 1868).

⁽²⁾ *On supersaturated saline solutions*, by Ch. Tomlinson (*Philos. Mag.*, 4^e série, t. XL, p. 211, septembre 1870, Part II, et *Philos. Transact. for 1871*, p. 52).

gère, et que l'état de pellicule est nécessaire à l'adhésion qui rend le corps noyau (c'est-à-dire actif); car l'expérience montre qu'une huile qui n'est pas noyau sous forme de lentille ou de globule le devient à l'état de pellicule ».

A l'appui de cette proposition, il fait connaître des expériences réalisées sur l'éther, l'alcool absolu, le naphte, la benzine, les essences de térébenthine, de cajepout et autres essences, les huiles de baleine, de hareng, d'olive, de lin, de castor et autres huiles fixes d'origine animale ou végétale, qui donneraient les résultats annoncés non-seulement avec les solutions sursaturées de sulfate de soude, mais aussi avec celles des aluns de potasse et d'ammoniaque, d'acétate de soude et de sulfate de magnésie. Suivant l'auteur, l'huile n'aurait pas, sous forme de lentille, un contact assez intime avec la solution pour en provoquer la cristallisation; sous forme de pellicule, au contraire, elle serait assez adhérente pour déterminer le phénomène. Appliquant cette idée à ce qui se passe à l'air libre, l'auteur n'hésite pas à attribuer dans ce cas la cristallisation subite des solutions sursaturées « aux poussières de l'atmosphère qui agiraient en vertu d'une pellicule dont elles sont couvertes. »

M. Archibald Liversidge (1) attaqua ces résultats dans un travail où il fit voir que, contrairement à une assertion de M. Tomlinson, le sulfate de soude à 10 équivalents d'eau fait toujours cristalliser la solution sursaturée de cette substance, et que de plus les huiles fixes ou volatiles peuvent s'étaler avec pellicule sur les solutions sursaturées sans en provoquer la cristallisation. Ce savant vérifia aussi, comme je l'avais annoncé, que divers corps dont il fit l'essai sur la solution sursaturée de sulfate de soude pouvaient y être introduits sans la faire cristalliser, et il conclut de ses expériences que « la présence du sulfate de soude dans l'air ne serait pas surprenante. »

Cependant M. Tomlinson avait reconnu que les propositions que j'ai indiquées plus haut n'avaient pas la généralité absolue qu'il leur avait attribuée et, dans son dernier Mémoire, il avait indiqué qu'une solution d'huile de citronnelle dans l'éther s'étendait en couche mince sur la so-

(1) *On supersaturated saline solutions*, by Archibald Liversidge (*Proceedings of the royal Society*, t. XX, p. 497, 20 juin 1872).

lution sursaturée de sulfate de soude sans la faire cristalliser. Pour expliquer cette difficulté, il essaya de rattacher l'explication de ses expériences à une théorie de certains phénomènes capillaires développée par M. van der Mensbrugghe, dont les recherches intéressantes sur la capillarité lui semblèrent de nature à éclairer la question. Il s'associa donc à ce savant pour la publication de la troisième partie de ses recherches sur les solutions salines sursaturées (1). Ce Mémoire, publié dans le *Philosophical Magazine*, fut envoyé à l'Académie des Sciences de Paris par M. van der Mensbrugghe, avec le résumé suivant (2) :

« Nous avons pour but de prouver par l'expérience les quatre propositions suivantes :

› 1° Une solution sursaturée, contenue dans un vase parfaitement débarrassé de toute matière grasse, demeure liquide aussi longtemps que sa surface libre ou la surface en contact avec les parois du vase ne subit pas, en un ou plusieurs points, une diminution notable de la tension superficielle.

› 2° Si l'on dépose à la surface d'une solution sursaturée une goutte de liquide à faible tension, cette goutte s'étale et provoque la cristallisation, soit immédiatement, soit au bout de quelques minutes.

› 3° Tandis qu'un liquide à faible tension produit la solidification au bout d'un temps plus ou moins court, un liquide doué d'une grande force contractile et n'agissant pas chimiquement sur la solution peut être amené en contact avec celle-ci sans la faire changer d'état.

› 4° De même qu'un liquide à faible tension fait cristalliser la solution sursaturée, de même un solide couvert d'une couche plus ou moins épaisse d'un pareil liquide détermine la cristallisation subite ou graduelle. »

Quant aux circonstances dans lesquelles les liquides donnent une lentille ou une pellicule, elles se trouvent indiquées dans le Mémoire en ces termes : « Si une goutte d'un liquide B, à tension superficielle b , est déposée à la surface d'un autre liquide A à tension superficielle a ,

(1) *On supersaturated saline solutions*, Part III. — *On a relation between the surface-tension of liquids and the supersaturation of saline solutions*, by Ch. Tomlinson and G. van der Mensbrugghe (*Philos. Mag.*, 4^e série, t. LXIV, p. 223, 1872).

(2) *Sur les solutions salines sursaturées*, par MM. Tomlinson et van der Mensbrugghe. (*Comptes rendus*, t. LXXV, p. 254, 29 juillet 1872).

la goutte formera membrane si l'on a $a > b + c$, c étant la tension de la surface commune des liquides A et B, mais, si l'on a $a < b + c$, la goutte prendra la forme de lentille. »

Les propositions que je viens de rappeler étaient en contradiction formelle avec les résultats que j'avais publiés antérieurement, dont j'avais eu l'occasion de vérifier bien des fois l'exactitude, et en vertu desquels des corps de nature quelconque ne pouvaient provoquer la cristallisation des solutions sursaturées, dans des limites déterminées de température, qu'à la condition d'amener au contact de ces solutions une parcelle cristalline identique ou isomorphe. Je crus donc devoir répéter le système d'expériences sur lesquelles MM. Tomlinson et van der Mensbrugghe faisaient reposer leur théorie nouvelle, et je vais entrer dans quelques détails sur cette étude expérimentale (1).

Je me suis attaché à deux des quatre conclusions de leur Mémoire, qui seules se prêtent à des expériences donnant un résultat positif, et qui ont été formulées en ces termes :

« 1° Si l'on dépose à la surface d'une solution sursaturée une goutte d'un liquide à faible tension superficielle, cette goutte s'étale et provoque la cristallisation, soit immédiatement, soit au bout de quelques minutes.

» 2° De même qu'un liquide à faible tension fait cristalliser la solution sursaturée, de même un solide couvert d'une couche plus ou moins épaisse d'un pareil liquide détermine la cristallisation subite ou graduelle. »

Les solutions sursaturées qu'ils employaient étaient particulièrement celles de sulfate de soude; ils ont quelquefois fait usage de solutions d'acétate de soude, d'alun de potasse, d'alun ammoniacal et de sulfate de magnésie; quant aux liquides à faible tension superficielle qu'ils amenaient à la surface de ces solutions, c'étaient le plus souvent des huiles fixes ou volatiles, d'origine végétale ou animale. Je me suis astreint à répéter scrupuleusement les expériences qui ont conduit leurs auteurs aux conclusions précédentes, et je vais indiquer seulement les principaux résultats auxquels je suis parvenu.

(1) Note relative à l'action prétendue des lames minces liquides sur les solutions sursaturées (*Comptes rendus*, t. LXXV, p. 1705, 16 décembre 1872).

Avec le sulfate de soude, j'ai fait une solution sursaturée contenant 2 parties de sel à 10 équivalents d'eau pour 1 partie d'eau; je l'ai introduite, après filtration, dans des ballons à col incliné, n'ayant jamais servi, que j'avais passés à l'acide sulfurique et lavés plusieurs fois à l'eau distillée; j'ai attendu jusqu'au lendemain pour procéder aux essais. A la surface de la solution froide, j'ai déposé une goutte des liquides suivants : essences de térébenthine, de citron, d'orange, de romarin, de cajepout, de lavande, d'anis; huiles d'olive, de lin, d'amandes douces, de ricin, de foie de morue, de poisson; pétrole, benzine, créosote, alcool vinique et alcool méthylique : en tout dix-huit substances, que j'ai essayées chacune dans trois ballons distincts. Tous ces liquides se sont étalés à la surface des solutions, sous forme d'une pellicule présentant, avec un grand éclat, les couleurs des lames minces à l'exception de la créosote, dont la pellicule se déformait rapidement sur les bords, et des alcools vinique et méthylique, qui donnaient une couche mince très-fugitive, et toutes les solutions sont restées limpides. Ainsi, sur *cinquante-quatre* ballons essayés et dans lesquels j'ai observé la pellicule qui, suivant MM. Tomlinson et van der Mensbrugghe, provoque toujours la cristallisation, il ne s'en est pas trouvé *un seul* où il y ait eu cristallisation de la solution sursaturée de sulfate de soude, et, huit jours après, les ballons étaient encore dans le même état.

J'ai réalisé la même expérience avec l'acétate de soude, l'alun de potasse, l'alun ammoniacal, le sulfate de magnésie, auxquels j'ai joint l'hyposulfite de soude et le tartrate double de potasse et de soude. J'ai préparé des solutions sursaturées de ces substances contenant 2 parties de sel pour 1 partie d'eau distillée, je les ai introduites dans des ballons nettoyés avec soin, et je les ai touchées avec chacun des dix-huit liquides indiqués ci-dessus : dans toutes, j'ai observé la production d'une pellicule mince; mais, dans ce total de *cent huit* essais, il n'y a pas eu *une seule* fois cristallisation de la solution sursaturée, ni immédiatement, ni après dix jours. Je crois donc pouvoir conclure de ces expériences que les lames minces des liquides indiqués, auxquelles on attribuait une action élective sur les particules salines, sont absolument insuffisantes pour déterminer la cristallisation des solutions salines sursaturées, soit immédiatement, soit au bout d'un temps quelconque.

Pour contrôler l'autre proposition relative à l'action des corps solides

sur les solutions sursaturées, j'ai frotté avec de l'huile d'olive dix-huit baguettes de verre, que j'ai ensuite plongées dans des solutions sursaturées d'acétate de soude, d'hyposulfite de soude et de tartrate double de potasse et de soude; elles ont produit une lame mince colorée, à la surface de la solution; mais, dans aucun cas, il n'y a eu de cristallisation immédiatement ou ultérieurement. J'ai essayé aussi avec les mêmes solutions, et par groupes de six, dix-huit baguettes de verre qui depuis plusieurs mois avaient séjourné au milieu d'un laboratoire de Chimie, et aucune d'elles n'a provoqué la cristallisation. Ainsi la conclusion relative à l'action des corps solides sur les solutions salines sursaturées n'est, pas plus que la première, d'accord avec les faits; il n'y a donc pas lieu à une théorie fondée sur la tension superficielle des lames liquides.

Comment se fait-il que des observateurs aussi consciencieux que MM. Tomlinson et van der Mensbrugghe aient pu être victimes d'une illusion aussi complète? C'est ce que je vais essayer d'indiquer sommairement. J'ai établi que certaines solutions salines peuvent se conserver indéfiniment, à l'état de sursaturation, entre des limites déterminées de température, tant qu'elles ne sont pas rencontrées par une parcelle, si petite qu'elle soit, de la matière dissoute au même degré d'hydratation ou d'un corps isomorphe. J'ai fait voir de plus que dans l'air flottent normalement des parcelles de sulfate de soude, très-rares dans l'air de la campagne, mais très-abondamment répandues dans les laboratoires, surtout lorsqu'on expérimente sur cette substance qui donne par l'efflorescence une poussière extrêmement ténue. Il résulte de là que tous les liquides qui ne dissolvent pas cette substance en contiennent des traces, si les vases qui les renferment ont été débouchés sans des précautions spéciales: les liquides dont on s'est servi sont précisément dans ce cas.

Il importe aussi de ne jamais laisser les ballons qui contiennent la solution au libre contact de l'air, sans protéger leur ouverture contre la chute de parcelles salines. En prenant quelques précautions commandées par ces deux circonstances, on arrive assez facilement à éviter l'accès de ces poussières, dont une quantité pour ainsi dire infiniment petite suffit pour solidifier la solution sursaturée. Par exemple, si l'on opère sur les solutions sursaturées de sulfate de soude, on peut

rendre inactives les parcelles cristallines de cette substance tenues en suspension dans les liquides dont on se propose d'essayer l'action ; en chauffant ces liquides très-peu de temps dans des tubes à une température supérieure à 33 degrés, le sulfate de soude devient alors anhydre et sans action sur la solution sursaturée, puis on maintient ces tubes inclinés suivant un angle de 25 à 30 degrés, de manière que les poussières atmosphériques ne puissent tomber à l'intérieur jusqu'au voisinage du liquide. Les solutions sursaturées de sulfate de soude se conservent facilement, comme je l'ai démontré depuis longtemps, dans des tubes ou des ballons ouverts dont le col est incliné ; pour amener une goutte de liquide à la surface des solutions, on peut se contenter de puiser ce liquide avec un tube capillaire très-fin récemment chauffé et conservé à l'abri des poussières de l'air dans un vase humide. Si l'on a soin d'éviter de rencontrer les parois des vases avec ce tube capillaire, de ne plonger que sa pointe d'abord dans le liquide, puis dans la solution sursaturée, et enfin de ne l'employer qu'une seule fois, il n'est pas nécessaire d'avoir recours à une disposition expérimentale plus compliquée pour obtenir d'excellents résultats.

Ces précautions, indispensables dans les expériences sur le sulfate de soude et aussi sur les aluns, dont la dissémination est presque comparable à celle du sulfate de soude, seraient superflues dans le cas des autres sels qui n'existent dans l'atmosphère que lorsqu'on les y met, s'il n'arrivait presque toujours qu'on dissémine pendant les opérations ces substances, dont les poussières flottent dans l'atmosphère qui entoure l'expérimentateur. C'est sans doute pour n'avoir pas tenu suffisamment compte de ces causes d'erreur que MM. Tomlinson et van der Mensbrugghe ont été conduits à attribuer aux liquides une action qui n'était due qu'aux particules cristallines qu'ils tenaient en suspension dans le cas où la cristallisation était immédiate, et aux poussières cristallines disséminées dans l'air, dans le cas où le phénomène de la cristallisation n'apparaissait que plus tard et quand on opérait dans des vases ouverts. Du reste, on s'explique facilement comment il se fait qu'avec des liqueurs non débarrassées de germes cristallins on observe que la cristallisation est assez souvent immédiate lorsque la goutte du liquide introduit s'étale en pellicule à la surface de la solution sursaturée, tandis qu'elle peut être plus lente dans le cas où la goutte prend

la forme d'une lentille. En effet, dans le premier cas, le liquide introduit est en contact par une très-grande surface avec la solution, et, s'il contient des parcelles salines, il y a de grandes chances pour qu'elles viennent immédiatement toucher la solution sursaturée dont elles provoqueront la cristallisation. Dans le second cas, au contraire, le contact, qui du reste est moins intime, n'a lieu que par une surface relativement très-petite, et il pourra se passer longtemps avant que la parcelle cristalline en suspension dans le liquide vienne toucher la solution sursaturée.

La publication de ces expériences provoqua bientôt une réponse de M. van der Mensbrugghe, qui fit connaître comment il avait été amené à s'occuper de cette question : « Après avoir réfléchi, dit-il, aux faits nombreux relatifs à la cristallisation des solutions sursaturées, j'ai conçu l'idée que ces faits pouvaient avoir une connexion intime avec le jeu des forces contractiles des liquides mis en présence; n'ayant pas le temps de m'occuper moi-même de la partie expérimentale, je soumis mes vues à M. Tomlinson, en les formulant dans quatre propositions destinées à être contrôlées par de nouvelles expériences; j'indiquai, de plus, les essais qui me paraissaient de nature à bien établir la connexion dont il s'agit. M. Tomlinson eut la bonté de se mettre aussitôt à l'œuvre, soit pour refaire quelques-unes de ses expériences antérieures, soit pour en exécuter de nouvelles (1). » Il résulte de là que M. van der Mensbrugghe s'en est rapporté pleinement aux expériences de M. Tomlinson, dont il ne songe pas à suspecter l'exactitude, et qu'il n'est responsable que de la théorie qu'il a proposée pour les expliquer. Il reconnaît de plus que les expériences n'ont pas été toutes d'accord avec cette théorie, et il n'accepte pas que j'aie pu regarder les conclusions que j'ai rappelées plus haut comme ayant un caractère qui ne laissait place à aucune ambiguïté. Il m'oppose ensuite des expériences faites avec l'huile de phoque, l'huile de spermacéti, l'huile de graine de coton et l'huile niger sur des solutions sursaturées de concentration faible contenant des poids égaux de sulfate de soude et d'eau et me reproche de n'avoir pas donné la valeur des tensions su-

(1) Réponse à une Communication précédente de M. Gernez, intitulée : « Note relative à l'action prétendue des lames minces liquides sur les solutions sursaturées », par M. van der Mensbrugghe (*Comptes rendus*, t. LXXVI, p. 45, 6 janvier 1873).

perficielles des solutions que j'ai employées. Il termine en attribuant la cristallisation de la solution sursaturée par un cristal de sulfate de soude à une pellicule dont ce cristal serait couvert, tandis qu'il serait par lui-même inactif à l'état de pureté.

M. Ch. Viollette intervint alors dans le débat (1) : sans apporter à la discussion aucune expérience nouvelle, il conseilla à MM. Tomlinson et van der Mensbrugghe de répéter les expériences qu'il avait publiées dans le tome III des *Annales de l'École Normale*, p. 224, leur assurant que les liquides dont ils s'étaient servis, et dont cependant il ne dit pas avoir jamais fait usage, ne provoquaient pas la cristallisation de la solution sursaturée de sulfate de soude. Il les engagea aussi à refaire, selon les indications de son Mémoire, l'expérience de la cristallisation de la solution sursaturée de sulfate de soude par le contact d'un cristal de cette substance, dont il affirma l'efficacité sans donner la raison de l'insuccès de M. Tomlinson.

Cette raison fut donnée peu après par M. de Coppet (2), qui montra l'illusion dans laquelle était tombé M. Tomlinson en prenant sans vérification pour des cristaux de sulfate de soude ordinaire les cristaux du sel à 7HO qui se déposent au sein des solutions très-concentrées, en laissant le reste du liquide à l'état de sursaturation, comme Ziz l'avait observé en 1815.

Le point capital de la réponse de M. van der Mensbrugghe était, comme on l'a vu plus haut : 1° que j'avais opéré sur des solutions à tension superficielle faible, autrement dit sur des solutions trop concentrées; 2° que je n'avais pas expérimenté sur les huiles de phoque, de spermacéti, de graines de coton et niger. Je crus que le seul moyen de mettre fin au débat était de répéter les expériences indiquées par mon honorable contradicteur et dans les conditions mêmes où son collaborateur avait opéré; je vais donner le résumé de ces expériences (3).

(1) *Action des lames minces liquides sur les solutions sursaturées. Réponse aux Communications précédentes de MM. Tomlinson et van der Mensbrugghe*, par M. Ch. Viollette (*Comptes rendus*, t. LXXVI, p. 171, 20 janvier 1873).

(2) *Observations relatives aux récentes Communications de MM. D. Gernez et G. van der Mensbrugghe sur les causes qui font cristalliser les solutions sursaturées*. Note de M. L.-C. de Coppet (*Comptes rendus*, t. LXXVI, p. 432, 17 février 1873).

(3) *Nouvelles observations relatives à l'action prétendue des lames minces liquides sur les solutions sursaturées* (*Comptes rendus*, t. LXXVI, p. 566, 3 mars 1873).

2° CAS DES SOLUTIONS SURSATURÉES ÉTENDUES.

Dans des ballons contenant la solution sursaturée formée de poids égaux de sulfate de soude et d'eau, j'ai introduit une goutte des dix-huit substances essayées déjà sur des solutions plus concentrées, et aucune d'elles, après s'être étalée en lame mince, n'a provoqué la cristallisation. De plus, ayant reçu de Londres des échantillons d'huile de phoque, de graines de coton et de spermacéti, que je n'avais pu me procurer à Paris lors des expériences précédentes, j'ai constaté sur la solution contenant poids égaux de sel et d'eau, et aussi sur des solutions plus concentrées, qu'elles n'ont pas plus d'efficacité que les autres substances.

Pour donner plus de force à la démonstration, j'ai préparé en outre deux séries de solutions sursaturées moins concentrées encore, contenant, pour 100 parties d'eau, l'une 90 parties de sulfate de soude, et l'autre 75 parties du même sel. Ces solutions étant maintenues à la température de $+6^{\circ}$, où il y avait sursaturation, j'ai essayé les vingt et une substances précédentes étalées en lame mince, et je n'ai *pas une seule fois* constaté la cristallisation subite de la solution. Ces soixante-trois essais, tous concordants, prouvent qu'il faut encore abandonner la proposition restreinte de M. van der Mensbrugghe, et admettre que les liquides qui s'étalent en lame mince à la surface des solutions sursaturées de sulfate de soude de concentration quelconque n'en déterminent jamais, par un effet de capillarité, la cristallisation subite.

Pour ce qui est des solutions sursaturées des autres sels, tels que l'acétate et l'hyposulfite de soude, les aluns de potasse et d'ammoniaque, le sulfate de magnésie et le tartrate double de potasse et de soude, leur étude conduit aux mêmes résultats que celle des solutions de sulfate de soude. Il n'y a pas lieu, d'après cela, d'entrer dans la discussion de la théorie proposée par M. van der Mensbrugghe, puisqu'elle repose sur des expériences inexactes; cependant j'ai cru ne devoir pas négliger de déterminer la valeur des tensions superficielles de plusieurs des solutions que j'avais employées: j'ai trouvé, pour valeurs des tensions superficielles des solutions d'hyposulfite de soude et de sel de Seignette, les nombres 8,67 et 8,76, qui sont supé-

rieurs à 5,1, valeur attribuée par MM. van der Mensbrugghe et Tomlinson à la tension du sulfate de soude; d'où il suit que les expériences que j'ai indiquées contredisent davantage encore la théorie fondée sur la considération de la tension superficielle.

Toutes ces expériences sont d'une netteté parfaite et d'une grande facilité d'exécution, pour peu qu'on soit en garde contre l'accès des poussières cristallines de la substance dissoute; mais, comme elles exigent qu'on prenne quelques précautions pour écarter ces parcelles infiniment petites, je crois utile de signaler un sel dont les solutions sursaturées peuvent être manipulées sans qu'il soit nécessaire de prendre la moindre précaution spéciale: c'est l'azotate de chaux cristallisé pur, qui n'existe pas dans l'air et dont les cristaux déliquescents ne peuvent y séjourner sans absorber rapidement la vapeur d'eau atmosphérique et se dissoudre. En ajoutant quelques gouttes d'eau aux cristaux d'azotate de chaux, et faisant chauffer (1), on obtient une solution sursaturée que l'on peut transvaser à froid, verser sur une plaque de verre comme du collodion photographique, ou abandonner pendant des mois entiers dans des ballons largement ouverts, dont le col est dressé verticalement, sans qu'il y ait cristallisation; j'en ai conservé ainsi du 8 janvier au 10 avril, c'est-à-dire 92 jours, après lesquels la solution était encore sursaturée.

J'ai touché une solution sursaturée d'azotate de chaux avec les vingt et une substances indiquées précédemment; elles se sont étalées en lames minces à sa surface, sans provoquer une seule fois la cristallisation, et pourtant cette solution sursaturée était dans les conditions les plus favorables pour cristalliser, puisque sa tension superficielle avait pour valeur 10,04 :

$$\frac{r}{2} = 0^{\text{mm}}, 198, \quad h = 29^{\text{mm}}, \quad d = 1,748.$$

Il résulte de ces diverses expériences qu'il n'y a aucune relation entre la tension superficielle des liquides et la cristallisation subite des

(1) Il faut éviter de concentrer la solution par évaporation, car on obtiendrait par refroidissement un dépôt cristallisé d'azotate de chaux moins hydraté, qui joue, par rapport au sel à 4HO, le même rôle que les cristaux de sulfate de soude à 7HO, relativement au sulfate ordinaire à 10HO.

solutions sursaturées à un degré quelconque de concentration, et qu'il n'y a pas lieu de cesser d'attribuer ce phénomène, comme je l'ai démontré, au contact d'une parcelle cristalline du corps dissous ou d'un corps isomorphe.

Pour ce qui est de l'assertion de MM. Tomlinson et van der Mensbrugghe, que le sulfate de soude pur à 10 équivalents d'eau ne provoquerait pas la cristallisation de la solution sursaturée, nous avons vu qu'elle repose sur une erreur manifeste d'expérience, que M. de Coppet a indiquée. A ce propos, M. Ch. Viollette, qui avait jugé depuis longtemps que ce point méritait un examen expérimental particulier, a réclamé ⁽¹⁾, comme nous l'avons vu, une priorité que moins que personne je songeais à lui contester. En effet, dans une solution sursaturée de sulfate de soude, chacun sait que la cristallisation, une fois commencée en un point de la masse, continue par l'adjonction de nouveaux cristaux aux cristaux de sulfate de soude qui viennent de se produire, jusqu'à ce que la solution, quel qu'en soit le volume, ait abandonné l'excédant de la quantité de sel dissous sur la quantité qui y est retenue normalement en dissolution. Si les cristaux de sulfate de soude pur étaient inactifs, il est clair que la cristallisation serait purement locale et ne pourrait pas se propager d'un bout à l'autre de la masse liquide.

A la suite de cette Communication, M. van der Mensbrugghe adressa à M. le Secrétaire perpétuel de l'Académie des Sciences une Lettre dans laquelle il annonçait que, « ayant acquis la conviction formelle que la tension superficielle des liquides ne joue pas dans la cristallisation des solutions sursaturées le rôle important qu'il avait cru pouvoir assigner à cette force, en partant des longues recherches de M. Tomlinson, il priait l'Académie de regarder comme non avenues les Communications qu'il lui avait adressées à ce sujet ⁽²⁾. » Cette démarche spontanée d'un savant qui met la vérité scientifique au-dessus de toute question d'amour-propre fait le plus grand honneur à l'élévation de son caractère. Elle a mis fin au débat de ce côté.

⁽¹⁾ *Comptes rendus*, t. LXXVI, p. 171.

⁽²⁾ *Lettre relative à la cristallisation des solutions sursaturées*; par M. G. van der Mensbrugghe (*Comptes rendus*, t. LXXVI, p. 874, 7 avril 1873).

VIII. — *Influence nulle de l'agitation des solutions sursaturées de sulfate de soude et d'alun en présence d'autres liquides. Examen des dernières expériences de M. Tomlinson.*

Quant à M. Tomlinson, il publia dans le *Philosophical Magazine* une nouvelle Note (1) dans laquelle, sans mettre explicitement en doute l'exactitude de mes expériences, il déclara que je prouverais très-difficilement que les cristallisations subites qu'il avait observées étaient dues à la présence de parcelles salines, et il publia une série d'expériences nouvelles dans lesquelles il déterminait la cristallisation des solutions sursaturées de sulfate de soude et d'alun par l'agitation très-brusque et très-violente du liquide avec une goutte d'huile qui s'écrase contre les parois. Dans ces expériences, l'auteur, mettant à profit les objections tirées de l'intervention des corps étrangers, évite les poussières atmosphériques en bouchant les vases qui contiennent la solution; il opère en plein air, à la campagne, avec des huiles qui n'ont pas séjourné dans un laboratoire, et, malgré ces soins, il trouve que plusieurs fois des gouttes d'huile d'amandes douces, de bergamotte, de lavande, d'olive, etc., déposées sur le liquide, puis agitées brusquement, le font cristalliser. Je ferai d'abord remarquer que, de l'aveu de l'auteur, ces expériences ne réussissent pas à coup sûr; de plus, si l'on examine attentivement les conditions dans lesquelles le phénomène se produit, on ne trouve rien de surprenant: on voit, en effet, que M. Tomlinson ne s'est pas mis en garde contre les matières que les huiles peuvent tenir en suspension. Or j'ai démontré (2) que les huiles du commerce contiennent le plus souvent des parcelles de sulfate de soude qui proviennent de l'atmosphère où cette matière se rencontre normalement; il peut donc arriver que la goutte d'huile que l'on prélève pour l'expérience contienne une parcelle de sulfate de soude, et alors voici ce qui doit arriver: si la goutte s'étale en lame mince, la parcelle saline vient facilement en contact avec la solution sursaturée et en détermine

(1) *Note on supersaturated saline solutions*, by Ch. Tomlinson (*Proceedings of the Royal Society*, 13 march 1873, et *Philos. Mag.*, 4^e série, t. XLV, p. 385).

(2) *Sur les causes d'erreur que présente l'étude des dissolutions sursaturées* (*Comptes rendus*, t. LXI, p. 71, 10 juillet 1865).

immédiatement la cristallisation ; si, au contraire, la goutte forme lentille, il peut se faire que la parcelle de sulfate de soude reste en son intérieur et, dans ce cas, il n'y aura pas cristallisation ; mais si, par une agitation brusque, on divise l'huile en gouttelettes très-fines ou si on l'écrase contre la paroi avec une baguette, de manière à amener à la surface extérieure les parties intérieures de la goutte, la parcelle saline pourra venir au contact de la solution sursaturée, dont elle provoquera la cristallisation. Il en est de même pour les expériences faites avec l'alun, dont il existe toujours des parcelles dans l'atmosphère des lieux habités. Ainsi s'expliquent facilement les résultats obtenus par M. Tomlinson. On n'observe rien de pareil, même après les secousses les plus brusques et l'agitation la plus violente, lorsqu'on prend le soin d'enlever aux huiles la très-petite quantité de matières salines qu'elles contiennent ; il suffit pour cela de les agiter pendant quelques minutes avec de l'eau distillée ou encore de les chauffer à une température qui peut ne pas dépasser 34 degrés lorsqu'il s'agit du sulfate de soude.

C'est ce qui résulte des expériences suivantes : j'ai fait une solution sursaturée de sulfate de soude contenant 2 parties de sel et 1 partie d'eau, que j'ai introduite dans quinze ballons ; j'ai amené à la surface du liquide des gouttes de créosote et des huiles de térébenthine, de lavande, d'amandes douces, d'olive et de lin, préalablement chauffées ; j'ai ensuite écrasé avec une baguette de verre ces gouttes contre les parois, et je n'ai pas une seule fois déterminé la cristallisation subite de la solution. Pour essayer l'effet de l'agitation du liquide, j'ai introduit la solution sursaturée chaude dans des tubes de verre que j'ai ensuite étirés à la lampe, en ne laissant qu'une ouverture par laquelle j'ai fait arriver jusqu'à la solution refroidie une goutte d'huile au moyen d'un tube capillaire, puis j'ai fondu à la lampe l'extrémité effilée du tube et j'ai soumis les solutions à l'agitation la plus violente. J'ai opéré ainsi sur deux séries de tubes contenant les huiles que M. Tomlinson a signalées comme étant les plus efficaces : huiles d'amandes douces, de bergamotte, de lavande, d'olive, de romarin et de colza, en tout douze expériences, et je n'ai observé dans aucun des tubes la cristallisation de la solution.

Pour augmenter l'effet de la secousse, j'ai introduit au préalable,

dans cinq tubes pareils, des fragments de verre à cassure très-irrégulière, et, après mille secousses, il n'y a pas eu davantage cristallisation de la solution.

Quinze expériences exécutées de même avec une solution sursaturée contenant 8 parties d'alun et 3 d'eau distillée, selon les proportions indiquées par M. Tomlinson, et les mêmes huiles que précédemment, ont conduit au même résultat négatif.

Il faut donc, d'après cela, renoncer à expliquer la cristallisation subite de ces solutions sursaturées par l'effet d'une secousse violente communiquée au liquide en présence de gouttelettes d'huile.

Je crois avoir démontré, par ce qui précède, que les diverses hypothèses faites successivement pour expliquer la cristallisation subite des solutions sursaturées ne résistent pas à l'épreuve de l'expérience, et qu'on ne peut se refuser à admettre que ce phénomène est déterminé, dans des limites données de température, par une parcelle de même composition que les cristaux qui se déposent pendant la solidification ou par un cristal isomorphe.

IX. — *Action du sulfate de soude effleuri sur les solutions sursaturées de sulfate de soude.*

J'ai dit plus haut qu'à la suite de la publication de mes expériences, dans lesquelles j'avais démontré que les lames minces liquides sont sans influence sur la cristallisation des solutions sursaturées, M. Ch. Viollette était intervenu dans le débat pour rappeler ses expériences et présenter une réclamation de priorité à laquelle il me mettait en demeure, je ne sais pourquoi, de répondre : elle était relative, en effet, à l'application qu'il a faite, pour l'étude des solutions sursaturées de sulfate de soude, d'un appareil que M. Pasteur avait imaginé à l'occasion de ses mémorables recherches sur les générations dites *spontanées*. Je répondis que je n'avais jamais contesté que M. Ch. Viollette eût fait usage de cet appareil, et j'ai ajouté que je ne m'en étais jamais servi moi-même dans mes recherches, par la raison que j'avais pu arriver immédiatement, par des dispositions beaucoup plus simples, à des ré-

sultats très-satisfaisants et tout à fait définitifs, tandis que M. Ch. Viollette, après s'être servi de l'appareil très-compiqué dont il s'agit et à la date de 1860 qu'il invoquait, prétendant que « la question était décidée et résolue alors par une méthode rigoureuse », avait annoncé comme seule conclusion de ses expériences ⁽¹⁾ « qu'il se pourrait bien que la substance qui détermine la cristallisation des solutions sursaturées agit comme un corps avide d'eau », tel que la chaux et la baryte, résultat dont l'inexactitude avait été prouvée par mes expériences avant qu'elle eût été reconnue par M. Ch. Viollette lui-même.

Ces remarques donnèrent lieu à une nouvelle réclamation de M. Ch. Viollette, que je vais reproduire ⁽²⁾ : « Je ferai remarquer, dit-il, que M. Gernez établit, en terminant sa Note du 3 mars dernier, une confusion entre mes recherches de 1860 et celles qui font l'objet d'un Mémoire étendu, présenté à l'Académie le 24 avril 1865, par M. Pasteur, en même temps que les premiers essais de M. Gernez sur le même sujet.

» Je n'avais pas attendu ces premiers essais de M. Gernez pour reconnaître l'inexactitude de certains résultats relatifs à la chaux et à la baryte, présentés par moi « comme réclamant de nouvelles recherches » avant de pouvoir en affirmer l'exactitude », et non point comme des faits certains, ainsi que M. Gernez semble le croire. Au 24 avril 1865, j'avais établi que, indépendamment d'un abaissement de température de 8 degrés au-dessous de zéro, la sursaturation du sulfate de soude cesse, dans toutes les circonstances où on l'observe, par l'introduction dans les liqueurs d'un cristal de sulfate de soude appartenant à l'espèce chimique, *sulfate de soude à 10 équivalents d'eau*, et non point par une parcelle de *sulfate de soude effleuri ou non*, comme l'affirmait M. Gernez à cette époque, parce que j'avais établi que le sulfate de soude complètement effleuri, c'est-à-dire ne contenant plus l'espèce chimique sulfate de soude à 10 équivalents d'eau, est impuissant à provoquer la cristallisation. »

Sans revenir sur la question de priorité, que j'ai traitée plus haut, me

⁽¹⁾ *Mémoires de la Société des Sciences de Lille*, 2^e série, t. VII, p. 185, 1860.

⁽²⁾ *Observations à propos d'une Note récente de M. Gernez, sur les solutions salines sursaturées*; par M. Ch. Viollette (*Comptes rendus*, t. LXXVI, p. 713, 17 mars 1873).

sera-t-il permis de faire remarquer que le travail présenté le 24 avril 1865 à l'Académie, et que M. Ch. Viollette appelle complaisamment *mes premiers essais*, contient au moins tous les résultats qui figurent dans son *Mémoire étendu*, et que ces essais ont été suivis d'un certain nombre d'autres qui ont agrandi la question et fait connaître des résultats nouveaux, tandis que M. Ch. Viollette en est toujours resté à ce premier *Mémoire*? Je crois plus utile de considérer au point de vue expérimental la Note que je viens de reproduire. L'auteur relève comme une erreur de ma part cette affirmation que le *sulfate de soude effleuri ou non* fait cristalliser la solution sursaturée de cette substance; il dit au contraire « avoir » établi dans son *Mémoire* que le sulfate de soude complètement effleuri est impuissant à provoquer la cristallisation. J'ai vainement cherché dans le *Mémoire* de M. Ch. Viollette les expériences relatives au sulfate de soude effleuri: il ne s'en trouve pas une seule. Par un procédé peu conforme aux vraies méthodes d'investigation scientifique, cet auteur, au lieu de soumettre du sulfate de soude à l'efflorescence et d'examiner ce qui en résulterait, a supposé que, dans ces conditions, le sel perdait la totalité de l'eau qu'il contient, c'est-à-dire devenait anhydre, et, comme le sel rendu anhydre sous l'influence de la chaleur est inactif, il en a conclu que le sulfate de soude effleuri est lui-même inactif.

L'expérience conduit, comme je l'avais annoncé le 24 avril 1865, à un résultat qui est en contradiction avec le raisonnement de M. Ch. Viollette. Si l'on expose, dans un milieu parfaitement sec et pendant un temps très-long, une couche extrêmement mince de sulfate de soude à 10 équivalents d'eau, on peut facilement constater que le contact d'une parcelle de la poussière de ce sulfate de soude provoque immédiatement la cristallisation. Sans insister ici sur les détails d'expériences directes que l'on trouvera plus loin, je rappellerai les termes suivant lesquels j'avais déjà insisté sur les propriétés des sels effleuris: « Le sulfate de soude à 10 équivalents d'eau s'effleurit à l'air, et l'on pouvait se demander si dans cet état il conservait sa propriété; j'ai donc exposé dans de l'air absolument sec des baguettes recouvertes d'une couche extrêmement mince de sulfate de soude. Après huit jours, j'ai essayé ces baguettes, et toutes ont provoqué la cristallisation. Pour l'acétate de soude, les résultats sont les mêmes; les sels anhydres ou

moins hydratés sont tout à fait inactifs, et le sel effleuri jouit des mêmes propriétés que l'acétate ordinaire $\text{NaOC}^2\text{H}^3\text{O}^3\text{GHO}$ ⁽¹⁾ ».

J'avais aussi entrepris quelques expériences en vue de rechercher s'il était possible d'enlever au sulfate de soude, par une exposition suffisamment prolongée dans une atmosphère parfaitement sèche, les dernières traces d'eau qu'il retient, et je poursuivais cette étude lorsque M. de Coppet, reproduisant une expérience semblable à celle que je viens de rappeler, crut pouvoir admettre que le sulfate de soude effleuri était bien anhydre, et, comme le sulfate déshydraté par la chaleur au-dessus de 33 degrés a perdu la propriété de faire cristalliser la solution sursaturée de sulfate de soude, tandis que le sulfate de soude effleuri conserve cette propriété, M. de Coppet jugea cette différence suffisante pour affirmer l'existence de deux variétés isomériques de sulfate de soude anhydre ⁽²⁾. Sitôt que j'eus connaissance de cette Communication, je rappelai les résultats que j'avais publiés antérieurement sur le même sujet, et j'indiquai ceux auxquels j'étais parvenu depuis ⁽³⁾.

J'avais d'abord reconnu que le sulfate de soude à 10 équivalents d'eau, exposé pendant quelques jours à la température de 10 à 15 degrés, peut ne conserver que 1 millième au plus de l'eau qu'il contient. J'ai voulu essayer d'enlever la totalité de cette eau en la faisant séjourner très-longtemps dans l'air tout à fait sec. A cet effet, je me suis servi de baguettes de verre dont j'ai recouvert l'extrémité d'une couche très-mince de sulfate de soude ordinaire. Il suffisait pour cela de les mouiller avec une solution sursaturée et de la faire cristalliser ensuite; j'obtenais ainsi une couche dont l'épaisseur était d'environ $\frac{1}{10}$ de millimètre. Chaque baguette traversait un bouchon qui pouvait être ajusté très-exactement sur le col d'un flacon rempli au tiers d'acide sulfurique concentré. Dans l'atmosphère sèche du flacon, dont la température a varié de 10 à 25 degrés, la couche de sulfate de soude blanchissait rapidement. Tous les mois, je retirais plusieurs de ces baguettes, je les introduisais au-dessus de solutions sursaturées de sulfate

⁽¹⁾ *Annales de l'École Normale*, 1^{re} série, t. III, p. 200, 1866.

⁽²⁾ *Sur l'existence de deux modifications isomériques du sulfate de soude anhydre*. Note de M. L.-C. de Coppet (*Comptes rendus*, t. LXXVIII, p. 194, 19 janvier 1874).

⁽³⁾ *Sur quelques particularités relatives à l'efflorescence des deux hydrates formés par le sulfate de soude* (*Comptes rendus*, t. LXXVIII, p. 283, 26 janvier 1874).

de soude ; puis, par une légère secousse communiquée à la baguette, je faisais tomber quelques grains de la poussière blanche du sulfate effleuri, et immédiatement la solution cristallisait, donnant, quelle que fût la concentration, des cristaux à 10 équivalents d'eau. Une pellicule extrêmement mince de sulfate de soude, après un séjour prolongé pendant neuf mois et demi dans l'air parfaitement desséché, n'avait pas perdu la propriété de produire des cristaux ayant sa forme originelle, si petite que fût la quantité employée. J'ajouterai que, l'expérience ayant été prolongée depuis le 10 avril 1873 jusqu'au 27 janvier 1875, le sel effleuri a conservé son activité. Au contraire, on sait que le même sulfate de soude, chauffé pendant quelques minutes au delà de 33 à 34 degrés, température à laquelle le sel devient anhydre, est tout à fait inactif.

M. de Coppet tire de ce fait la conclusion qu'il y a deux modifications isomériques du sulfate de soude anhydre, celle dont l'existence est admise par tous les chimistes et qu'on produit au delà de 33 degrés, et celle qu'on réalise, suivant lui, en desséchant le sulfate de soude ordinaire, au-dessous de cette température. Cette conclusion n'est nullement une conséquence nécessaire de l'expérience. En effet, en admettant, comme je l'ai démontré, qu'une quantité infiniment petite d'une substance suffise pour faire cristalliser sa solution sursaturée, la cristallisation par le sel effleuri est expliquée si l'on suppose qu'il reste dans ce sel une quantité du sulfate ordinaire non encore transformé, aussi petite qu'on voudra l'imaginer, quantité qu'il est impossible de déceler par l'emploi de la balance ou autrement.

Voici une expérience qui me semble de nature à éclaircir cette question délicate : j'ai reconnu qu'une solution très-concentrée de sulfate de soude contenant, par exemple, 2 parties de sel et 1 partie d'eau, peut être conservée sans cristalliser lorsqu'on opère à une température de 10 à 12 degrés ; si l'on y sème un cristal pur de sulfate de soude à 7 équivalents d'eau, il ne se développe dans la solution que cette espèce de sel, et le reste du liquide contient encore assez de sulfate de soude pour constituer une solution sursaturée (1).

(1) Cette expérience, qui est d'une réalisation facile, prouve l'inexactitude de l'assertion de M. Ch. Viollette, qui regarde les solutions de sulfate de soude comme ne pouvant pas être « sursaturées pour ce sulfate à 7 équivalents d'eau » (*Annales de l'École Normale*, 1^{re} série, t. III, p. 213).

Or, si l'on réalise la même expérience avec le même sulfate à 7 équivalents d'eau, abandonné au préalable en couche très-mince dans l'air sec pendant plusieurs mois, auquel cas il ne peut conserver qu'une quantité d'eau trop faible pour être appréciée à la balance, on trouve que cette poudre produit immédiatement, dans la solution concentrée, des cristaux à 7 équivalents d'eau seulement. Ce résultat peut s'expliquer comme les précédents si l'on admet qu'il est impossible d'enlever par dessiccation, au-dessous de 33 degrés, les dernières traces d'eau du sulfate de soude, et qu'il reste une quantité infiniment petite de sel non déshydraté, laquelle est toujours suffisante pour provoquer la formation de cristaux identiques.

Avec le mode de raisonnement de M. de Coppet, il faudrait ou bien admettre l'existence d'une troisième modification isomérique du sulfate de soude anhydre produite par dessiccation, au-dessous de 33 degrés du sel à 7HO, ou bien, si l'on ne veut pas admettre l'existence de cette modification nouvelle, supposer que le sulfate de soude à 7HO donne par dessiccation, au-dessous de 33 degrés, le même sel anhydre que l'on n'obtient avec le sel à 10HO qu'à la condition de le chauffer au delà de 33 degrés, ce qui est assez invraisemblable.

Il est un dernier point sur lequel je désire appeler l'attention : c'est le mode d'action sur les solutions sursaturées du sel anhydre obtenu par l'action de la chaleur. Ce sel, amené au contact d'une solution concentrée, y provoque, non pas immédiatement, mais au bout de quelque temps, la production de cristaux à 7HO.

Ce fait s'explique facilement : lorsqu'on opère sur une solution de sulfate de soude entre certaines limites de température, qui sont $+33^{\circ}$ et -8° environ, on peut obtenir, soit par refroidissement, soit par évaporation, une solution de plus en plus concentrée; alors la concentration peut être suffisante pour que le contact d'une parcelle saline à 7HO dépose des cristaux de même composition. Si la concentration augmente, par exemple à 8 degrés, pour la solution qui contient les $\frac{2}{3}$ de son poids de sel ordinaire, les cristaux à 7HO se déposent spontanément, et, si l'on continuait à concentrer la solution, ils seraient seuls à se produire (à moins que la température ne descendît vers -8° , auquel cas le sel à 10HO se formerait spontanément dans la solution restante). Ainsi le seul hydrate dont les cristaux se déposent spontanément

ment aux températures comprises entre $+33^{\circ}$ et -8° environ a pour composition $\text{NaOSO}^3 + 7\text{HO}$. Ce même sel est aussi celui qui se forme par l'hydratation du sulfate anhydre, lorsqu'on le met au contact de l'air saturé de vapeur d'eau. Je me suis assuré, en effet, que le sulfate de soude anhydre, obtenu en chauffant au rouge sombre le sel ordinaire dans un petit ballon dont le col était ensuite retourné dans un vase plein d'eau, fixe peu à peu la vapeur d'eau et donne des cristaux qui ne produisent jamais, dans les solutions sursaturées, de cristaux à 10HO , et font naître au contraire dans ces solutions concentrées des cristaux à 7HO .

Il en est de même lorsqu'on amène au contact d'une solution sursaturée concentrée du sulfate de soude anhydre obtenu par l'action de la chaleur sur le sel ordinaire; mais l'effet n'est pas instantané: il y a d'abord transformation du sel anhydre en sel à 7HO par absorption d'eau, puis action sur la solution sursaturée et formation de cristaux ayant la même composition.

On voit ainsi que les phénomènes rappelés par M. de Coppet peuvent s'expliquer simplement, sans qu'il soit nécessaire d'admettre l'existence de plusieurs modifications isomériques du sulfate de soude anhydre. J'ajouterai que j'ai observé des particularités analogues avec les solutions concentrées de divers sels, tels que l'azotate de chaux, l'hyposulfite de soude, etc.

On voit, par ce qui précède, que j'attribuais l'action du sulfate de soude effleuri à une parcelle de sulfate de soude non déshydraté, qui suffit, comme nous l'avons vu, à provoquer la cristallisation de la solution sursaturée. M. de Coppet fit, peu de temps après la publication des expériences précédentes, deux objections à cette manière de voir ⁽¹⁾. « On connaît, dit-il, la facilité avec laquelle l'hydrate $\text{Na}^2\text{SO}^4, 10\text{H}^2\text{O}$ s'effleurit. Comment se représenter alors les germes de sulfate de soude suspendus dans l'atmosphère, conservant indéfiniment, même par un temps sec et chaud, l'élément cristallin de sel à 10 atomes d'eau, qui seul, suivant M. Gernez, leur permet d'agir sur la solution sursaturée? Si

(1) *Observations relatives à la dernière Communication de M. Gernez, sur l'efflorescence des deux hydrates formés par le sulfate de soude anhydre.* Note de M. L.-C. de Coppet (*Comptes rendus*, t. LXXVIII, p. 498, 16 février 1874).

l'on connaissait la valeur numérique de la tension de dissociation de l'hydrate $\text{Na}^2\text{SO}^4, 10\text{H}^2\text{O}$, telle qu'elle a dû être déterminée par M. Debray (*Comptes rendus*, t. LXVI, p. 194), on pourrait calculer les conditions atmosphériques (état hygrométrique et température), dans lesquelles la déshydratation du sel doit s'effectuer. Lorsque la tension de dissociation de l'hydrate n'est que très-peu supérieure à la tension de la vapeur d'eau existant dans l'atmosphère, la décomposition pourra être très-lente; mais il est inconcevable (dans l'état actuel de nos connaissances sur la dissociation) que tôt ou tard elle ne prenne pas fin. »

On peut répondre à cette objection que, si, comme je l'ai démontré plus haut, une couche très-mince de sulfate de soude peut rester pendant des années dans l'air desséché par l'acide sulfurique sans perdre la propriété de faire cristalliser la solution sursaturée, il en sera *a fortiori* de même des germes de sulfate de soude en suspension dans l'atmosphère, qui n'y sont jamais exposés à l'air parfaitement sec. Pour ce qui est de la dissociation des sels hydratés, nos connaissances se réduisent à ce qu'a publié M. Debray, qui n'a rien démontré relativement aux dernières traces d'eau qu'un sel peut retenir.

« Autre considération, ajoute M. de Coppet : chacun admet que, lorsque la température de l'air s'élève au-dessus de 33 degrés, la poussière de sulfate de soude doit perdre le pouvoir de faire cristalliser la solution sursaturée. Comment l'acquiert-elle de nouveau? Suivant M. Gernez, de deux manières seulement : par le contact avec un cristal de $\text{Na}^2\text{SO}^4, 10\text{H}^2\text{O}$ déjà constitué, ou par un abaissement de température jusqu'à 8 degrés au-dessous de zéro. La première de ces conditions sera difficilement réalisable, et la seconde pourra se faire longtemps attendre. » D'abord je ferai remarquer que la température de 33 degrés n'est guère fréquente et qu'elle ne se manifeste qu'en un petit nombre de points de la surface du sol dont la température est toujours relativement basse, sauf aux points directement exposés aux rayons solaires. Pour ce qui est des germes de sulfate de soude qui seraient déshydratés par la chaleur, ils se comporteraient comme les autres corps solides en suspension dans l'atmosphère; ceux qui n'auraient pas été portés à une température supérieure à 33 degrés agiraient seuls sur les solutions sursaturées. C'est même peut-être à cette cause qu'il faut

drait attribuer la présence plus fréquente de ces germes de sulfate de soude dans les endroits habités qu'en rase campagne.

Plutôt que de renoncer aux deux variétés isomériques de sulfate de soude anhydre, M. de Coppet aime mieux admettre l'existence de la troisième variété que je lui proposais, celle qu'on obtient en laissant pendant quelques jours dans un milieu sec une couche très-mince de sulfate de soude à 7HO , qui s'effleurit aussi très-facilement, et dont le contact produit immédiatement dans les solutions concentrées des cristaux à 7HO .

Admettant cette troisième modification isomérique, M. de Coppet ne s'est pas aperçu qu'il est obligé d'en admettre bien d'autres. En effet, j'ai indiqué plus haut que le fait dont je viens de parler n'est pas particulier au sulfate de soude, qu'il présente un certain caractère de généralité, et que je l'ai observé avec les solutions sursaturées de chromate neutre de soude, d'azotate de chaux, d'hyposulfite de soude, etc. Il faudrait donc admettre, d'après les idées de M. de Coppet, qu'il y a autant de variétés isomériques de sel anhydre qu'il y a d'hydrates différents de chacun de ces sels; car chacun d'eux, exposé dans un milieu sec où il perd à un infiniment petit près la totalité de son eau d'hydratation, conserve la propriété de produire dans les solutions sursaturées des cristaux de même composition et de même forme qu'avant la déshydratation.

Pour l'acétate de soude, l'hyposulfite et l'azotate de chaux par exemple, j'ai reconnu que l'on peut faire naître à volonté au moins deux hydrates différents dans des solutions convenablement concentrées, suivant qu'on sème une parcelle de l'un ou l'autre de ces hydrates effleuris ou non; il y aurait donc trois variétés isomériques de ces substances. Il en serait de même des solutions de chromate de soude.

Je crois qu'on admettra bien plus facilement que, exposées à la température ordinaire dans un milieu aussi sec que l'on voudra, ces substances ne perdent pas les dernières traces de l'eau qu'elles contiennent, et par suite qu'il reste une parcelle de l'hydrate primitif qui suffit, quelque petite qu'on la suppose, pour déterminer dans la solution sursaturée la formation de cristaux ayant à la fois sa forme et sa composition.

Il est, toutefois, une hypothèse bien plus séduisante que cette ex-

plication très-simple, et qui s'était depuis longtemps présentée à mon esprit : elle consiste à admettre que par l'efflorescence chaque molécule cristalline conserve sa charpente, quelle qu'en soit du reste la forme, de telle sorte que, les atomes d'eau se dégageant, leur place reste pour ainsi dire inoccupée jusqu'à ce que la molécule soit mise de nouveau en présence de l'eau qui vient alors reprendre sa place. S'agit-il d'une molécule de sulfate de soude à 7HO; lorsqu'elle a perdu par efflorescence l'eau qu'elle contient, elle ne peut en présence de l'eau absorber que 7HO et redonner la molécule primitive; de même la molécule de sulfate ordinaire à 10HO effleuri doit reprendre toute l'eau qu'elle a perdue. Cette hypothèse rendrait compte de tous les phénomènes observés; mais je n'ai pas réussi à instituer un système d'expériences dans lesquelles la cristallisation ne pût pas être plus simplement attribuée à l'action d'une parcelle infiniment petite ayant échappé à la déshydratation.

J'ai dit plus haut que les solutions qui présentent les particularités que je viens d'étudier sur le sulfate de soude sont assez nombreuses; je vais terminer ce Mémoire en appliquant les considérations que j'ai établies précédemment à l'explication de quelques-unes des particularités que présente l'étude des solutions sursaturées de borax (1).

X. — *Propriétés des solutions sursaturées de borax.*

Depuis les observations de Payen et de Robiquet et Pellerin, on sait que le borax peut former avec l'eau deux hydrates contenant, l'un 5 équivalents d'eau et cristallisant en octaèdres réguliers, l'autre 10 équivalents et cristallisant en prismes rhomboïdaux obliques. On admet communément que les cristaux $\text{NaO } 2\text{Bo O}^3 + 5\text{HO}$ constituent une forme du borax stable seulement à une température relativement élevée, et que le sel $\text{NaO } 2\text{Bo O}^3 + 10\text{HO}$ est la forme stable à basse température, assimilant ainsi les deux variétés de borax aux formes dimorphiques

(1) *Sur les conditions de la formation du borax octaédrique* (Comptes rendus, t. LXXVIII, p. 68, 5 janvier 1874). — *Sur la transformation du borax octaédrique en borax prismatique* (Bulletin de la Société philomathique, t. XI, p. 7, 14 février 1874).

du soufre, des acides arsénieux et antimonieux, etc. *A priori* une pareille assimilation n'a pas de raison d'être, puisqu'il s'agit ici de deux corps ayant une constitution différente; mais on l'a étayée sur ce fait que la solution concentrée de borax donnerait par refroidissement, jusqu'à 56 degrés par exemple, d'autant plus de borax octaédrique qu'elle aurait été soumise plus longtemps à l'influence d'une température élevée. La chaleur déterminerait ainsi dans la dissolution la transformation moléculaire qui produirait le borax octaédrique. Le fait d'une transformation de ce genre, dans les substances qui présentent le dimorphisme, est assez fréquent pour qu'on l'ait admis dans ce cas différent sans juger utile d'en contrôler sérieusement l'exactitude; je vais indiquer sommairement quelques expériences qui établissent que les solutions de borax ne subissent pas les modifications dont il s'agit lorsqu'on les chauffe pendant un temps quelconque, et que les phénomènes auxquels elles donnent lieu ne présentent pas la complication qu'on leur avait attribuée.

Lorsqu'on dissout du borax dans une quantité d'eau chaude, telle que la solution refroidie contienne un peu plus de sel qu'il n'en faudrait employer pour l'amener à saturation, la solution resté sursaturée et se conserve indéfiniment liquide à la température ordinaire dans un ballon de verre dont le col maintenu incliné ne permet pas aux poussières cristallines disséminées par l'opérateur de rencontrer le liquide. Vient-on à la toucher avec une parcelle de borax prismatique, l'excès de sel dissous se dépose rapidement sous forme de cristaux prismatiques.

Si la solution est très-concentrée au contraire, si elle contient, par exemple à 12 degrés, de 1,5 de sel pour 2 d'eau distillée, si de plus elle est conservée à l'abri des poussières de borax, elle abandonne peu à peu spontanément des cristaux octaédriques qui restent transparents au milieu de la solution, laquelle est encore assez riche en sel pour être sursaturée, et l'on peut y faire naître des cristaux prismatiques par le contact d'une parcelle à 10 équivalents d'eau.

Ce dépôt de cristaux octaédriques, dont l'abondance dépend de la concentration du liquide, s'effectue à toutes les températures pendant le refroidissement, même à 8 degrés; le poids de ce dépôt est le même dans les solutions que l'on a soumises à une ébullition de plusieurs

heures (sans perte d'eau) et dans celles dont l'ébullition n'a duré qu'une minute.

De plus, la solution concentrée par évaporation dans le vide abandonne peu à peu, sous forme de cristaux octaédriques, tout le sel qu'elle contient.

Il en est de même lorsque la solution sursaturée a été obtenue à froid, ce qu'il est facile de réaliser en dissolvant le borax dans un grand excès d'eau, pour éviter qu'il reste des parcelles non dissoutes, puis en concentrant peu à peu la solution dans le vide sec à une température de 10 à 12 degrés; dans ce cas encore tout le sel se dépose sous forme d'octaèdres sans résidu (1).

Ainsi, que l'on dissolve du borax prismatique dans l'eau, et que l'on soumette la solution à une longue ébullition, puis, qu'on sème, pendant le refroidissement, des cristaux prismatiques, il ne se développe que des cristaux de même forme et de même composition, tant qu'il y a sursaturation, et le reste du sel dissous se dépose aussi sous forme prismatique si l'on évapore le liquide à une température inférieure à celle à laquelle le sel à 10 équivalents d'eau se déshydrate. D'un autre côté, vient-on à soumettre une solution identique à la précédente à l'évaporation, avec ou sans cristaux octaédriques, il ne se développe que des cristaux de cette forme. Du reste, on arrive aux mêmes résultats si l'on répète la même expérience avec des solutions de borax octaédrique. On peut donc transformer totalement à volonté le sel dissous en sel octaédrique ou prismatique suivant la nature du germe cristallin introduit : les deux hydrates se comportent en dissolution de la même manière.

En résumé, les formes octaédrique et prismatique que présente le borax peuvent s'obtenir toutes deux à basse température, la première spontanément par le refroidissement d'une solution chaude ou l'évaporation à froid d'une solution étendue; sa production est analogue à celle des cristaux $\text{NaOSO}^3 + 7\text{HO}$ dans les solutions concentrées de sulfate de

(1) Lorsqu'on réalise cette expérience avec une solution très-étendue, il convient de ne pas mettre trop rapidement la solution avec un grand récipient complètement vide d'air et contenant de l'acide sulfurique concentré pour absorber la vapeur d'eau; car l'évaporation est tellement active, dans ce cas, qu'il en résulte un refroidissement capable de solidifier presque immédiatement la plus grande partie de l'eau qui tient le sel en dissolution.

soude; l'autre, la forme prismatique, ne se produit pas spontanément, même à la température ordinaire: elle ne prend naissance qu'au contact d'un cristal prismatique, comme les cristaux de $\text{NaO SO}^3 + 10\text{HO}$, qui ne se forment qu'au contact d'un cristal de cette substance ou d'un corps isomorphe. Ce n'est donc là qu'un cas particulier d'un phénomène dont j'ai fait ressortir la généralité, et il n'y a pas lieu d'attribuer à l'action prolongée de la chaleur sur la solution de borax un effet d'une nature particulière. On pourrait peut-être se rendre compte de ce résultat, annoncé par divers observateurs, en admettant que l'on ait par une longue ébullition concentré suffisamment la solution pour qu'elle abandonne une plus grande quantité de sel à 5HO .

Si l'on 'en rapporte aux résultats que j'ai signalés précédemment, l'explication des faits observés sur le borax est des plus simples. La température de 56 degrés, qu'on a indiquée comme limite inférieure à la production du borax octaédrique, n'est en réalité qu'une température voisine de la limite supérieure à laquelle on peut observer la production du borax prismatique, car le sel perd une partie de son eau à cette température; au-dessous de cette température, la solution de borax touchée par des cristaux prismatiques donne des cristaux de cette forme. C'est ce qu'on observe dans les fabriques de borax, où l'atmosphère contient toujours des parcelles de borax $\text{NaO } 2\text{BoO}^3 + 10\text{HO}$ plus ou moins effleuri, lesquelles agissent de la même manière que le sel non effleuri.

Au contraire, le borax octaédrique $\text{NaO } 2\text{BoO}^3 + 5\text{HO}$ se produit spontanément dans les solutions concentrées et à toute température; mais la solution au sein de laquelle il se dépose contient encore assez de sel pour être sursaturée par rapport au sel prismatique plus hydraté: il résulte de là que, si l'on opère sur une solution concentrée dans laquelle se sont déjà déposés des cristaux octaédriques, au contact des parcelles prismatiques la solution abandonne des cristaux de même forme, qui, après s'être développés librement dans le liquide, envahissent peu à peu l'eau mère interposée entre les assises cristallines des octaèdres qui sont ainsi traversés par des cristaux de forme et d'indice de réfraction différents, de sorte qu'ils deviennent graduellement d'un blanc opaque, à mesure que cette cristallisation fait des progrès dans leur intérieur.

Pour démontrer, du reste, que dans cette circonstance il n'y a pas, contrairement à une opinion reçue, transformation du borax octaédrique en prismatique par fixation pure et simple de 5 équivalents d'eau, j'ai produit par évaporation à froid dans le vide sec des cristaux octaédriques dans un ballon de verre jusqu'à ce qu'il ne restât plus de liquide. Après avoir laissé rentrer dans le ballon de l'air lavé soigneusement, je l'ai dressé de manière que son col tenu verticalement plongeât dans un vase rempli d'eau et j'ai fermé le ballon par un bouchon, en laissant une couche d'eau d'environ 2 centimètres sur le bouchon à l'intérieur du ballon. Les cristaux octaédriques fixés sur les parois de ce vase n'ont pas tardé à se trouver dans une atmosphère saturée d'humidité, et cependant ils n'ont perdu ni leur forme, ni leur transparence. Je conserve un ballon préparé de cette manière le 10 février 1874, et dans lequel on peut voir encore aujourd'hui des octaèdres de borax parfaitement limpides, bien qu'ils aient séjourné pendant 350 jours dans une atmosphère saturée de vapeur d'eau.

Comment se fait-il cependant qu'au bout d'un certain temps les solutions contenant primitivement du borax octaédrique finissent par ne plus contenir que du borax prismatique? C'est un fait d'expérience qui s'explique facilement d'après les principes exposés précédemment, bien qu'il paraisse être en contradiction avec leurs conséquences.

Remarquons d'abord que, si l'on fait une solution, saturée de borax prismatique ou peu sursaturée, et qu'on amène au contact de la solution un cristal octaédrique, il se dissoudra si l'on opère à la température ordinaire.

Cela posé, considérons une solution sursaturée dans laquelle sont déposés des cristaux octaédriques, et touchons-la avec un cristal prismatique, la solution donnera des cristaux prismatiques qui croîtront même aux dépens de l'eau mère interposée dans les octaèdres. Alors, s'il y a assez d'eau pour que le reste de la solution soit seulement saturé par rapport aux cristaux prismatiques, une petite quantité du sel octaédrique pourra se dissoudre, et concentrera la solution, qui abandonnera de nouveau des cristaux prismatiques sur ceux qui se sont déjà produits, et le même phénomène continuera, de sorte que peu à peu, à mesure que les cristaux octaédriques se dissoudront, il se déposera des cristaux prismatiques qui finiront par rester seuls dans la solution.

C'est ainsi que des cristaux octaédriques laissés dans une atmosphère saturée d'humidité finissent par se transformer totalement en cristaux prismatiques lorsqu'on a mis un de leurs points en contact avec un cristal prismatique. On conçoit par ce qui précède que cette transformation est plus rapide lorsqu'on mouille les cristaux octaédriques.

28 janvier 1875.