

ANNALES SCIENTIFIQUES DE L'É.N.S.

DÉSIRÉ GERNEZ

Recherches sur la cristallisation des solutions sursaturées

Annales scientifiques de l'É.N.S. 1^{re} série, tome 3 (1866), p. 167-203

http://www.numdam.org/item?id=ASENS_1866_1_3__167_0

© Gauthier-Villars (Éditions scientifiques et médicales Elsevier), 1866, 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/>

RECHERCHES
SUR LA
CRISTALLISATION DES SOLUTIONS SURSATURÉES,

PAR M. DÉSIRÉ GERNEZ,
PROFESSEUR DE PHYSIQUE AU LYCÉE DE VERSAILLES.

PREMIER MÉMOIRE.
SULFATE ET ACÉTATE DE SOUDE (1).

INTRODUCTION.

Il est des phénomènes qui se manifestent dans des circonstances si capricieuses et sous des influences si variables, qu'ils semblent sortir du domaine des faits ordinaires pour acquérir une importance exagérée, tant par l'attrait que l'on a généralement pour le merveilleux que par l'imperfection des expériences : les faits qui ont donné lieu à ce travail présentent au plus haut degré ce caractère.

Au commencement de ce siècle, on savait qu'une solution aqueuse de sulfate de soude saturée à chaud n'abandonnait pas, en se refroidissant, l'excédant de sel que l'eau avait pris à la faveur de l'élévation de température. Cette solution, qui restait liquide malgré la quantité considérable de sel dont elle était chargée, reçut le nom assez étrange de *solution sursaturée*. On avait reconnu qu'elle se prenait subitement en une masse cristalline, dans des circonstances qui parurent très-variables; un grand nombre de chimistes se livrèrent successivement à leur recherche, et la diversité des faits qu'ils observèrent fut telle, qu'il est peu de phénomènes pour l'explication desquels on ait tenté plus d'hypothèses.

(1) Les expériences consignées dans ce Mémoire ont été communiquées à l'Académie des Sciences le 24 avril 1865 (voir *Comptes rendus*, t. LX, p. 833).

Dans son *Système de Chimie*, Thomson avait annoncé que la solution de sulfate de soude enfermée chaude dans un vase bouché ne cristallise pas en se refroidissant, mais qu'elle se fige par l'agitation avec élévation de température. Il explique ces effets en admettant que le liquide s'est combiné avec le calorique; suivant lui, l'imparfaite conductibilité du verre s'oppose à la destruction de la combinaison, mais l'air la détermine lorsqu'on l'agite, comme le prouve, dit-il, le dégagement de chaleur. Plus tard, Schweigger (1) renversa cette théorie, en démontrant que la solution se conserve aussi facilement dans un vase d'argent qui conduit bien la chaleur que dans un vase de verre, et qu'un cristal de sulfate de soude détermine la cristallisation dans les deux cas.

On avait aussi observé (2) que la solution sursaturée ne cristallise pas dans un vase dont on a chassé l'air par l'ébullition du liquide et que l'on a ensuite fermé à la lampe: on concluait de là que la pression de l'air a une influence sur la cristallisation. Gay-Lussac combattit cette opinion dans un Mémoire présenté à la Société d'Arcueil en octobre 1813 (3). Il fit voir que le phénomène est indépendant de la pression de l'air, puisque 1^o on peut déterminer la cristallisation de la solution par le contact d'un cristal de sulfate de soude, d'une baguette de verre et d'une tige de fer, et 2^o qu'on peut conserver indéfiniment la solution sous la pression de l'atmosphère, si l'on a soin de la couvrir, lorsqu'elle est chaude, d'une couche d'essence de térébenthine.

Les autres expériences indiquées dans ce Mémoire présentent un caractère capricieux que Gay-Lussac ne manque pas de signaler, sans pourtant en rechercher la cause; j'en citerai seulement une qui est devenue classique. Il avait enfermé une solution de sulfate de soude, saturée à la température de son ébullition, dans un tube de verre étiré à la lampe, qu'il ferma lorsque l'air eut été expulsé par l'ébullition du liquide. « Après son refroidissement, il ne s'y était formé aucun cristal, quoiqu'on eût agité fréquemment. Ayant cassé l'extrémité de la pointe du tube pour donner accès à l'air, le liquide s'est solidifié à l'instant avec dégagement très-sensible de chaleur. Il arrive cependant quelquefois que la rentrée de l'air ne détermine pas la cristallisation (4). » Cette remarque finale, que l'on a eu le tort de négliger de citer, Gay-Lussac la reproduit dans son Mémoire en ce qui concerne les expériences relatives à l'influence de l'hydrogène, de l'acide carbonique et du bioxyde d'azote sur la cristallisation. Elle aurait suffi pour empêcher de déduire de l'ensemble des expériences des conséquences sérieuses, tant qu'on n'aurait pas pré-

(1) *Journal de Schweigger*, t. VII, p. 304, mars 1813.

(2) *Chimie* de HENRY, et *Traité de Chimie* de THENARD, 1^{re} édition, t. II, p. 316; 1814.

(3) *Mémoires de la Société d'Arcueil*, t. III, et *Annales de Chimie et de Physique*, 1^{re} série, t. LXXXVII, p. 225.

(4) *Mémoires de la Société d'Arcueil*, t. III, p. 181.

cisé les circonstances dans lesquelles on obtient un résultat déterminé, positif ou négatif.

Quoi qu'il en soit, Gay-Lussac admit que l'arrivée brusque de l'air provoque la cristallisation; il alla même jusqu'à supposer que l'air, en venant se dissoudre dans le liquide, précipitait une petite quantité de sulfate de soude par la même cause qu'un sel en précipite un autre de sa dissolution: cette faible quantité de sel suffisait pour faire cristalliser toute la masse (1).

Du reste, en soumettant une solution sursaturée à l'action d'une machine électrique ou d'une pile, il démontra que l'électricité est tout à fait impuissante à déterminer la cristallisation.

Schweigger avait précédemment affirmé (2) que la cristallisation ne peut avoir lieu sans le contact d'un corps solide; immédiatement après la publication du Mémoire de Gay-Lussac, il fit connaître ses expériences (3). Il montra que les solutions sursaturées de sulfate de soude se conservent liquides au contact de l'air, si l'on recouvre l'orifice des vases qui les contiennent d'un objet quelconque, d'une feuille de papier par exemple. Au contraire, « le vase est-il complètement fermé, dit-il, et l'ouvre-t-on avec des précautions convenables sans agiter le liquide et sans y faire tomber les parcelles salines qui pourraient adhérer au bouchon, il n'y a jamais alors cristallisation par l'entrée libre de l'air (4). » D'un autre côté, il constate que des fils de fer, de verre, de laiton, et particulièrement les poussières et les corps avides d'eau, déterminent la cristallisation. Il semblerait qu'il va conclure que ce sont les poussières de l'atmosphère ou ces corps qui produisent le phénomène: il n'en est rien; il admet au contraire que l'air a par lui-même une certaine influence qu'il essaye d'expliquer.

Il cite à ce propos l'expérience suivante de H. Davy (5): on enlève l'air d'un vase contenant une solution chaude de sulfate de soude; elle reste sans cristalliser, mais elle se prend en masse lorsqu'on laisse rentrer l'air. Suivant Schweigger, de la vapeur saline se trouve dans le vase où l'on fait le vide; la rentrée de l'air en précipite des cristaux qui, en tombant dans le liquide, le font cristalliser. Cette explication suppose l'existence de vapeur saline, ce qui est inadmissible à la température de l'expérience. On trouve dans le même Mémoire une confirmation des expériences de Gay-Lussac sur l'électricité; Schweigger remarque qu'un courant

(1) *Mémoires de la Société d'Arcueil*, t. III, p. 187.

(2) *Journal de Schweigger*, t. VII, p. 304, mars 1813.

(3) *Journal de Schweigger*, t. IX, p. 79.

(4) *Journal de Schweigger*, t. IX, p. 82.

(5) H. DAVY, *Elements of chemical Philosophy*, 1812; p. 58 de l'édition de J. Davy, 1840.

Cette expérience, antérieure à celle de Gay-Lussac que nous avons rapportée plus haut, lui est au fond identique. Seulement Davy fait remarquer que l'air ne produit pas la cristallisation lorsqu'il rentre lentement; il faut qu'il soit agité pour déterminer ce phénomène. Il est donc par lui-même sans action.

voltaïque ne produit aucun effet, que de plus les bulles gazeuses qui se dégagent sur les électrodes à travers la solution la laissent intacte. Le magnétisme ne peut pas non plus être invoqué pour l'explication du phénomène, car tout est identique dans l'action de barreaux d'acier aimantés ou non, essayés par un pôle ou par l'autre.

Dans un Mémoire publié en 1815 (1), Ziz de Mayence alla plus loin : il insista sur le fait annoncé par Schweigger qu'un simple couvercle non hermétique, appliqué sur les vases contenant la solution sursaturée, suffit pour les garantir de la cristallisation, bien que l'air extérieur puisse pénétrer librement dans le vase. De plus, il précisa avec une exactitude rigoureuse les circonstances dans lesquelles la cristallisation se produit; il reconnut « qu'elle est plus rapide lorsque les vases qui contiennent la liqueur sont découverts, qu'ils sont moins profonds, que leur orifice est plus large, que la partie découverte de l'orifice est plus grande, enfin que l'air est plus agité (2). »

Ainsi, tandis que l'air confiné et celui qui s'introduit dans un vase imparfaitement fermé sont sans influence sur le phénomène, l'air libre le détermine. On pouvait attribuer cette action à la vapeur d'eau contenue dans l'air, Ziz démontra qu'elle est sans effet : il couvrit d'une cloche reposant sur l'eau des vases ouverts contenant la solution sursaturée, qui resta intacte en présence de l'air saturé d'humidité; la même chose eut lieu lorsqu'il les plaça dans un grand flacon dont l'air était desséché par des fragments de potasse caustique.

D'un autre côté, comme l'avaient vu Gay-Lussac et Schweigger pour un cristal de sulfate de soude, une baguette de verre ou un fil de fer, il vérifia qu'un certain nombre de corps solides, les poussières de l'air entre autres, déterminaient la cristallisation; il démontra de plus que tous ces corps perdent leur propriété lorsqu'on les introduit préalablement dans le vase et qu'on les chauffe et refroidit avec la solution; enfin qu'il en est de même lorsqu'ils sont mouillés ou qu'on les a chauffés isolément jusqu'à un certain degré. D'après cela, il faut admettre que les corps exposés à l'air agissent sur la solution sursaturée de sulfate de soude, et que l'action de l'eau ou une certaine élévation de température leur enlèvent cette propriété. Mais qu'est-ce qui communique aux objets laissés quelque temps au contact de l'air cette propriété si fugitive, qu'elle disparaît par un simple lavage ou sous l'influence de la chaleur? C'est ce qui restait à trouver : nous allons voir que les nombreux et longs Mémoires publiés depuis ont très-peu fait avancer la question (3).

(1) *Journal de Schweigger*, t. XV, p. 160; 1815.

(2) *Journal de Schweigger*, t. XV, p. 162; 1815.

(3) Il convient de dire ici quelques mots de la formation, dans les liqueurs sursaturées, de cristaux moins hydratés que le sulfate de soude ordinaire. Schweigger avait déjà reconnu que dans les solutions concen-

Après les expériences de Ziz, citons une expérience intéressante du professeur Turner (1), qui démontra que l'on peut conserver une solution sursaturée en laissant l'air du vase communiquer avec l'atmosphère au moyen d'un tube étroit. L'auteur en conclut que la pression atmosphérique est sans influence sur la cristallisation. Le Dr Andrew Ure, en 1818, alla plus loin (2); il affirma que les éléments chimiques de l'atmosphère n'ont pas plus d'effet que sa pression sur le liquide, mais il conclut de ses essais qu'il n'en est pas de même de l'agitation du vase. L'effet, suivant l'auteur, est analogue à celui qui détermine l'arrangement de la limaille de fer sur une feuille de papier qui recouvre un aimant; de plus, contrairement aux expériences de Gay-Lussac et de Schweigger, il soutint que l'électricité négative fait cristalliser le sulfate de soude. Quoi qu'il en soit de ces assertions, la question de l'influence des éléments chimiques de l'air fut étudiée de nouveau en 1827 par Th. Graham, de Glasgow (3). Après avoir rejeté l'hypothèse de l'action des particules solides en suspension dans l'air, l'auteur énumère des expériences qui toutes ne réussissent pas constamment, il est vrai, dit-il, mais dont l'ensemble le conduit à conclure que les gaz les plus solubles dans l'eau sont aussi ceux qui font le plus facilement cristalliser, par exemple l'acide carbonique, l'acide sulfureux et surtout l'ammoniaque, et il attribue le phénomène à la dissolution du gaz dans le liquide qui abandonne alors une partie du sel dissous. Ce n'est autre chose, comme on voit, que l'explication de Gay-Lussac étayée sur des expériences douteuses. A quelques années de là, on trouve un Mémoire de H. Ogden de Sunderland (4) plus riche en faits nouveaux. L'auteur commence par déclarer qu'il n'a pas réussi à déterminer les circonstances précises dans lesquelles se produit la cristallisation subite des solutions sursaturées; il n'en produit pas moins son hypothèse: suivant lui, c'est un choc, un ébranlement subit produit soit dans

trées il se dépose, vers 6 à 8 degrés, des cristaux différents de ceux qu'on observe généralement. Ziz (*) trouva que la liqueur au sein de laquelle ils se déposent conserve les propriétés des solutions sursaturées ordinaires, et que, lorsqu'elle se prend en masse, les cristaux transparents et durs précédemment déposés deviennent blancs et opaques. Il fit remarquer qu'ils sont moins hydratés que ceux qui résultent de la cristallisation rapide de la solution sursaturée. Plus tard il leur attribua la composition représentée par la formule $\text{NaOSO}_3, 8\text{HO}$. Faraday (**), qui de son côté étudia ces cristaux, fut conduit au même résultat. Ziz signala aussi des cristaux d'une autre composition que l'on peut obtenir en chauffant avec une source calorifique quelconque ou à l'aide des rayons solaires la liqueur sursaturée que l'on a étalée en couche mince sur les parois du vase qui la contient. Plus tard (***) il revint encore sur ces trois formes de sulfate de soude dont il reconnut la différence de composition.

(*) *Journal de Schweigger*, t. XV, p. 165.

(**) *Journal of Science*, t. XIX.

(***) *Journal de Schweigger*, t. XLVII, p. 206; 1826.

(1) TURNER, *Elements of Chemistry*.

(2) *Repertory of Arts for 1818*, t. XXXIII, p. 110.

(3) *Transactions of the royal Society of Edinburgh*, t. XI, p. 114.

(4) *Edinburgh new Philosophical Journal*, t. XIII, p. 309; 1832.

la masse liquide, soit dans l'air en contact, qui séparerait les cristaux de la liqueur. Pour appuyer cette assertion, il remarque que des solutions diverses restées liquides pendant un long repos se sont très-souvent prises en masse par l'agitation. Ces expériences furent répétées sur un certain nombre de substances que l'on n'avait pas encore étudiées, et dont nous nous occuperons ultérieurement. Tels sont le carbonate, l'acétate et le phosphate de soude, l'alun, le sulfate de magnésie, le chlorure de calcium, etc.; les résultats douteux qu'elles donnèrent par l'agitation ne permettent pas d'en tirer les mêmes conséquences que l'auteur sur la cause du phénomène, mais elles montrent que l'air libre peut rester en contact avec ces liquides pendant plusieurs jours sans modifier leur état. Du reste cet état peut se conserver, quelles que soient les réactions chimiques que l'on provoque au sein de la liqueur : ainsi l'on peut précipiter, dans une solution sursaturée de chlorure de calcium, soit du sulfate de chaux, soit de l'oxalate de chaux, par l'acide sulfurique et l'oxalate d'ammoniaque, sans que le reste de la liqueur cristallise.

On n'obtient pas plus d'effet quand on fait agir sur la solution sursaturée d'une substance l'eau mère au sein de laquelle les cristaux se sont déposés; l'expérience tentée sur le chlorure de calcium donne un résultat négatif (1) : l'auteur l'avait essayée, dit-il, pour juger l'analogie qu'il pouvait y avoir entre le phénomène qui nous occupe et la marche d'une fermentation que l'on détermine au moyen d'un ferment introduit dans le liquide susceptible de fermenter. De l'expérience résulte la conclusion suivante : quels que soient l'état moléculaire ou la constitution d'une solution sursaturée, elle peut se mélanger ou se combiner avec une solution simplement saturée sans en provoquer la cristallisation.

Ces divers résultats, successivement publiés depuis 1813, restèrent sans doute généralement ignorés, puisqu'en 1850, lorsque Lœvel publia son premier *Mémoire sur la sursaturation des dissolutions salines*, les faits qu'il annonçait semblèrent nouveaux. En réalité il confirmait, par de nombreux exemples, que la solution sursaturée de sulfate de soude contenue dans des vases ouverts cristallise d'autant plus facilement que l'accès de l'air est plus facile; que de plus les corps exposés à l'air ne déterminent plus la cristallisation lorsqu'ils ont été mouillés ou chauffés. Aux phénomènes connus, il ajouta l'observation importante qu'un abaissement de la température jusqu'à -8 ou -10 degrés détermine la cristallisation du sel; il fit de plus une étude soignée des propriétés de l'hydrate découvert par Schweigger, Ziz et Faraday, et il en fixa la formule $\text{NaO SO}^3, 7\text{HO}$. Mais la forme sous laquelle il présenta ses expériences et les explications qu'il essaya ne contribuèrent pas à éclaircir la question. Ainsi (2), se fondant sur la difficulté que la solution éprouve à cristal-

(1) *Edinburgh new Philosophical Journal*, t. XIII, p. 314.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 3^e série, t. XXIX, p. 62.

liser dans des tubes ouverts d'un très-petit orifice, il attribua d'abord ce retard à l'action des parois dont la surface en contact avec un même poids de liquide est relativement plus grande, puis il renonça à cette hypothèse, que « rien du reste, dit-il, ne prouve positivement (1), » pour recourir aux actions dites de contact ou catalytiques.

L'année suivante (12 mai 1851), M. Goskynski (2) crut pouvoir expliquer l'expérience du tube de Gay-Lussac (qu'il suppose réussir toujours), en admettant que l'air venant au contact du liquide se sature d'eau, ce qui détermine la cristallisation du sel. Le 13 juin suivant, M. Selmi, de Turin (3), fit paraître une réclamation de priorité; il invoquait un certain nombre d'expériences publiées antérieurement et qui l'avaient conduit à formuler la même hypothèse. Lœwel mit fin au débat (26 avril 1852) (4), en reproduisant les deux expériences de Ziz qui démontrent que les solutions sursaturées se conservent également bien dans un air sec ou humide. Il fit à ce propos plusieurs centaines d'expériences sur l'action de l'air ordinaire desséché ou saturé de vapeur d'eau (5). L'air humide, avant d'arriver à la solution sursaturée, traversait une série de flacons laveurs et un tube à ponce mouillée; l'air sec passait dans des flacons à acide sulfurique ou dans un tube à potasse caustique. Dans les deux cas la cristallisation éprouva un retard considérable, et à vitesse égale un courant d'air sec parut la déterminer moins facilement qu'un courant d'air humide. « On ne voit pas, dit-il (6), comment il peut se faire que l'air atmosphérique perde en partie ou presque totalement la propriété de déterminer la cristallisation subite des dissolutions quand on le dessèche ou qu'on le sature d'eau artificiellement, tandis que dans son état naturel il conserve cette propriété à peu près toujours au même degré d'intensité, aussi bien lorsqu'il est sec, par suite de beau temps, que lorsqu'il est dans un état d'humidité extrême par suite de pluies continuelles. »

En réalité l'appareil était complexe et l'air, avant d'arriver au liquide sur lequel il devait agir, traversait une série de flacons et des colonnes d'eau ou d'acide sulfurique. Une autre série d'expériences mit ce fait en relief et augmenta l'embarras de l'auteur : en ne mettant plus rien dans les flacons, il observait, comme dans les expériences précédentes, que l'air perdait sensiblement son action, ce qu'il expliqua en disant « que le frottement contre les parois des appareils, contre la potasse ou l'acide sulfurique et surtout contre l'eau, paraît être la principale cause de cette perte (7). »

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3^e série, t. XXIX, p. 129.

(2) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXXII, p. 717.

(3) *Comptes rendus*, t. XXXII, p. 909.

(4) *Comptes rendus*, t. XXXIV, p. 942.

(5) *Annales de Chimie et de Physique*, 3^e série, t. XXXVII, p. 158.

(6) *Annales de Chimie et de Physique*, 3^e série, t. XXXVII, p. 175.

(7) *Annales de Chimie et de Physique*, 3^e série, t. XXXVII, p. 178, et *Comptes rendus*, t. XXXV, p. 217.

Dans une Note additionnelle (9 août 1852) (1), il signale une expérience « bien propre, dit-il, à démontrer que c'est par le frottement que l'air perd sa propriété dynamique. » En passant par un tube de 40 à 50 centimètres de longueur sur 15 à 18 millimètres de diamètre et rempli de coton, l'air devient inactif. Cette nouvelle hypothèse n'expliquait pas pourquoi les corps chauffés ou mouillés perdent leur action, et bien qu'elle ne se prêtât qu'à l'explication du phénomène unique à l'occasion duquel on l'avait imaginée, elle fut cependant assez prise au sérieux par certains savants, qui se servirent de ce point de départ pour développer certaines vues relatives à l'effet du frottement sur l'air. Ainsi l'on trouve ce qui suit dans un ouvrage de M. Hirn (2) : « En partant de cette idée (que c'est le frottement seul qui modifie les qualités de l'air), et afin de tourmenter encore bien plus fortement les parties internes de l'air, j'ai comprimé ce gaz à 4 atmosphères dans un ballon en cuivre; puis, le laissant échapper peu à peu, je le conduisais au fond d'une fiole pleine de dissolution sursaturée de sulfate de soude. J'ai pu ainsi faire passer plus de 40 litres de cet air brusquement détendu sans apercevoir aucune cristallisation; dès que j'y substituais de l'air ordinaire, le liquide se prenait en masse.

» Si l'explication donnée par Lœwel est correcte, et l'expérience que je viens de citer semble le prouver, il ne peut plus être douteux que l'air, à une même température et à une même pression, peut, par un travail mécanique, être modifié dans quelques-unes de ses propriétés, et il est clair aussi, dès ce moment, que le travail dépensé à opérer cette modification ne doit plus produire de chaleur dans le gaz. »

Nous verrons plus loin que dans l'expérience de M. Hirn, comme dans celles de Lœwel, si l'air devient inactif, c'est qu'il a abandonné aux parois des appareils par lesquels on l'a fait passer une substance dont le contact détermine la cristallisation de la solution sursaturée.

Vers la même époque (3), M. Lamy publia des expériences analogues à celles de Lœwel; les conclusions de son travail sont les suivantes (4) : « Les corps solides, liquides et gazeux qui détruisent la sursaturation par leur simple contact perdent momentanément cette propriété, qu'ils soient en repos ou en vibration, soit par une simple élévation de température, soit par un léger frottement, soit enfin par une modification invisible et insaisissable que leur surface ou leur masse subit au contact de l'eau ou des dissolutions sursaturées. » Après ce résumé, l'auteur rap-

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3^e série, t. XXXVII, p. 179.

(2) *Exposition analytique et expérimentale de la théorie mécanique de la chaleur*, par G. HIRN, p. 131.

(3) *Thèse de Physique* soutenue en novembre 1851.

(4) *Thèse de Physique* soutenue en novembre 1851, p. 43.

proche ces phénomènes de celui que l'on désigne sous le nom de *passivité du fer*.

Quelques années après (1858), parut un Mémoire de M. Schröder relatif à l'influence de l'air filtré sur la fermentation, la putréfaction et la cristallisation (1). Le point de départ de l'auteur est l'expérience de Lœwel sur l'air qui a traversé une couche de coton; il démontre que les solutions sursaturées diverses (sulfate et carbonate de soude, sulfate de magnésie et alun), abandonnées au refroidissement dans des vases bouchés avec des tampons de coton, ne cristallisent pas malgré la rentrée de l'air; elles se figent au contraire quand on enlève ce bouchon imparfait. Le même résultat s'obtient avec l'eau, le soufre et le phosphore amenés à l'état de surfusion. D'autre part, au lieu d'étudier le sulfate de soude dont les solutions cristallisent très-rapidement à l'air dans des vases découverts, il choisit pour ses expériences le carbonate de soude qui se prend en masse plus difficilement, et il essaye sur la solution sursaturée de cette substance l'action d'un grand nombre de corps (oxydes, acides, sels, etc.) : il constate que tantôt ils produisent la cristallisation, tantôt ils restent inactifs, surtout quand leur surface n'a pas été en contact avec l'air extérieur, ou lorsqu'ils ont été mouillés ou chauffés, ou qu'ils ont séjourné dans un volume d'air peu considérable. En rapprochant ces phénomènes des précédents, il se trouve conduit à supposer que l'air n'agit que par les corps solides qu'il contient; d'un autre côté, dit-il, les corps solides n'agissent qu'après le contact de l'air (2), de sorte que l'on se meut dans un cercle si l'on ne veut pas admettre qu'il y a dans l'air un petit cristal isomorphe à chacun de ceux qui se déposent dans les nombreuses solutions sursaturées. Si l'on adoptait, ajoute-t-il, cette conséquence invraisemblable, il faudrait admettre l'hypothèse bien plus invraisemblable que ces cristaux variés flottant dans l'atmosphère se détruisent complètement à une température qui n'atteint pas 100 degrés. Il suppose alors que le phénomène est produit par « les corps appelés *miasmes* et auxquels sont dues la fermentation et la putréfaction, phénomènes si analogues, que l'on peut leur assigner à juste titre une même cause générale quoique complètement inconnue. »

Le côté faible du raisonnement de M. Schröder s'aperçoit aisément : il attribue aux diverses solutions sursaturées ce qu'on a observé seulement sur le sulfate de soude; il suppose que ces liqueurs exposées à l'air y cristallisent facilement. Or, en se reportant aux expériences d'Ogden, on voit que certaines solutions se conservent très-longtemps, même dans un laboratoire. Il n'est donc pas nécessaire d'admettre qu'il y a partout dans l'air des parcelles de toutes les substances dont on obtient des solutions sursaturées. Quoi qu'il en soit, il est aisé de voir que la question tend

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CIX, p. 35, 1859.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CIX, p. 48.

(3) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CIX, p. 49.

à s'éclaircir et qu'on en arrive à attribuer le phénomène à une substance inconnue, altérable par la chaleur et disparaissant par l'eau.

Après les recherches de M. Schröder, nous citerons pour mémoire une Note de M. Terreil (1); avec quelques observations incomplètes et des apparences qui trouveront leur explication plus loin, l'auteur ramène le vague dans la question. Ainsi, pour expliquer des faits analogues à l'expérience de la baguette chauffée, il dit que « les liqueurs sursaturées ne cristallisent point lorsqu'elles sont en contact avec des corps qui se trouvent dans un certain état, qui doit être le même que celui dans lequel se trouve la dissolution sursaturée. »

Nous sommes en 1860: M. Pasteur, après avoir jeté une vive lumière sur les phénomènes mystérieux connus sous le nom de *fermentations*, avait continué ces recherches par une admirable étude des causes qui déterminent l'altération des infusions organiques, et il avait démontré que toutes les fois que la vie apparaît au sein de ces liquides, c'est qu'ils ont reçu de l'atmosphère et qu'ils nourrissent des corpuscules organisés, germes ou spores, qui s'y trouvaient en suspension. Nous avons vu que déjà ces phénomènes avaient été rapprochés de ceux que manifestent les solutions sursaturées. M. Ch. Viollette reprit la question à ce point de vue et répéta les principales expériences de M. Pasteur, en remplaçant la liqueur putrescible par une solution sursaturée de sulfate de soude (2).

Les résultats de ce travail vinrent à l'appui de certains faits constatés depuis longtemps par Schweigger, Ziz, Lœwel; on peut les résumer comme il suit:

1° Un cristal de sulfate de soude ordinaire détermine la cristallisation de la solution sursaturée;

2° Les corps exposés à l'air font cristalliser cette solution;

3° On peut enlever à l'air toute action en le tamisant sur du coton ou de l'amiant;

4° Les corps exposés à l'air deviennent inactifs quand on les chauffe (de 100 à 140 degrés suivant M. Viollette);

5° Le contact avec l'eau, prolongé pendant vingt-quatre heures, enlève toute action aux substances qui font cristalliser.

L'auteur attribue la cristallisation à une substance inconnue, et comme il a observé que la baryte et la chaux calcinées figent la solution sursaturée, il conclut avec circonspection « qu'il se pourrait bien que la substance qui détermine la cristallisation des solutions sursaturées agit comme un corps avide d'eau déterminant la formation d'un cristal à 10 équivalents d'eau. »

Relativement aux solutions de carbonate de soude, de sulfate de magnésie et

(1) *Comptes rendus*, t. LI, p. 506.

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

d'alun, l'auteur annonce qu'elles cristallisent par la rentrée brusque de l'air ordinaire, ou au contact de cartouches d'amianté chargées de poussières de l'air.

Nous ferons voir plus loin que les assertions relatives à l'action de la chaux et de la baryte, à celles de l'air ordinaire sur les solutions diverses, reposent sur des erreurs de fait et qu'il n'y a pas lieu de les discuter.

Dans une communication ultérieure (21 décembre 1860) (1), M. Ch. Viollette annonce que cette cause inconnue n'est pas disséminée d'une manière uniforme dans l'atmosphère. Pour s'en assurer, il ouvre dans un même lieu une série de ballons de verre contenant la solution sursaturée et dont l'air a été chassé par l'ébullition du liquide, et il juge de la dissémination de la cause présumée du phénomène par le nombre des ballons où l'on observe la cristallisation : on reconnaît là l'expérience de M. Pasteur. Cette expérience, si propre à démontrer d'une façon rigoureuse qu'il est des points de l'atmosphère où il n'y a pas de germes organisés, puisque toutes les causes d'erreur tendent à en introduire, ne vaut absolument rien quand il s'agit d'établir qu'il y a une substance en un point déterminé. Nous verrons plus loin, en effet, que les diverses causes d'erreur conspirent avec cette substance inconnue pour produire la cristallisation, et qu'elles suffisent à la déterminer; que d'un autre côté, lorsqu'on les élimine, l'expérience manque absolument de sensibilité, car on peut ouvrir un grand nombre de ballons sans que dans un seul se présente le phénomène de la cristallisation. Il résulte de là que la dissémination de cette substance inconnue dans l'atmosphère, quoique possible, se trouve n'être qu'une assertion.

Des observations de ce genre pourraient être faites au sujet d'un certain nombre d'expériences dans lesquelles l'auteur, oubliant que l'objet n'était pas le même que celui qu'avait en vue M. Pasteur, s'est attaché trop fidèlement aux mêmes dispositions expérimentales, et il en est résulté que ses patientes recherches ne sont pas démonstratives.

Ces expériences, qui ne résolvaient pas la question, ne reçurent du reste qu'une publicité fort restreinte, et les choses en étaient là lorsque j'eus la bonne fortune d'assister M. Pasteur dans les expériences relatives aux générations dites *spontanées* qu'il répétait au Muséum devant une Commission de l'Académie des Sciences (juin 1864). J'y entendis objecter à ses expériences les phénomènes si singuliers que présente le sulfate de soude et dont la cause était regardée comme tout à fait inconnue; j'eus alors l'idée de m'occuper de ce travail, que j'entrepris bientôt sans connaître, fort heureusement, la plupart des recherches antérieures auxquelles le sujet avait donné lieu et qui, par leur diversité et leurs contradictions, m'auraient peut-être détourné de cette étude. C'est en répétant un grand nombre de fois

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

chaque expérience, en n'admettant un résultat que lorsque de nombreux essais, tous concordants, me l'imposaient en quelque sorte, en recherchant avec le plus grand soin, pour les éviter, les diverses causes d'erreur qui peuvent rendre les expériences illusoires, en imitant, en un mot, moins les dispositions expérimentales de M. Pasteur que sa méthode si rigoureuse, que j'ai poursuivi ce travail dont j'expose ici les premiers résultats.

Étude des circonstances dans lesquelles on détermine ou l'on empêche la cristallisation subite du sulfate et de l'acétate de soude.

Lorsqu'on jette un coup d'œil sur les résultats divers annoncés par certains savants et le plus souvent contestés par d'autres, on voit qu'il en est un sur lequel tous sont d'accord : c'est l'action immédiate et infaillible d'un cristal de sulfate de soude sur la solution sursaturée de cette substance. Je me suis attaché tout d'abord à constater qu'une quantité extrêmement faible de ce sulfate produit la cristallisation aussi vite qu'un cristal de dimensions appréciables. Avec des fils de fer, de verre, etc., légèrement humides et qui n'avaient pas d'action sur la liqueur, je touchais un cristal de sulfate de soude; j'en détachais ainsi des parcelles imperceptibles, je les amenais au contact de la solution sursaturée, et immédiatement se produisaient des cristaux qui envahissaient bientôt tout le vase.

Ce fait a une importance capitale au point de vue de la valeur qu'il faudra attribuer aux expériences; en effet, quelle que soit la cause que l'on doive assigner au phénomène, le contact d'une parcelle de sulfate de soude suffisant à le produire, il est évident que toutes les expériences dans lesquelles des cristaux de ce sel pourront venir au contact du liquide devront être rejetées comme incertaines, et il faudra, dans une étude sérieuse du phénomène, se préoccuper constamment d'éloigner des appareils les moindres traces de cette substance; des lavages à l'eau distillée permettront d'atteindre facilement ce but.

Un autre fait que j'établirai aussi, contrairement à l'assertion de Ziz, c'est qu'un cristal de sulfate de soude, chauffé à une température de 33 degrés, perd la propriété de faire cristalliser sa solution sursaturée. Pour le constater, j'ai couvert de sulfate de soude le réservoir d'un thermomètre que j'ai porté à des températures graduellement croissantes. A 33 degrés il a perdu la faculté de déterminer la cristallisation qu'il avait jusque-là conservée. Pour obtenir rigoureusement le résultat indiqué, il est indispensable de porter le cristal de sulfate de soude à une température constante dans tous ses points; et comme cette substance conduit mal la chaleur, il doit se faire que l'intérieur n'atteigne que très-lentement la température des couches extérieures; de là la nécessité de ne recouvrir le réservoir du thermo-

mètre que d'une couche très-légère de sulfate de soude. Cette propriété fournit un moyen d'éliminer l'influence du sulfate de soude; en chauffant au delà de 33 degrés les corps sur lesquels on opère, on paralysera à coup sûr l'action du sulfate.

De ce qui précède il résulte qu'il faudra éviter avec le plus grand soin de laisser du sulfate de soude sur les objets dans le voisinage desquels on expérimente, car ce sel est efflorescent, et il donne au bout de peu de temps une poussière extrêmement ténue que le moindre courant d'air dissémine dans l'espace. Aussi faudra-t-il se défier des résultats obtenus dans les laboratoires où les poussières sont chargées de matières salines, et apporter la circonspection la plus grande dans l'exécution des expériences et leur interprétation.

Ces conséquences logiques d'un fait bien établi m'ont constamment guidé dans le cours de ces recherches; j'ai du reste trouvé un contrôle aux observations sur les solutions de sulfate de soude, en établissant des expériences semblables sur l'acétate de soude, et c'est surtout l'étude comparée de ces deux substances qui m'a donné raison de ces phénomènes de cristallisation subite inexplicables jusqu'ici.

1° Les solutions sursaturées de sulfate et d'acétate de soude se conservent indéfiniment à la température ordinaire dans les vases où elles n'ont pas le contact de l'air extérieur.

On a généralement admis que les solutions sursaturées de sulfate de soude se conservent indéfiniment dans des vases bouchés; cette proposition a cependant trouvé des contradicteurs : Ure, Ogden, etc., ont observé que des solutions enfermées dans des fioles se prenaient en masse par l'agitation. Cette observation peut être exacte dans le cas où des parcelles salines sont restées adhérentes aux parois ou aux bouchons; il arrive alors nécessairement qu'en agitant le liquide on l'amène jusqu'à elles et qu'il cristallise. Mais on évite cette cause d'erreur si l'on opère comme il suit : dans un ballon ou dans une cornue on introduit la solution sursaturée, composée par exemple de 3 parties de sulfate de soude et de 2 d'eau distillée, on chauffe le liquide jusqu'à l'ébullition, et l'on ferme l'orifice sans qu'il soit nécessaire de chasser l'air; on promène ensuite le liquide chaud sur toute la surface intérieure du vase pour dissoudre les parcelles salines qui pourraient s'y trouver, et la solution ainsi préparée reste liquide indéfiniment, quelle que soit l'agitation que l'on communique au vase. On peut même, pour la rendre plus violente, introduire dans le vase des corps solides, des fragments de verre, et l'effet obtenu reste le même; j'ai pu ainsi communiquer à des ballons et à des tubes contenant la solution saturée des milliers de secousses sans jamais produire la cristallisation.

J'ai dit qu'après avoir rempli les vases de la solution il convenait de porter le liquide à l'ébullition; cette opération n'est même pas nécessaire si l'on emploie les précautions suivantes pour introduire le liquide : le vase ayant été récemment lavé et séché à l'abri des poussières de l'air, on se sert d'un long entonnoir à robinet, dont l'extrémité effilée A doit arriver jusqu'au milieu du ballon (*Pl. I, fig. 1*). Le liquide, versé chaud dans l'entonnoir, s'écoule par son extrémité; quand il n'en reste plus qu'une petite quantité, on tourne le robinet, l'écoulement s'arrête, et la goutte liquide rentre dans le tube; on n'a donc pas à craindre qu'elle tombe sur les parois froides du vase où elle pourrait cristalliser. On évite du reste tout contact du tube entonnoir en l'entourant d'un autre B qui, étant maintenu toujours humide, peut toucher le vase sans y déposer de parcelle saline. Quand on a ainsi introduit le liquide chaud, on peut fermer le vase avec un bouchon de liège récemment lavé et l'agiter sans produire la cristallisation.

On peut aussi conserver la solution sursaturée en la garantissant de l'air extérieur par une couche d'huile, d'essence de térébenthine, et en général d'un liquide qui ne se mêle pas avec la solution et qui soit plus léger qu'elle. Cette expérience réussit toujours, à la condition expresse d'introduire le liquide sur la solution très-chaude, ou de ne s'en servir qu'après l'avoir agité quelque temps avec de l'eau. C'est qu'en effet l'huile et l'essence qui ont séjourné dans le lieu de l'expérience ont pu se charger d'une petite quantité de sulfate de soude. Il est vrai que ce sel est insoluble dans ces liquides; mais s'il s'y trouve en parcelles extrêmement ténues, il peut y demeurer en suspension à la manière de certains corps solides qui flottent dans des liquides moins denses (sulfate de baryte, poudre d'émeri dans l'eau), et en arrivant finalement à la couche de séparation des deux liquides, il doit en déterminer la cristallisation.

L'étude des solutions sursaturées d'acétate de soude conduit à des résultats identiques.

2° L'air libre agit sur la solution sursaturée de sulfate de soude par une substance qu'il tient en suspension.

Si l'on expose à l'air un vase largement ouvert contenant une solution sursaturée de sulfate de soude, on constate que le liquide finit toujours par cristalliser.

D'un autre côté, la cristallisation ne se produit jamais lorsque le liquide est contenu dans un vase fermé, même imparfaitement. Il suffit, en effet (1), comme l'a montré pour la première fois Schweigger en 1813, de recouvrir l'orifice du vase d'une simple feuille de papier, pour empêcher la solidification. Dans ces conditions,

(1) Voir p. 169.

les éléments gazeux de l'air peuvent pénétrer dans l'intérieur du vase par suite des variations de la température ambiante, et comme la cristallisation n'a pas lieu, on peut en conclure qu'ils sont impuissants à la produire. Cependant, comme l'air extérieur ne peut facilement pénétrer dans l'intérieur des vases lorsque leur orifice est recouvert d'un objet quelconque, j'ai jugé utile de disposer les expériences suivantes :

Dix ballons à long col, d'environ $\frac{1}{4}$ de litre, et dont l'orifice avait de 10 à 12 millimètres de diamètre, ont été remplis au tiers d'une même solution de sulfate de soude à l'aide de l'entonnoir décrit p. 180. Je les ai placés l'un près de l'autre en faisant alterner un col horizontal et un col vertical (*fig. 2 et 3*); une heure après, la solution avait cristallisé dans les ballons dont le col était vertical : elle était encore limpide dans les cinq autres trois mois plus tard, lorsqu'on mit fin à l'expérience.

Douze cornues de capacités variant de $\frac{1}{4}$ de litre à 6 litres, remplies le même jour et placées dans la position normale, c'est-à-dire l'orifice tourné latéralement, sont restées inaltérées pendant le même laps de temps, malgré les variations de température et l'agitation de l'air extérieur qui renouvelaient l'air contenu dans le vase.

Ces expériences ont été répétées avec des vases de formes et de capacités diverses, et toujours la solution est restée limpide lorsque l'orifice du vase a été tourné latéralement, tandis qu'il y avait cristallisation au bout de peu de temps lorsque la projection verticale de l'orifice rencontrait la surface du liquide. On doit nécessairement conclure de là que les éléments gazeux de l'air sont absolument inactifs, et l'on est conduit en même temps à supposer que le phénomène de la cristallisation est produit par une parcelle solide qui pénétrant dans les vases rencontre dans sa chute verticale la surface du liquide. Des expériences nombreuses confirment cette manière de voir.

Si l'on considère, en effet, une série de ballons dont le col a été maintenu vertical et dont le liquide a cristallisé après une courte exposition à l'air, on reconnaît que les cristaux rayonnent à partir d'un centre unique (*fig. 2*), qui se trouve toujours compris dans la projection de l'orifice sur la surface du liquide.

D'un autre côté, toutes les circonstances qui s'opposent à la chute des parcelles solides dans la liqueur en empêcheront absolument la solidification :

1° Veut-on conserver liquide une solution sursaturée de sulfate de soude, il n'est pas nécessaire de la placer dans un ballon à long col ou une cornue; un simple tube suffira, pourvu qu'on l'incline de telle sorte que les parcelles solides qui pénétreront par son orifice ne rencontrent pas immédiatement le liquide. Une inclinaison de 30 à 40 degrés sur l'horizon suffit en général pour que la solution reste indéfiniment intacte dans des tubes de 15 à 20 millimètres de diamètre (*fig. 4*).

2° J'ai de plus constaté que la solution cristallise d'autant plus facilement qu'elle est plus largement exposée à la chute de parcelles solides. Trois matras de 1 litre étaient remplis au quart de la même solution sursaturée; on portait le liquide à l'ébullition et on les plaçait l'un près de l'autre, après avoir coiffé le col de chacun d'eux avec un capuchon de papier percé d'un trou circulaire. Les diamètres de ces orifices étaient 1^{mm},5, 3^{mm},5 et 15^{mm},0; on trouvait en général le matras le plus découvert cristallisé après une heure ou deux. Dans le vase dont l'orifice était de 3^{mm},5, la cristallisation n'apparaissait qu'après dix ou quinze heures; enfin la solution couverte du papier dont l'orifice était le plus étroit est souvent restée inaltérée pendant plusieurs jours. J'ai permuté circulairement les diaphragmes pour éviter toute objection tirée de la nature des vases, et dix fois consécutives les mêmes effets se sont reproduits dans le même ordre.

3° Il ne suffit pas qu'une parcelle solide puisse pénétrer dans l'intérieur du vase, il faut encore que rien ne l'empêche d'arriver au contact du liquide; c'est ce qui résulte de l'expérience suivante :

J'ai disposé l'un près de l'autre trois matras remplis au tiers de la même solution sursaturée et dont le col portait un bouchon traversé par un tube droit ouvert d'environ 1 mètre de longueur (*fig. 5*); les diamètres des tubes étaient 9, 6 et 4 millimètres. Trois autres matras semblables étaient disposés près des précédents et recouverts de papiers percés d'orifices présentant les mêmes diamètres de 9, 6 et 4 millimètres. Au bout de quelques heures, la cristallisation avait toujours lieu dans ces derniers matras; elle se produisait bien plus lentement dans les autres : ainsi, dans le matras dont le tube était le plus large, la solution ne cristallisa qu'au bout de dix jours; dans celui dont l'orifice était de 6 millimètres, après quinze jours, et l'autre était encore intact au bout de trois mois quand on mit fin à l'expérience. Le phénomène se trouve ainsi considérablement retardé quand l'ouverture du vase se trouve à l'extrémité d'un long tube. On se rend compte de cet effet si l'on considère que les parcelles solides qui pénètrent par l'orifice sont pour la plupart arrêtées par les parois du tube sur lesquelles elles s'appliquent, et n'arrivent que très-difficilement au contact du liquide. Si le tube est large, la chute verticale est très-facile, et l'on observe alors que la cristallisation part toujours d'un point situé dans le prolongement de l'axe du tube, comme on le voit sur la *fig. 5*. Mais si le tube est étroit, ou bien s'il n'est pas tout à fait cylindrique, ou encore s'il n'est pas vertical, les particules solides sont arrêtées dans leur chute, et l'on observe que la solution reste indéfiniment liquide. On conçoit, d'après cela, ce qui arrivera lorsque le tube sera capillaire : il n'y aura jamais cristallisation, mais il est facile de s'assurer que les forces dites *capillaires* n'ont rien à faire avec l'explication de ce retard, et, en effet, qu'on prenne un vase surmonté d'un tube capillaire et contenant la solution, qui a été maintenu longtemps dans un laboratoire sans ma-

nifester d'altération, qu'on l'incline de manière à amener le liquide dans la portion capillaire du tube, on verra la cristallisation commencer quand le liquide arrivera en un point du tube capillaire plus ou moins rapproché de l'orifice.

4° Il est une circonstance qui a sur le phénomène que nous étudions une grande influence, c'est l'agitation de l'air ou plutôt des parcelles solides qui s'y trouvent en suspension. Toutes choses égales d'ailleurs, la cristallisation se produit bien plus rapidement lorsqu'on soulève les poussières dans le voisinage des appareils.

S'il est vrai que ce sont des parcelles solides en suspension dans l'atmosphère qui produisent la cristallisation de la solution sursaturée, on doit pouvoir rendre l'air absolument inactif en le dépouillant de tout corps solide. C'est ce que vérifie pleinement l'expérience citée p. 174, où l'air est tamisé sur du coton; seulement elle nécessite, pour être concluante, des précautions que Lœwel n'a pas prises et qui l'ont conduit à constater qu'elle ne réussit pas toujours. Pour éviter l'introduction accidentelle des parcelles de sulfate de soude qui, comme nous l'avons vu, détermineraient la cristallisation, il convient de laver préalablement le coton et de le sécher dans un entonnoir lavé aussi et garanti contre les poussières du laboratoire. On l'introduit dans un tube A préalablement lavé (*fig. 6*); on l'ajuste par un caoutchouc avec l'un des deux tubes B qui traversent le bouchon du matras M contenant une solution sursaturée chaude de sulfate de soude. On laisse le liquide reprendre la température ambiante, ce qui exige un temps assez long, vu la viscosité du liquide et son peu de conductibilité pour la chaleur; puis on met le tube C de la fiole en communication avec un grand flacon qui fonctionne comme aspirateur ou mieux avec un tube à trois voies T, dans lequel un courant d'eau sortant du robinet R produit l'aspiration par un mouvement de trompe. Lorsqu'on a évité de laisser du sulfate de soude dans les tubes de raccord, l'expérience peut être continuée indéfiniment sans que la liqueur cristallise. Il n'est pas nécessaire d'avoir recours à une filtration sur une épaisse couche de coton pour obtenir ce résultat; il suffit de faire circuler le courant d'air dans un tube qui présente des sinuosités telles, que les parcelles solides puissent s'accumuler dans les angles. Ainsi, sur le matras d'un appareil semblable au précédent, j'ai ajusté au lieu du tube B un tube présentant environ 1^m,50 de développement et un diamètre de 4 millimètres, couronné comme l'indique la *fig. 7*.

Dans une première expérience, j'ai fait passer lentement 80 litres d'air pendant seize jours, ce qui fait en moyenne 5 litres d'air par jour, et la solution n'a pas cristallisé. Dans une seconde expérience qui a duré cinquante-cinq jours, le courant d'air maintenu avec la même vitesse n'a produit encore aucun effet. Il n'en est pas de même lorsqu'on augmente considérablement la vitesse du courant d'air : la cristallisation se produit alors rapidement; et cela se comprend, car les parcelles solides peuvent se déposer dans le tube lorsque l'écoulement s'effectue avec len-

teur, mais elles sont au contraire entraînées de proche en proche jusque dans la solution si le courant est rapide. Du reste, on ne peut pas attribuer l'effet produit au frottement contre le verre, car il suffit de faire monter le liquide sursaturé dans le tube pour le voir cristalliser immédiatement au contact des substances déposées.

On peut tirer les mêmes conséquences d'une expérience semblable à celle des ballons à cols sinueux de M. Pasteur. Dans un ballon à long col on introduit la solution sursaturée, on étire le col à la lampe en lui donnant une forme sinueuse (*fig. 8*), puis on chauffe le liquide jusqu'à l'ébullition pour que la vapeur d'eau dissolve les cristaux qui pourraient se trouver dans l'intérieur du ballon ou du col; le vase ainsi préparé se conserve indéfiniment sans cristalliser. J'en ai préparé une vingtaine qui sont restés inaltérés dans le laboratoire, malgré les variations de température qui avaient dû renouveler plusieurs fois l'air contenu dans le ballon.

Cette substance solide dont nous sommes conduits à supposer l'existence au sein de l'atmosphère se dépose à la surface de tous les corps et leur communique la propriété de déterminer la cristallisation par le simple contact. Ainsi, que l'on prenne un tube disposé comme il est dit p. 181 (*fig. 4*), que l'on touche le liquide avec un objet quelconque, une tige métallique, une baguette de bois, un brin de paille, exposé longtemps à l'air et couvert d'une couche de poussière, on déterminera immédiatement la cristallisation. On obtiendra le même effet si l'objet n'est couvert que de cette couche invisible de poussière déposée après une courte exposition à l'air. Ces expériences réussissent aussi bien dans les habitations que dans les laboratoires.

Lorsqu'on répète avec l'acétate de soude des expériences semblables aux précédentes, on constate que toutes les fois que la solution de sulfate de soude ne cristallise pas, il en est de même de l'acétate; mais on observe de plus que les solutions d'acétate de soude peuvent être exposées à l'air ou touchées avec des objets couverts de poussière. Elle n'a lieu que dans les laboratoires où l'on a manipulé cette substance, lorsqu'on touche la solution avec les poussières qui s'y sont déposées.

Le corps solide qui agit sur les solutions sursaturées de sulfate de soude est donc sans effet sur les solutions d'acétate de soude. La cristallisation de ces deux liqueurs n'a donc pas une cause unique. C'est ce qui ressortira mieux encore de l'étude ultérieure du phénomène.

On peut aussi tirer de ce qui précède cette conséquence, que la cristallisation devant être attribuée au contact d'un corps solide, il devient inutile d'essayer l'action des éléments gazeux de l'atmosphère, ce qui facilite la solution du problème.

3° *Le corps solide qui détermine la cristallisation de la solution sursaturée devient inactif à partir de 33 degrés pour le sulfate de soude et de 78 degrés pour l'acétate de soude.*

Les expériences qui précèdent conduisent à attribuer la cristallisation subite de la solution sursaturée de sulfate de soude à une matière solide, habituellement disséminée dans l'atmosphère, qui se dépose à la surface des corps avec les autres poussières et leur communique sa propriété. Ziz avait reconnu, en 1815, que ces corps, sauf le sulfate de soude lui-même, deviennent inactifs lorsqu'on les a chauffés à une température qu'il n'indique pas. Lœwel annonça que les baguettes de verre perdaient toute action de 36 à 40 degrés, et d'autres corps vers 100 degrés. Suivant Schröder, ils sont tous inactifs à la température de l'eau bouillante. M. Ch. Viollette indique les limites de 100 à 140 degrés. Je me suis attaché, en présence du vague de ces nombres, à déterminer cette température d'une manière précise; pour cela je prenais une série de six baguettes laissées depuis longtemps à l'air et qui pouvaient, par conséquent, faire cristalliser la solution de sulfate de soude, je plaçais chacune d'elles dans un flacon (*fig. 9*) pour la garantir des poussières de l'air et je les chauffais au bain-marie; quand elles étaient depuis un quart d'heure à une température constante, je les retirais avec précaution et je les essayais immédiatement sur des solutions sursaturées. J'ai trouvé, par une série d'essais successifs, que les corps chauffés au delà de 33 degrés ne conservent aucune action sur la solution sursaturée. Le même effet se produit quand les objets sur lesquels on expérimente, tiges de fer, de cuivre, baguettes de verre, ont été exposés au soleil, et que la température de tous leurs points a dépassé la limite que je viens d'indiquer; cette température se détermine du reste avec une très-grande exactitude si l'on emploie des thermomètres au lieu des baguettes de verre dont il a été question plus haut.

L'air atmosphérique, avec les parcelles solides qu'il contient, devient aussi complètement inactif lorsqu'avant de le faire pénétrer dans le matras qui contient la solution on le porte à une température supérieure à 33 degrés en le faisant passer dans un tube entouré d'eau chaude. Il suffisait, dans l'appareil (*fig. 6*), de placer le tube A vide à travers un bain-marie. La chaleur agit de la même manière sur toutes les substances qui produisent la cristallisation, sur le sulfate de soude lui-même, comme je l'ai fait voir p. 178; on peut donc conclure de ce qui précède qu'au delà de 33 degrés la substance à laquelle il faut attribuer le phénomène qui nous occupe devient complètement inactive.

Lorsqu'on soumet les solutions sursaturées d'acétate de soude à des expériences

analogues aux précédentes, on constate que les substances peu nombreuses, même dans les laboratoires qui en déterminent la cristallisation, conservent cette propriété à la température de 34 degrés; mais si l'on continue l'action de la chaleur, on trouve qu'à une température comprise entre 77°,2 et 77°,9 elles perdent tout à coup la propriété qu'elles avaient conservée jusque-là.

Nous avons déjà été conduits à supposer que ce n'est pas la même substance qui détermine la cristallisation des solutions sursaturées de sulfate et d'acétate de soude; cette manière de voir se trouve ainsi pleinement confirmée par l'étude de l'influence de la température.

4° Le corps solide qui fait cristalliser la solution sursaturée est soluble dans l'eau.

On savait depuis Ziz que les objets quelconques perdaient toute action sur la liqueur sursaturée quand ils étaient mouillés; comment l'eau agit-elle dans ces circonstances? Les expériences suivantes prouvent qu'elle dissout une matière déposée à la surface des corps dont le contact produit la cristallisation.

1° Six baguettes traversant chacune un bouchon de liège étaient lavées à l'eau ordinaire et plongées encore humides dans des flacons au fond desquels était une couche d'acide sulfurique; quand les baguettes étaient sèches, on les retirait des flacons pour essayer leur action sur la solution sursaturée. Plusieurs séries d'expériences ont été faites de cette manière, et jamais il n'y a eu cristallisation; la substance active avait été enlevée par des lavages, et le corps solide sur lequel elle s'était déposée devenait inactif.

Les poussières qui se déposent lentement dans l'air et dont l'action est si nette sur les solutions sursaturées peuvent aussi être rendues complètement inactives par un simple lavage à l'eau distillée. Mais il faut opérer la dessiccation à l'abri du contact des matières en suspension dans l'air qui pourraient leur rendre leur propriété; il faut aussi ne pas faire intervenir l'action de la chaleur qui les rendrait inactives dans le cas même où le lavage ne produirait pas cet effet. Il suffit, pour réaliser ces deux conditions, de jeter les poussières sur un filtre, de les laver et de couvrir complètement l'entonnoir d'une feuille de papier et de les laisser sécher spontanément. Au bout de vingt-quatre heures, les poussières ainsi lavées et séchées sont absolument sans action sur la solution sursaturée.

2° Une autre expérience m'a quelquefois permis d'observer la dissolution de cette substance active. Nous avons vu que Gay-Lussac avait protégé la solution au moyen d'une couche d'huile ou d'essence de térébenthine versée sur la solution encore chaude, et on avait remarqué que lorsqu'on perce cette couche protectrice avec un corps solide exposé à l'air, on détermine la solidification du liquide. Au

lieu d'huile j'ai mis une couche de sulfure de carbone dans le col d'un ballon rempli (*fig. 10*), afin de pouvoir facilement étendre au-dessus une couche d'eau. Dans ces conditions, lorsqu'on introduit lentement un corps solide préalablement exposé à l'air, il ne produit aucun effet lorsqu'il arrive au contact de la solution saline, le corps ayant perdu la substance active en traversant l'eau.

La couche de sulfure de carbone peut du reste être supprimée, et l'on peut déposer à la surface de la solution concentrée une couche d'eau parfaitement distincte. L'immersion lente d'un corps solide ne produit encore aucun effet; mais si ce corps a séjourné pendant très-longtemps dans un laboratoire, la matière soluble dans l'eau qui le recouvre est abondante, et on la voit se détacher dans la couche d'eau distillée sous forme de longs filets qui se dissolvent pendant leur chute, et lorsque la traînée vient jusqu'à la surface de séparation de la solution concentrée et de l'eau, immédiatement se produit la cristallisation.

3° Enfin il m'a paru qu'il n'était pas sans intérêt de soumettre à une sorte de lavage l'air ordinaire puisé dans un endroit quelconque, de voir l'influence de cette opération sur le phénomène, et de recueillir la matière que l'eau enlève aux objets qui ont séjourné longtemps à l'air.

Je devais me préoccuper de laver une masse d'air considérable avec la plus petite quantité d'eau possible, afin d'essayer d'y saisir cette substance facilement altérable par la chaleur, sans être obligé d'évaporer des quantités d'eau considérables. Je fus ainsi conduit à disposer l'appareil suivant (*fig. 11*). Dans un matras M contenant la solution sursaturée, je détermine un appel d'air dans le tube C par une trompe T fonctionnant d'une manière continue au moyen d'une prise d'eau R; un second tube B qui traverse le bouchon et pénètre jusque dans la liqueur est relié d'autre part en A avec un tube incliné de 4 millimètres de diamètre et de 1 mètre de longueur. Quand l'aspiration est produite dans le ballon, l'air du tube s'y rend en traversant la solution sursaturée; il se produit donc à l'orifice du tube un appel d'air. Si l'on y place quelques gouttes d'eau, l'air les soulève, elles montent le long du tube qu'elles mouillent, diminuent graduellement de longueur, et quand on en voit une disparaître, le liquide qui mouillait le tube s'étant en même temps accumulé à la partie inférieure reforme la goutte qui recommence sa marche ascensionnelle, poussée par l'air qui entre; cet effet se continue avec une régularité parfaite tant que l'aspiration se produit. Cette disposition facilite singulièrement le lavage du gaz; en effet, chaque bulle d'air qui entre dans le tube y circule enveloppée par une sorte de gaine liquide sans cesse en mouvement, et qui amène par l'agitation toutes ses parties en contact avec la surface humide. Mais il est bien évident que pour que la bulle d'air ait été par tous ses points en contact avec le liquide, il faut que son mouvement n'ait pas été trop rapide, sinon il pourrait se faire que le lavage fût incomplet; or la durée du contact pour des tubes de même

diamètre varie avec la longueur du tube et la vitesse du courant d'air. Il y aura donc, pour une certaine longueur de tube, une vitesse qu'il conviendra de ne pas dépasser, si l'on veut être sûr que l'air a cédé à l'eau toutes les parcelles solides qu'il contient; on pourra du reste augmenter autant qu'on voudra la valeur de la vitesse, en donnant au tube une plus grande longueur. Dans tous les cas, il convient que la vitesse soit telle, que la goutte d'eau parcoure la plus grande longueur possible avant de disparaître, car la durée du contact est alors la plus grande et le lavage le plus parfait. J'ai reconnu ainsi que l'air ordinaire, puisé dans le laboratoire et qui circulait dans un tube de 4 millimètres de diamètre avec une vitesse de 150 centimètres cubes par minute, ne déterminait plus la cristallisation quand la longueur du tube était de 4 mètres.

Lorsqu'on doublait la vitesse du courant d'air, la cristallisation se produisait. Dans ce cas, on l'empêchait encore en augmentant la longueur du tube. L'appareil qui m'a servi le plus souvent, et qui est représenté *fig. 12*, était formé de quatre tubes pareils de 1 mètre de longueur et de 4 millimètres de diamètre, inclinés alternativement dans un sens et dans l'autre, et coudés de telle façon qu'une goutte d'eau pût circuler dans chacun d'eux.

Lorsqu'un courant d'air passe dans un appareil de ce genre, il enlève de l'eau aux gouttes qui circulent et diminue graduellement leur volume; aussi est-il nécessaire de présenter à l'orifice du tube un peu d'eau distillée pour compenser ces pertes, qui deviennent considérables en été : il suffit, du reste, de faire cette opération deux ou trois fois par vingt-quatre heures pour que l'appareil fonctionne indéfiniment sans que la cristallisation se produise. On pourrait craindre aussi que l'air, pénétrant humide dans la solution, n'y introduise peu à peu assez d'eau pour la transformer en solution non sursaturée : cet effet ne peut guère se produire, puisque l'air qui la traverse est saturé de la vapeur d'eau qu'elle émet. Du reste, pour éviter tout inconvénient de cette nature, j'ai toujours opéré sur des solutions très-concentrées (2 parties de sulfate de soude et 1 d'eau), et j'ai eu soin, après chaque expérience, de vérifier la sursaturation de la liqueur.

J'ai fait passer ainsi dans une solution de sulfate de soude un courant d'air lavé pendant neuf jours et un quart, avec une vitesse moyenne de 150 centimètres cubes par minute, ce qui fait environ 2000 litres d'air. L'expérience fut répétée avec des solutions différentes préparées dans des appareils différents, et le courant d'air passa sans jamais produire la cristallisation, que je déterminais toujours en enlevant le tube et laissant passer dans la liqueur le courant d'air non lavé.

Il est donc établi par ces expériences que l'air ordinaire abandonne à l'eau sa propriété de produire la cristallisation, et comme nous avons montré qu'il la doit à un corps solide, nous pouvons conclure que ce corps est soluble dans l'eau. Pour ce qui concerne l'acétate de soude, j'ai dit que la poussière des lieux habités,

et en général les corps dont le contact fait cristalliser le sulfate de soude, n'ont aucune action sur l'acétate; j'ai excepté les objets qui séjournent dans le laboratoire où se font les expériences. Des essais analogues aux précédents font voir qu'on leur enlève toute action si on les mouille avec de l'eau ordinaire ou distillée. Il faut en conclure que le corps solide qui détermine la cristallisation des solutions sursaturées d'acétate de soude est soluble dans l'eau.

5° *La substance qui fait cristalliser les solutions sursaturées perd sa propriété quand elle a séjourné quelque temps dans une atmosphère saturée d'humidité; elle ne la reprend pas dans l'air sec.*

On prend une série de baguettes auxquelles une longue exposition à l'air a communiqué la propriété de déterminer la cristallisation, et pour s'en assurer, du reste, on en essaye quelques-unes, et on les ajuste dans des flacons au fond desquels se trouve une couche d'eau. Après un séjour de quelques heures, on trouve qu'elles sont tout à fait sans action sur la solution sursaturée. On introduit les baguettes qui n'ont pas été essayées dans des flacons qui contiennent un peu d'acide sulfurique, et on les y laisse séjourner plusieurs jours, puis on les amène au contact de la solution sursaturée, et l'on constate que la dessiccation ne leur a pas rendu leur propriété. On se trouve donc en présence d'un corps qui offre cette propriété singulière, de subir dans l'air humide une modification qui ne disparaît pas lorsqu'on l'expose longtemps dans un milieu qui absorbe la vapeur d'eau. Les mêmes expériences, répétées avec une solution sursaturée d'acétate de soude, conduisent aux mêmes résultats.

6° *La substance qui fait cristalliser les solutions sursaturées de sulfate et d'acétate de soude est insoluble dans l'éther, l'alcool, le chloroforme, le sulfure de carbone et les huiles.*

Si l'on plonge dans ces différents liquides des baguettes exposées longtemps à l'air et qui ont la vertu de déterminer la cristallisation, on constate qu'elles la conservent encore après une immersion longtemps prolongée; d'où l'on peut conclure que la substance déposée sur ces corps n'est pas soluble dans ces liquides. Cette insolubilité peut même donner lieu à des méprises: il suffit, en effet, que des flacons contenant ces substances aient été longtemps ouverts pour que la matière dont il s'agit s'y soit introduite et ait communiqué aux divers liquides la propriété qu'elle possède. Il suit de là que si l'on doit essayer leur action sur la solution sursaturée, il faut préalablement les agiter avec de l'eau, ou bien encore porter leur température au delà de 33 ou de 78 degrés, suivant qu'il s'agira de

sulfate ou d'acétate de soude, pour que l'effet que l'on observe ne soit dû qu'aux liquides eux-mêmes. C'est cette circonstance qui a trompé Lœwel lorsqu'il a cru reconnaître à l'alcool la propriété de faire cristalliser la solution sursaturée de sulfate de soude (1). Du reste, au contact de ce liquide, les solutions concentrées laissent déposer des cristaux abondants : ce n'est pas l'hydrate, $\text{NaOSO}^3, 10\text{HO}$, qui se produit dans cette circonstance, mais l'autre hydrate, $\text{NaOSO}^3, 7\text{HO}$, et la portion restée liquide est une solution sursaturée du sel ordinaire.

Toutes les expériences qui précèdent ont été répétées à des températures différentes et avec des solutions diversement concentrées de sulfate de soude; elles ont toujours donné les mêmes résultats. La seule particularité que l'on observe lorsque la température descend au-dessous de 10 degrés ou lorsque la concentration de la liqueur est grande, c'est le dépôt de beaux cristaux signalés par Ziz et Faraday, et étudiés par Lœwel (2), qui a fixé leur formule $\text{NaOSO}^3, 7\text{HO}$, ceux-là mêmes qu'on obtient par l'action de l'alcool : du reste, la liqueur qui les contient est encore sursaturée. Ces cristaux de sel moins hydraté, exposés au contact de l'air ou des corps quelconques, perdent leur transparence et deviennent graduellement opaques et blancs à partir du point touché. Ce phénomène curieux, depuis longtemps connu, n'a jamais reçu d'explication; voici, je pense, comment on peut s'en rendre compte. Ces cristaux de sulfate à 7HO se déposent par couches superposées au sein de la solution de sel à 10HO ; comme tous les cristaux, ils emprisonnent dans leur intérieur une petite quantité de ce liquide disséminée dans toute leur masse, et qui de plus les baigne complètement. Si donc on vient à les toucher avec un corps exposé à l'air, la solution de sulfate à 10HO se prend en masse, la cristallisation se propage de proche en proche, et les petites quantités de liquide qui pénétraient les cristaux à 7HO , se solidifiant, les rendent opaques et blancs; l'effet est le même que lorsqu'on pulvérise un morceau de glace transparente pour le transformer en une masse d'autant plus blanche que les fragments sont plus petits.

En résumé, la série des expériences qui précèdent nous conduit à attribuer la cristallisation subite des solutions sursaturées de sulfate de soude à un corps *solide, altérable à 33 degrés, soluble dans l'eau et insoluble dans l'éther, l'alcool, etc., qui perd sa propriété dans l'air humide et ne la retrouve pas dans une atmosphère desséchante.*

D'un autre côté, nous avons vu qu'il est une substance dont l'effet sur la solution sursaturée est infaillible, c'est une parcelle même de sulfate de soude; et ce corps se déshydrate lorsqu'on le porte à une température supérieure à 33 degrés, et dans cet état de sel anhydre il devient tout à fait inactif; de plus, il est soluble dans

(1) *Comptes rendus*, t. XXXIV, p. 642.

(2) *Voir* p. 171.

l'eau, insoluble dans l'éther, l'alcool, etc. Mais comment se comporte-t-il quand on le met successivement dans l'air saturé d'humidité et dans l'air privé de vapeur d'eau? c'est ce qu'il était intéressant de savoir. A cet effet, j'ai plongé dans des flacons renfermant une petite quantité d'eau des baguettes de verre préalablement recouvertes d'une couche de sulfate de soude ordinaire; au bout de quelques heures, la vapeur d'eau s'était condensée sur ses cristaux, et ils étaient entièrement dissous, si bien qu'en touchant avec ces baguettes la solution sursaturée on ne provoquait plus la cristallisation. Pour suivre jusqu'au bout l'expérience comparative, j'ai pris quelques-unes des baguettes sur lesquelles s'était condensée la vapeur d'eau, et je les ai mises dans des flacons dont l'air était desséché par une certaine quantité d'acide sulfurique. Au bout de quelques heures, l'eau qui semblait les couvrir parut presque complètement évaporée et des cristaux apparurent à la surface du verre. Je retirai ces baguettes, et en les plongeant dans une solution sursaturée je les trouvai complètement inactives : les cristaux n'étaient donc pas de sulfate à 10 équivalents d'eau. En répétant l'expérience, je reconnus en effet que la solution de sulfate de soude se concentrait par évaporation sur la baguette, devenait sursaturée et abandonnait, comme dans les cas où elle est très-concentrée, du sulfate de soude à 7 équivalents d'eau, impuissant comme nous l'avons vu à provoquer la solidification. Du reste, pour mettre ce dernier point tout à fait hors de doute, j'ai fait à froid une solution de sulfate de soude que j'ai laissée dans le vide sec se concentrer lentement. Au bout de quelques jours, la solution avait considérablement diminué de volume et avait déposé des cristaux. Je trouvai, en mettant fin à l'expérience, que la liqueur était une solution sursaturée de sulfate de soude ordinaire, et les cristaux étaient de sulfate à 7 équivalents d'eau. L'acétate de soude se comporte d'une façon tout à fait analogue.

Il y a donc, entre les propriétés du sulfate de soude et celles de la substance que nous sommes conduits à considérer comme la cause de la cristallisation subite de la solution sursaturée, une similitude si complète, que l'on serait presque en droit d'affirmer que cette substance n'est autre chose que le sulfate de soude lui-même. Mais, pour que cette conclusion soit légitime, il faut s'assurer qu'il n'y a pas d'autre corps qui jouisse de la propriété de faire cristalliser la solution sursaturée de sulfate de soude. C'est dans ce but que j'ai fait l'essai d'un grand nombre de substances.

Essai de diverses substances sur la solution sursaturée de sulfate de soude.

La facilité avec laquelle on peut conserver, comme je l'ai dit, la solution sursaturée de sulfate de soude dans des tubes inclinés (*fig. 4*), permet de faire en peu de temps l'essai d'un grand nombre de substances. Je me servais, pour cette opé-

ration, de baguettes de verre que je plongeais, après les avoir soigneusement lavées, et quand elles étaient encore légèrement humides, dans les vases contenant la matière à essayer. La tige s'entourait ainsi d'une couche plus ou moins épaisse de la substance; je la retirais lentement et j'introduisais son extrémité au sein du liquide sursaturé. Il n'y avait qu'une précaution à prendre, celle de ne pas toucher avec la tige les parois du tube sur lesquelles il restait quelquefois des cristaux de sulfate de soude que l'on aurait pu ainsi détacher et amener au contact de la liqueur. On aurait alors observé la cristallisation dans les cas où la substance essayée était elle-même inactive. C'est pour éviter cet inconvénient plus facilement que j'ai employé des baguettes de verre de petit diamètre ou des aiguilles d'acier.

Le tableau suivant contient les noms des substances dont j'ai essayé l'action sur la solution sursaturée de sulfate de soude.

Corps simples.	Tannique.	Plomb.	Fluorures.
Arsenic.	Tartrique.	Mercure.	Ammonium.
Iode.	Urrique.	Chlorures.	Calcium.
Soufre.	Oxydes.	Ammonium.	Cyanures.
Aluminium.	Argent.	Antimoine.	Mercure.
Argent.	Baryum.	Baryum.	—
Bismuth.	Calcium.	Cadmium.	Ferrocyanure de stront.
Cadmium.	Cérium.	Calcium.	» de potass.
Cuivre.	Magnésium.	Cobalt.	Ferriocyanure de potass.
Fer.	Plomb.	Cuivre.	Sulfocyanure de potass.
Magnésium.	Potassium.	Étain.	» de mercure.
Mercure.	Sodium.	Fer.	—
Nickel.	Strontium.	Magnésium.	Arséniate d'ammoniaque.
Or.	Zinc.	Manganèse.	» de potasse.
Platine.	Sesquioxides.	Mercure (calomel).	» de soude.
Plomb.	Alumine.	» (subl. corrosif).	Arsénite de potasse.
Thallium.	Colcothar.	Nickel.	Antimoniate de potasse.
Zinc.	Bioxydes.	Plomb.	
	Baryum.	Potassium.	Azotates.
Acides.	Cuivre.	Rubidium.	Ammoniaque.
Arsénieux.	Étain.	Sodium.	Argent.
Borique.	Manganèse.	Strontium.	Baryte.
Molybdique.	Mercure.	Zinc.	Bismuth.
Titanique.	Plomb.		» (sous-sel).
Tungstique.	—	Bromures.	Cadmium.
Benzoïque.	Minium.	Ammonium.	Cobalt.
Citrique.		Cadmium.	Cuivre.
Gallique.	Sulfures.	Potassium.	Manganèse.
Oxalique.	Arsenic (orpiment).	Zinc.	Mercure (Hg ² O).
Picrique.	» (réalgar).		» (HgO).
Pyrogallique.	Baryum.	Iodures.	Plomb.
Racémique.	Étain.	Plomb.	Potasse.
Succinique.	Fer.	Potassium.	Soude.
		Sodium.	

Strontiane.	Potasse (Sous-).	Fer.	Manganèse.
Urane.	Soude.	Magnésie.	Strontiane.
Zinc.	Zinc.	Manganèse.	Zinc.
Borates.	Iodates.	Plomb.	Oxalates.
Chaux.	Baryte.	Soude.	Ammoniaque.
Plomb.	Potasse.	Strontiane.	» (Bi-).
Potasse.	Soude.	Ammoniaque et magnésie.	» (Quadri-).
Soude.	Sulfates.	—	Baryte.
Strontiane.	Argent.	Fluotitanate de potasse.	Chaux.
Carbonates.	Alumine.	Fluosilicate de potasse.	Cuivre.
Ammoniaque.	Ammoniaque.	Hypophosphite de baryte.	Fer.
Chaux.	Baryte.	Hyposulfite de soude.	Plomb.
Baryte.	Cadmium.	Permanganate de potasse.	Potasse (Bi-).
Cuivre.	Chaux.	Silicate de potasse.	Potasse et cuivre.
Fer.	Cobalt.	Stannate de soude.	Soude.
Magnésie (Sous-).	Cuivre.	Tungstate de soude.	Tartrates.
Manganèse.	Étain.	Acétates.	Ammoniaque.
Plomb.	Fer.	Ammoniaque.	» (Bi-).
Potasse.	Glucine.	Argent.	Baryte (Bi-).
Soude.	Lithine.	Baryte.	Chaux.
» (Sous-).	Magnésie.	Chaux.	Cuivre.
» (Bi-).	Manganèse.	Cuivre.	Magnésie.
Strontiane.	Mercure (Hg ² O).	Manganèse.	Potasse.
» (Sous-).	» (HgO).	Mercure.	» (Bi-).
Zinc.	Nickel.	Nickel.	Soude.
Ammoniaque et magnésie.	Plomb.	Plomb.	» (Bi-).
» et alumine.	Potasse.	» (Sous-).	Strontiane.
Alumine et potasse.	Soude.	Potasse.	Ammoniaque et potasse.
Chlorates.	Urane.	Soude.	Fer et potasse.
Baryte.	Zinc.	Strontiane.	Soude et potasse.
Fer.	Sulfates doubles.	Urane.	Antimoine et ammoniaque.
Magnésie.	Alumine et ammoniaque.	Zinc.	» et potasse.
Potasse.	» et chrome.	Citrates.	—
Soude.	» et fer.	Ammoniaque.	Benzoate de plomb.
Chromates.	» et potasse.	Baryte.	Camphorate de cuivre.
Argent.	Ammoniaque et fer.	Chaux.	Mucate de cuivre.
Baryte.	» et magnésie.	Fer.	Racémate de plomb.
Mercure (Hg ² O).	Fer et cuivre.	Plomb.	Biracémate d'ammoniaque.
» (HgO).	Zinc et magnésie.	Potasse.	Camphre.
Plomb.	Phosphates.	Soude.	Dextrine.
» (Sous-sel).	Ammoniaque.	Formiates.	Mannite.
Potasse.	Baryte.	Chaux.	Naphtaline.
» (Bi-).	Chaux.	Cuivre.	Paraffine.
	Cuivre.		Stéarine.
			Sucre de canne.
			» de lait.

En essayant ces deux cent soixante-seize substances, je reconnus que trente-neuf d'entre elles faisaient cristalliser la solution sursaturée de sulfate de soude : parmi ces corps, dix-neuf étaient insolubles; les autres étaient, au contraire, solubles

dans l'eau. Mes précédentes expériences m'ayant fait reconnaître qu'il se déposait à la surface des corps exposés à l'air une substance soluble dans l'eau qui faisait cristalliser les solutions sursaturées, je devais me demander si les substances essayées avaient une action propre, ou bien si elles devaient leur propriété à cette matière déposée. Pour éclaircir ce point, il suffisait de laver à l'abri du contact de l'air les corps insolubles dont il s'agit. A cet effet, je les plaçais dans un entonnoir et sur un filtre; et je les lavais à diverses reprises à l'eau distillée, puis je couvrais l'entonnoir d'une feuille de papier et je les abandonnais pendant un jour ou deux. Les matières alors complètement séchées sous l'influence de la chaleur ont été essayées de nouveau. C'étaient :

Mousse de platine.	Iodure de plomb.
Tournure de cuivre.	Sulfate de chaux.
Limaille de fer.	» de baryte.
Grenaille de zinc.	Carbonate de plomb.
Bioxyde de baryum.	Chromate de plomb.
» de cuivre.	Sous-chromate de plomb.
» de manganèse.	Borate de plomb.
» de plomb.	Camphre.
Minium.	Stéarine.
Colcothar.	

Aucun de ces corps n'avait conservé d'action sur la solution sursaturée. Ils étaient donc par eux-mêmes inactifs et l'eau avait enlevé la cause qui leur avait permis d'agir. J'avais recueilli les premières eaux de lavage; je les traitai par le chlorure de baryum, elles donnèrent un précipité manifeste, insoluble dans l'acide azotique, caractérisant la présence d'un sulfate; l'examen de la liqueur indiquait en même temps l'existence de la soude; on pouvait conclure de là que l'eau distillée avait enlevé à ces diverses substances du sulfate de soude. Les autres corps auxquels j'avais trouvé une action sur la solution sursaturée étaient :

Carbonate de soude.	Sulfate de mercure.
Azotate de potasse.	Hyposulfite de soude.
» de soude.	Phosphate de magnésie.
Iodure de potassium.	» de soude.
Bromure de potassium.	Alun d'ammoniaque.
Chlorure d'ammonium.	» de potasse.
» de calcium.	Acétate de potasse.
» de sodium.	Borate de potasse.
Sulfate de fer.	Bichromate de potasse.
» de magnésie.	Émétique.

Si l'effet observé appartenait en réalité à ces corps, il devait persister, quand .

bien même je les soumettrais à une ou plusieurs cristallisations, à la condition de n'altérer en rien leur forme ou leurs propriétés. J'ai donc fait des solutions à froid des huit premières substances et j'ai ajouté à la liqueur quelques gouttes de chlorure de baryum, et dans toutes j'ai reconnu la présence d'un sulfate; j'ai fait cristalliser la liqueur par évaporation, et les cristaux obtenus n'avaient plus d'action sur la solution sursaturée. Restaient les douze autres substances dont la purification était moins facile; cependant, par une série de cristallisations opérées à froid à l'abri des poussières de l'air, j'ai réussi à obtenir des cristaux qui n'ont plus fait cristalliser la solution sursaturée de sulfate de soude. Il me semble résulter de là que le sulfate de soude est la seule des substances ci-dessus mentionnées qui fasse cristalliser sa solution sursaturée.

Le sulfate de soude est la seule substance qui fasse cristalliser la solution sursaturée.

Cependant on pourrait craindre encore qu'il n'existât en dehors des substances essayées quelque autre matière connue ou inconnue, mais active, qui fût précisément la cause des phénomènes que l'on observe au contact de l'atmosphère. Toute indécision disparaît si l'on peut mettre en évidence le sulfate de soude dans toutes les circonstances où la cristallisation se manifeste, et l'on arrive ainsi à la certitude. Nous avons déjà fait remarquer que les substances insolubles auxquelles on reconnaît une action sur la solution sursaturée abandonnent à l'eau distillée du sulfate de soude. D'un autre côté, il est bien connu que les poussières qui se déposent dans les laboratoires font cristalliser la solution sursaturée; j'ai donc recueilli avec soin une certaine quantité de ces poussières. Je les ai lavées à l'eau distillée, et j'ai reconnu dans ces eaux de lavage l'existence de l'*acide sulfurique et de la soude*. Enfin j'ai cherché à mettre en évidence le sulfate de soude, dont j'étais conduit à admettre l'existence dans l'air. Je me suis servi de l'appareil *fig. 11*, dans lequel 2000 litres d'air avaient été lavés dans quelques gouttes d'eau distillée et avaient traversé ensuite la solution sursaturée sans en déterminer la cristallisation; j'ai recueilli cette eau et j'ai trouvé qu'elle contenait des quantités notables d'acide sulfurique et de soude.

Une objection pouvait cependant être faite à cette dernière expérience : comme les gouttes d'eau avaient longtemps circulé dans les tubes de verre de l'appareil, on pouvait supposer que la soude que l'on trouvait provenait de l'action dissolvante de l'eau sur les alcalis du verre. J'ai fait disparaître cette difficulté en remplaçant les tubes de verre par un tube coudé en platine. Quelques gouttes d'eau mises dans la partie coudée du tube lavaient l'air qui les soulevait lorsqu'on déterminait une aspiration. Le résultat a été le même, et j'ai trouvé dans cette

eau de la soude et de l'acide sulfurique. Enfin, en déposant sur une lame de verre quelques gouttes de cette eau et examinant au microscope le résidu de l'évaporation, j'ai vu parmi les substances qui s'étaient déposées des cristaux tout à fait semblables à ceux que donne, dans des conditions identiques, une solution étendue de sulfate de soude.

On se trouve ainsi conduit à conclure que la solution sursaturée de sulfate de soude ne cristallise qu'autant qu'elle est touchée par une parcelle de sulfate de soude à 10 équivalents d'eau, et en même temps à admettre l'existence du sulfate de soude dans l'atmosphère.

De la présence du sulfate de soude dans l'air.

Les recherches qui précèdent nous ont fait voir que toutes les fois que la solution sursaturée de sulfate de soude cristallise, c'est qu'elle a eu le contact d'une parcelle de sulfate de soude; nous pourrions donc nous servir de la solution sursaturée pour déceler des traces de cette substance. A première vue, l'expérience de Gay-Lussac, qui consiste à casser le col effilé d'un ballon vide d'air et contenant la solution sursaturée, paraît propre à manifester la présence du sulfate de soude, puisqu'elle permet de prélever en un point donné un volume déterminé d'air qui vient au contact de la solution sursaturée. Mais en l'examinant de près on reconnaît qu'elle n'est pas concluante; elle est, en effet, sujette à des causes d'erreur qu'on n'est jamais sûr d'éviter et qui suffisent pour produire le phénomène. Ainsi nous savons que les poussières déposées sur tous les objets font cristalliser la solution sursaturée; or ces poussières, que l'on voit très-bien dans un rayon de soleil, se détachent par la moindre agitation de l'objet qu'elles recouvrent: de là, autour d'un expérimentateur en mouvement, une atmosphère de corpuscules en suspension empruntés aux milieux où il a séjourné et qui peuvent être amenés par le courant d'air qui rentre dans le ballon au contact du liquide sursaturé. Il peut se faire aussi que pendant les diverses manipulations nécessaires à la préparation de l'expérience, on laisse sur le ballon ou sur l'instrument dont on se servira pour briser le col une certaine quantité de sulfate de soude; mais on pourra facilement éviter cet inconvénient, il suffira de maintenir ces objets légèrement humides au moment de l'opération.

J'ai cependant essayé l'expérience: sur une série de dix ballons de $\frac{1}{4}$ de litre ouverts dans le laboratoire, un seul a cristallisé; à l'extérieur, j'en ai ouvert successivement cinquante-cinq sans pouvoir provoquer dans un seul la cristallisation. Ainsi cette expérience, qui du reste est incertaine, manque absolument de sensibilité. Pour manifester d'une façon plus sûre la présence du sulfate de soude, je me suis servi d'un matras (*fig. 6*), dans lequel l'air appelé par aspiration, au

lieu de passer dans divers tubes comme dans les expériences précédentes, pénétrait directement dans le ballon par un gros tube vertical B.

Je plaçais le matras parfaitement lavé à l'endroit où je voulais faire l'expérience, et je disposais l'appareil d'aspiration dans un endroit tout à fait isolé du précédent. Le lendemain, et avant que personne eût pu venir dans le voisinage de l'appareil, je déterminais l'aspiration, et un courant d'air s'établissait à travers la solution sursaturée. En général, dans le laboratoire, la cristallisation avait lieu après le passage de 3 ou 4 litres d'air au plus, mais à la campagne elle se produisait plus difficilement; ainsi, dans les diverses expériences que j'ai faites, il n'a jamais fallu moins de 25 litres et quelquefois même il a fallu faire passer jusqu'à 64 litres d'air pour provoquer la cristallisation. Le sulfate de soude est donc beaucoup moins abondant à la campagne que dans les laboratoires; du reste, la diversité des chiffres que l'on obtient démontre que cette substance s'y trouve disséminée d'une façon tout à fait irrégulière. Je m'en étais assuré en disposant simultanément dans divers endroits d'une même salle une vingtaine de ballons aussi identiques que possible et dont le col était vertical: dans les uns, la cristallisation eut lieu au bout de peu d'instant, chez les autres elle dura quelques heures, enfin plusieurs restèrent un jour sans cristalliser. L'examen des poussières recueillies en divers lieux conduit à des résultats analogues.

L'effet des poussières de laboratoires est infaillible: les poussières des appartements, et en général des lieux habités, contiennent aussi du sulfate de soude; c'est ce que j'ai constaté en étudiant les poussières déposées dans les localités les plus diverses. Mais loin des habitations, le sulfate de soude se rencontre bien plus difficilement. Aussi ai-je pu conserver pendant très-longtemps des solutions sursaturées de sulfate de soude exposées au contact de l'air et des corps solides qu'il peut tenir en suspension.

La présence du sulfate de soude dans l'air n'a du reste rien d'extraordinaire: il s'y produit, en effet, surabondamment de l'hydrogène sulfuré et de l'acide sulfureux qui se transforment en acide sulfurique, et d'un autre côté le sel marin enlevé par le vent avec l'eau de la mer, et du reste si généralement répandu dans les usages domestiques, fournit l'autre élément du sulfate de soude. Quant à sa dissémination facile, elle s'explique par la propriété qu'il a de s'effleurir à l'air et de se diviser ainsi spontanément en une poussière extrêmement ténue qu'emporte le moindre courant d'air.

Recherche des matières qui agissent sur la solution sursaturée d'acétate de soude.

Des expériences faites sur les solutions sursaturées d'acétate de soude, nous pouvons déduire que la cristallisation subite de ces solutions a lieu aussi au contact d'un corps solide, soluble dans l'eau, insoluble dans l'éther, l'alcool, etc., altérable par l'air humide, ne reprenant pas sa propriété dans l'air sec, et qui subit à 72 degrés une modification qui le rend inactif. Or nous connaissons une substance qui agit sur la solution sursaturée d'une manière infaillible, c'est l'acétate de soude, et ce corps jouit précisément des propriétés ci-dessus mentionnées. On sera donc en droit de l'assimiler à cette matière si l'on peut démontrer qu'aucun autre corps ne produit le même effet; ou bien que toutes les fois que la cristallisation se produit, on reconnaît l'existence de l'acétate de soude. Pour éclaircir ce point, j'ai essayé sur la solution sursaturée l'action de toutes les substances comprises dans le tableau p. 192 et 193. De toutes ces substances, quatre seulement ont provoqué la cristallisation : c'étaient les carbonates de fer, de plomb et de cuivre et le benzoate de plomb. Ces substances avaient été préparées par précipitation des acétates de fer, de cuivre et de plomb par le carbonate et le benzoate de soude; elles pouvaient donc contenir de l'acétate de soude. Comme elles sont insolubles, je les ai soigneusement lavées à l'eau distillée, et j'ai reconnu, après dessiccation, qu'elles étaient devenues inactives. J'ai reconnu dans les eaux de lavage la présence de la soude; il est probable qu'elle s'y trouvait en partie à l'état d'acétate, mais le peu de sensibilité des réactifs de l'acide acétique ne m'a pas permis d'en avoir la preuve expérimentale.

J'ai dû rechercher quelle était l'action de l'air et des poussières sur la solution sursaturée d'acétate de soude, et j'ai constaté qu'à part les poussières des laboratoires où l'on a manipulé de grandes quantités de cette substance, toutes les autres sont absolument sans effet sur sa solution sursaturée; il en est de même de celles que l'on recueille dans des lieux quelconques. Sur quelques centaines d'expériences faites dans des localités diverses, tandis que j'observais partout la cristallisation du sulfate de soude, la solution sursaturée d'acétate ne cristallisa pas une seule fois. Dans certains laboratoires même, j'ai pu conserver intactes des solutions sursaturées pendant plusieurs mois, bien qu'elles fussent exposées à toutes les poussières qui s'agitaient dans l'air.

On peut conclure de là que l'acétate de soude n'existe pas dans l'air et qu'il ne se rencontre que dans les laboratoires où il a été accidentellement disséminé. Cette conséquence peut du reste être prévue, l'acide acétique étant trop peu stable pour

que l'acétate de soude puisse subsister longtemps au milieu des réactions qui se passent dans l'atmosphère.

Les expériences faites sur le sulfate et l'acétate de soude se prêtent donc un mutuel appui, et elles conduisent à cette conséquence, qu'une parcelle de la substance dissoute est nécessaire pour provoquer la cristallisation immédiate de la solution sursaturée. Dans quel état doit se trouver la parcelle solide pour produire cet effet? Faut-il attribuer son influence à sa forme cristalline ou à sa constitution chimique? C'est ce qu'il m'a paru intéressant d'éclaircir.

Influence de la forme cristalline et de la constitution chimique sur la cristallisation des solutions sursaturées.

Relativement à la forme cristalline, les essais précédents montrent surabondamment qu'il ne suffit pas qu'un corps ait la même forme cristalline que la substance dissoute, c'est-à-dire cristallise dans le même système qu'elle, pour provoquer la solidification de la liqueur. En effet, le sulfate de soude (Na_2SO_4 , 10HO) cristallise, comme l'acétate de soude ($\text{NaO} \cdot \text{C}^2\text{H}_3\text{O}^3$, 6HO), dans le système du prisme oblique symétrique, et cependant chacun d'eux est sans effet sur la solution sursaturée de l'autre. L'examen des substances contenues dans le tableau, p. 192 et 193, conduit à la même conséquence; nous trouvons en effet, cristallisant dans le même système :

Soufre.....	C^2O^3 , 3HO.
Acide oxalique.....	$\text{NaO} \cdot \text{S}^2\text{O}^3$, 5HO.
Hyposulfite de soude.....	$\text{CaO} \cdot \text{SO}^3$, 2HO.
Sulfate de chaux.....	$\text{CdO} \cdot \text{SO}^3$, 4HO.
» de cadmium.....	$\text{MnO} \cdot \text{SO}^3$, 7HO.
» de manganèse.....	$\text{FeO} \cdot \text{SO}^3$, 7HO.
» de fer.....	$\text{CoO} \cdot \text{SO}^3$, 7HO.
» de cobalt.....	$\text{SrO} \cdot \text{AzO}^3$, 5HO.
Azotate de strontiane.....	$2\text{NaO} \cdot \text{HO} \cdot \text{PhO}^3$, 24HO.
Phosphate de soude.....	$\text{KO} \cdot \text{ClO}^3$.
Chlorate de potasse.....	$\text{BaO} \cdot \text{ClO}^3$, HO.
» de baryte.....	$\text{BaO} \cdot \text{C}^4\text{H}^3\text{O}^3$, 3HO.
Acétate de baryte.....	$\text{SrO} \cdot \text{C}^4\text{H}^3\text{O}^3$, 4HO.
» de strontiane.....	$\text{PbO} \cdot \text{C}^4\text{H}^3\text{O}^3$, 3HO.
» de plomb.....	$(\text{U}^2\text{O}^2) \cdot \text{O} \cdot \text{C}^4\text{H}^3\text{O}^3$, 2HO.
» d'urane.....	$\text{ZnO} \cdot \text{C}^4\text{H}^3\text{O}^3$, 3HO.
» de zinc.....	$\text{ZnO} \cdot \text{C}^2\text{HO}^3$, 2HO.
Formiate de zinc.....	

et, comme nous l'avons vu, aucune de ces substances n'a d'effet sur la solution sursaturée.

Pour ce qui est de la constitution chimique, nous voyons que les sels de soude n'ont pas plus d'action que les autres, et que les sulfates et les acétates ne se distinguent nullement sous ce rapport des autres sels. Il y a plus : le sulfate de soude anhydre peut être introduit impunément au sein de la solution sursaturée; il en est de même du sulfate $\text{NaOSO}^3, 7\text{HO}$, qui prend naissance au sein même de la solution sursaturée, et qu'on peut y introduire sans la faire cristalliser. Il n'y a donc que le sulfate de soude à 10 équivalents d'eau qui agisse sur sa solution sursaturée. Ce sel exposé à l'air s'effleurit, 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 anhydre ou moins hydratés sont tout à fait inactifs, et le sel effleuré jouit des mêmes propriétés que l'acétate ordinaire $\text{NaOC}^1\text{H}^3\text{O}^3, 6\text{HO}$.

Je me suis posé une dernière question : Quel est l'effet des substances isomorphes? Pour la résoudre, il fallait préparer un corps isomorphe du sulfate de soude et essayer son action, après s'être assuré toutefois qu'il ne contenait pas de sulfate de soude lui-même. Or c'est précisément là qu'est toute la difficulté : le séléniate et le sulfate de soude sont bien isomorphes, mais les propriétés de ces deux corps ont une telle similitude, qu'on ne peut les isoler complètement l'un de l'autre; or nous savons qu'une trace de sulfate de soude suffit pour faire cristalliser sa solution sursaturée. Il fallait donc renoncer à résoudre la question en ce qui concerne le sulfate de soude. Les aluns, qui donnent aussi des solutions sursaturées, ne se prêtaient pas davantage à l'expérience; mais j'ai étudié un groupe de trois substances isomorphes cristallisant dans le système du prisme rhomboïdal droit, et qu'il est possible de rencontrer isolées l'une de l'autre : ce sont les sulfates de magnésie ($\text{MgOSO}^3, 7\text{HO}$), de zinc ($\text{ZnOSO}^3, 7\text{HO}$) et de nickel ($\text{NiOSO}^3, 7\text{HO}$). On obtient facilement des solutions sursaturées de ces substances, et l'on constate qu'un cristal de l'un quelconque de ces sels fait cristalliser la solution sursaturée des deux autres. De là il faut conclure que les corps qui ont même formule chimique et même forme cristalline jouissent de la propriété de faire cristalliser leurs solutions sursaturées.

Si ce fait est général, comme le prouvent des expériences que nous indiquerons ultérieurement, on peut en déduire un procédé d'analyse qualitative propre à détecter des traces de matière inappréciables par les moyens ordinaires et dont la sensibilité n'a pas de limite; il consiste à faire une solution sursaturée de la matière que l'on recherche et de la toucher avec le corps à analyser. Si la solution

reste liquide, on est sûr qu'il n'y a pas trace de la matière soupçonnée; si elle se prend en masse au contraire, on peut affirmer l'existence de cette matière ou d'un corps isomorphe.

Dans tout ce qui précède, nous avons supposé les solutions sursaturées à la température ordinaire; lorsqu'on s'éloigne de cette température, on observe des phénomènes qu'il est utile de signaler. Au delà de 33 degrés, par exemple, le sulfate de soude devient de moins en moins soluble dans l'eau; la solution faite à chaud, refroidie jusqu'à 33 degrés, n'est donc plus sursaturée. Si dans ces conditions on l'expose à l'air, elle s'évapore et laisse déposer des cristaux de sulfate de soude anhydre, le seul sel qui soit possible à cette température. En dessous de 33 degrés, température à laquelle la solubilité atteint un maximum, la solution sursaturée reste liquide; si elle est très-concentrée, elle abandonne par refroidissement des cristaux de sulfate à 7 équivalents d'eau. La production de ces cristaux donne lieu à une observation intéressante. Si l'on refroidit beaucoup la liqueur, ces cristaux se déposent brusquement en grande quantité; si l'on refroidit peu et lentement, on observe qu'ils ne se déposent pas, mais alors si l'on introduit dans le liquide un corps solide et qu'on s'en serve pour frotter les parois du vase, aussitôt on observe la formation rapide du sel à 7 équivalents d'eau, et ce qui reste liquide n'en est pas moins une solution sursaturée de sel à 10 équivalents d'eau. Cet effet s'observe très-bien à 8 ou 9 degrés avec des solutions contenant 1,5 de sel et 1 d'eau. Si la concentration a lieu par évaporation au contact de l'air, mais à l'abri de parcelles de sulfate de soude en suspension, il se produit des cristaux de sel à 7HO, et ce qui reste liquide est une solution de sel à 10HO.

Enfin, si l'on abaisse la température au-dessous de zéro, on observe, comme Lœwel l'avait indiqué déjà, que vers -8 degrés les solutions sursaturées donnent subitement une cristallisation de sel à 10HO. Le sulfate de soude, fondu dans son eau de cristallisation, peut être refroidi jusqu'à cette limite, et c'est alors seulement qu'il se prend en masse cristalline. Il résulte de là que les solutions sursaturées de sulfate de soude ne peuvent exister que dans des limites données de température qui sont -8 et $+33$ degrés.

L'acétate de soude se transforme en sel inactif à 78 degrés; on peut encore l'observer à l'état de sursaturation, même à des températures inférieures à -20 degrés: les limites sont, comme on le voit, beaucoup plus étendues que pour le sulfate de soude.

Cette propriété, que l'on n'a pas mise en évidence jusqu'ici, permet d'expliquer un certain nombre de phénomènes connus, particulièrement les arborisations cristallines observées par M. Kuhlmann. On couvre des lames de verre de certaines solutions salines et on les expose à l'action d'un mélange réfrigérant; au bout d'un certain temps, les lames sont recouvertes de cristaux disposés bout à bout, de

manière à produire des espèces d'arborescences. Cette disposition tient à ce que la liqueur étant sursaturée a été amenée par le refroidissement à la température à laquelle elle se prend subitement en une masse cristalline; seulement l'effet commence au point qui s'est accidentellement trouvé le plus froid et qui devient le centre à partir duquel la cristallisation se propage rapidement. On peut facilement observer des phénomènes de ce genre avec des solutions sursaturées dont on provoque la cristallisation subite, non plus par le refroidissement, mais par le simple contact d'une parcelle de la substance dissoute. On verse, par exemple, sur une lame de verre une couche mince d'une solution sursaturée froide d'acétate de soude, puis on la touche en un point avec une parcelle de la substance; aussitôt la cristallisation commence, et l'on a une arborisation très-remarquable.

Le travail qui précède me paraît avoir mis en évidence la cause de la cristallisation subite des solutions sursaturées de sulfate et d'acétate de soude et réfuté les hypothèses que l'on avait essayées pour l'explication de ce phénomène; je pense toutefois qu'il n'est pas sans intérêt de présenter, en terminant, l'examen expérimental de celles qui n'ont pas été discutées dans le courant de ce Mémoire.

Examen de diverses hypothèses. — Conclusion.

1° Pour expliquer le retard que l'on observe dans la cristallisation des solutions sursaturées de sulfate de soude exposées à l'air dans des vases dont l'orifice est étroit, on a attribué aux parois une certaine influence retardatrice d'autant plus grande que la surface en contact avec le liquide était plus considérable.

Cette manière de voir est absolument contredite par l'expérience. Ainsi j'ai rempli des tubes de verre d'une solution sursaturée, et dans la moitié de ces tubes j'ai introduit des fragments de verre, de manière à rendre vingt ou trente fois plus grande la surface du verre en contact avec le liquide, et je n'ai pu constater la moindre différence dans les effets observés avec l'une ou l'autre des deux séries.

2° On a aussi supposé que le verre qui a été chauffé se trouvait dans un état de trempe qui le rendait impropre à provoquer la cristallisation. En réalité, le verre n'a pas d'action par lui-même sur la solution sursaturée; lorsqu'il est exposé quelque temps à l'air, il acquiert cette propriété; mais il n'y a sous ce rapport aucune différence entre le verre qui vient d'être porté à la température rouge et celui qui n'a pas été chauffé depuis qu'il a été fabriqué.

3° D'un autre côté, on a invoqué l'agitation de l'air ou des liquides comme déterminant la cristallisation. L'agitation du liquide avec ou sans le contact de l'air est tout à fait impuissante à produire ce phénomène. J'ai en effet communiqué plusieurs milliers de secousses violentes à des tubes fermés contenant les solutions

avec ou sans air, et jamais je n'ai observé de solidification; j'ai même enfermé dans les tubes des fragments de verre et de métal, et j'ai longtemps agité le liquide sans plus de succès.

4° Enfin on a souvent attribué aux mouvements vibratoires la propriété de solidifier la solution. J'ai fait vibrer des tubes contenant la liqueur, j'y ai introduit des corps en vibration : l'effet produit a été nul. Pour ne laisser sur ce point aucun doute, j'ai voulu soumettre le liquide à une compression instantanée très-énergique, et pour cela j'ai brisé à l'intérieur de la solution une larme batavique; le flacon s'est fendu dans tous les sens, mais la liqueur n'a pas cristallisé.

Comme conclusion des recherches précédentes, je crois que l'on peut considérer comme démontré : 1° que les solutions sursaturées de sulfate et d'acétate de soude, considérées entre des limites déterminées de température, ne se prennent en masse cristalline qu'autant qu'elles ont été touchées par une parcelle solide de la substance dissoute ou d'une substance isomorphe; 2° qu'il y a du sulfate de soude disséminé dans l'atmosphère et qu'il n'y a pas d'acétate de soude.

On pouvait prévoir que les autres solutions sursaturées présenteraient des propriétés analogues à celles dont jouissent le sulfate et l'acétate de soude; c'est ce que l'expérience a pleinement vérifié, comme je le ferai voir ultérieurement.

Qu'il me soit permis, en terminant l'exposé de ces premières recherches, d'exprimer ma reconnaissance envers M. Pasteur, qui m'a constamment donné les encouragements les plus précieux, et M. Paul Thenard, qui a mis à ma disposition son laboratoire de Talmay, avec cette bienveillance traditionnelle qu'il témoigne à tous ceux qui aiment la science et qui la cultivent.