

ANNALES SCIENTIFIQUES DE L'É.N.S.

DÉSIRÉ GERNEZ

Recherches sur les solutions gazeuses sursaturées et sur certains phénomènes dits catalytiques

Annales scientifiques de l'É.N.S. 2^e série, tome 4 (1875), p. 311-362

http://www.numdam.org/item?id=ASENS_1875_2_4_311_0

© Gauthier-Villars (Éditions scientifiques et médicales Elsevier), 1875, 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 LES
SOLUTIONS GAZEUSES SURSATURÉES.

ET SUR
CERTAINS PHÉNOMÈNES DITS *CATALYTIQUES* (1),

PAR M. D. GERNEZ,

PROFESSEUR AU LYCÉE LOUIS-LE-GRAND ET A L'ÉCOLE CENTRALE DES ARTS ET MANUFACTURES.

HISTORIQUE.

Lorsqu'on verse un liquide mousseux quelconque dans un vase, on voit naître sur ses parois des bulles gazeuses qui grossissent, puis se dégagent; un grain de raisin ou un morceau de mie de pain qu'on projette dans le même liquide se couvre aussitôt de bulles; entraîné jusqu'à la surface libre du liquide par ces petits ballons qui viennent crever au contact de l'air, il retombe, s'enveloppe de nouvelles bulles qui l'amènent encore jusqu'à la surface du liquide où elles se dégagent, et ce mouvement ascendant et descendant se reproduit un certain nombre de fois.

La connaissance de ces phénomènes doit être aussi ancienne que celle des liquides mousseux; néanmoins le premier fait publié sur ce sujet

(1) Les principaux résultats exposés dans ce Mémoire ont fait l'objet des Notes suivantes, présentées à l'Académie des Sciences :

1° *Sur le dégagement des gaz de leurs solutions sursaturées* (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. LXIII, p. 883; 19 novembre 1866).

2° *Influence d'un courant de gaz sur la décomposition des corps* (*Comptes rendus*, t. LXIV, p. 606; 18 mars 1867).

3° *Note relative à l'action prétendue des liquides à faible tension superficielle sur les gaz dissous dans les liquides à forte tension superficielle* (*Comptes rendus*, t. LXXVI, p. 89; 13 janvier 1873).

paraît être l'observation suivante signalée par OErsted (¹). Dans un mélange de carbonate de potasse ou de sulfure de potassium et d'acide chlorhydrique, lorsque l'effervescence a cessé, on produit un nouveau dégagement de bulles gazeuses en introduisant un corps solide au sein du liquide. L'auteur assimile ce résultat à celui qu'on obtient par l'immersion d'un fil de platine dans de l'eau à la surface de laquelle on raréfie l'air. Gehlen avait déjà fait avec le Dr Schuster des observations analogues, mais aucun de ces savants n'en donna l'explication.

Plus tard, Gay-Lussac fit, pour la première fois sans doute, ressortir les analogies que présentait le dégagement d'un gaz dissous avec la production des vapeurs. « Le dégagement d'un fluide élastique en dissolution dans l'eau est tout à fait analogue à l'ébullition d'un liquide. Si l'on prend une liqueur fermentée, de la bière ou du vin de Champagne mousseux, et que l'on attende que le dégagement de l'acide carbonique ait cessé, on renouvellera le dégagement du gaz en y introduisant une poussière, un morceau de papier, une croûte de pain, ou bien en agitant violemment le liquide. L'acide carbonique se dégage principalement au contact du liquide avec le verre, et plus abondamment aux endroits de la surface où il y a des aspérités. Les bulles partant de la surface du verre sont d'abord très-petites; mais elles grossissent en traversant la liqueur, parce qu'elles y établissent une solution de continuité très-favorable au dégagement de l'acide carbonique. Il semble qu'elles s'élèvent en plus grande abondance du fond du verre que de ses parois, mais c'est une illusion (²). » On voit que Gay-Lussac assimile l'effet des corps solides sur les solutions à celui qu'ils produisent lorsqu'on les projette dans des liquides bouillants; mais il attribue aux aspérités une efficacité dont il néglige de donner l'explication. La question ne fit aucun progrès jusqu'à Schönbein, qui publia en 1837 un Mémoire relatif à l'action de l'eau sur l'acide hypoazotique (³). Ce travail contient, avec le moyen de rendre inactifs les fils

(¹) GEHLEN, *Journal für die Chemie und Physik*, t. I, p. 27; Berlin, 1806.

(²) GAY-LUSSAC, *Note sur la fixité du degré d'ébullition des liquides* (*Annales de Chimie*, 2^e série, t. VII, p. 312; 1817).

(³) *Einige Beobachtungen über das Verhalten der salpêtrichten Säure* (der salpêtrichte Sauren, Salpetersäure von Berzelius) *zu dem Wasser und eine damit in Verbindungstehende eigenthümliche Dampfbildung* von Dr C.-F. Schönbein (*Pogg. Ann.*, t. XL, p. 382; 1837).

de platine, des aperçus très-ingénieux et très-nouveaux sur le dégagement des gaz de leurs solutions et sur l'ébullition des liquides. Mais, s'il est facile d'interpréter les faits qu'il contient, maintenant que l'on en a l'explication, il n'en est plus ainsi lorsqu'on s'en tient aux termes mêmes du Mémoire; car, à côté de vues très-exactes, s'en trouvent d'autres contradictoires, comme on peut en juger par la citation suivante du court passage où il est question de solutions gazeuses (1) :

« Nous pourrions comparer notre mélange (d'acide hypoazotique et d'eau) à une solution saturée d'acide carbonique dans un fluide, c'est-à-dire nous pourrions le considérer comme une sorte de solution de bioxyde d'azote dans l'acide azotique étendu. Or comme un corps solide, tel qu'un fil de platine que l'on amène dans de l'eau chargée d'acide carbonique, exerce sur l'eau contenue dans la couche liquide environnante une action attractive capillaire et par là affaiblit l'attraction de l'eau pour l'acide carbonique qui sort de sa combinaison, le fil de platine agit de cette manière sur l'acide azotique du mélange et affaiblit son attraction pour le bioxyde d'azote.

» Mais il est clair que l'action du corps solide ne peut se faire sentir que sur la couche environnante, qui reste à une température constante, et cette action capillaire ne peut dégager que très-peu de gaz; aussi faut-il qu'une autre cause physique intervienne pour produire un dégagement gazeux plus fort et plus durable : cette cause n'est pas produite par le platine. »

Il résulte de là que Schœnbein regarde le platine comme dégageant l'acide carbonique d'une solution simplement saturée, ce qui est inexact; de plus, qu'il attribue le dégagement de gaz, sur les corps solides, à une attraction capillaire de ces corps qui serait plus grande pour l'eau que pour les gaz, qui peuvent ainsi se dégager : l'expérience contredit aussi cette manière de voir. Mais plus loin, et c'est alors qu'il est dans le vrai, comme nous le verrons, il signale l'efficacité de l'atmosphère gazeuse qui entoure les corps solides, et il attribue à cette cause une plus grande activité qu'à l'autre, comme cela résulte du passage suivant : « De ce qui précède il résulte que tout corps solide, même non poreux comme le platine, introduit dans le mélange, dégage du

(1) *Pogg. Ann.*, t. XL, p. 389.

bioxyde d'azote, non simplement par attraction capillaire, mais surtout par la couche d'air adhérente, et cela d'autant plus que la température du liquide est plus élevée. »

Ces assertions, dont la dernière seule est conforme à l'expérience, ne suffisent pas pour constituer une démonstration, et, comme le liquide mixte dont s'est occupé Schœnbein n'est pas assimilable *a priori* à une simple solution d'un gaz dans un liquide, on s'explique comment il se fait que ses idées, malgré ce qu'elles avaient de remarquable, ne trouvèrent pas plus de crédit près des savants. C'est ainsi que, deux ans après leur publication, Liebig (1) attribuait le dégagement d'acide carbonique que l'on produit dans les eaux minérales, en y introduisant un morceau de sucre, au déplacement de ce gaz par la dissolution de l'air du sucre, déplacement qui serait en raison inverse des coefficients de solubilité de l'acide carbonique et des gaz de l'air; et de même, Gmelin, qui analysa les recherches précédentes dans son *Manuel de Chimie* (2), signalait, d'une part, les angles et les bords des corps solides comme présentant des facilités spéciales pour le dégagement des gaz et, d'un autre côté, s'exprimait ainsi : « Beaucoup de corps solides peuvent cependant agir au moyen de l'air adhérent, qui est soit lui-même absorbé par le liquide d'où il chasse l'autre gaz, ou plutôt fournit les premières bulles, qui alors augmentent de volume en attirant l'autre gaz. »

Il y avait donc, d'après cela, trois manières d'envisager les choses : 1° les corps solides, surtout aux aspérités, agissent par attraction de préférence sur les liquides, d'où il résulte que le gaz moins retenu se dégage; 2° une couche gazeuse entourant les corps solides se dissout dans le liquide et en déplace des quantités de gaz qui sont en raison inverse des coefficients de solubilité; 3° cette couche gazeuse forme un centre d'attraction pour le gaz dissous.

Gmelin, comme on vient de le voir, penchait pour cette dernière explication; mais, en l'absence de toute démonstration, c'est la première qui fut généralement adoptée et exposée de la manière suivante : « Chaque molécule d'acide carbonique en dissolution est retenue par

(1) *Untersuchung der Mineralquelle zu Soden und Bemerkungen über die Wirkung der Salze auf den Organismus* von Justus Liebig (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. XXX, p. 13; 1830).

(2) *Handbuch der Chemie* von Leopold Gmelin, t. I, p. 270-272; Heidelberg, 1843.

les molécules d'eau voisines qui dans l'intérieur du liquide ou même à une distance sensible des parois sont disposées uniformément autour de la molécule d'acide; mais, immédiatement au contact de la paroi, la molécule d'acide n'est retenue en dissolution que par les molécules aqueuses qui se trouvent d'un côté, et, de l'autre côté, par la surface de la paroi du vase. Or on conçoit que cette paroi peut retenir la molécule d'acide carbonique avec beaucoup moins de force que les particules d'eau dont elle tient la place. Les molécules d'acide carbonique placées contre la paroi prendront donc les premières l'état gazeux (1).

Pour ce qui est de l'action des corps poreux, tels que la mousse de platine, sur certains corps instables, outre les recherches consciencieuses et importantes de Thenard sur l'eau oxygénée, on connaissait une expérience remarquable signalée par Schœnbein dans le Mémoire cité précédemment. En introduisant un fil de platine dans la couche inférieure liquide que l'on obtient lorsqu'on ajoute peu à peu de l'eau à l'acide hypoazotique liquide, il avait observé sur le fil un dégagement de bioxyde d'azote; il regardait cette couche liquide comme une dissolution saturée de ce gaz dans l'acide azotique et attribuait le dégagement du bioxyde d'azote à l'atmosphère gazeuse condensée autour du platine. Les savants ne firent pas à cette manière de voir l'accueil qu'elle méritait: les uns, renonçant à expliquer l'action des corps poreux, continuèrent à l'attribuer à une *force catalytique*; les autres essayèrent d'en rendre compte par des considérations qui ne résistent pas à un examen sérieux. Je citerai, pour en donner une idée, celles qu'a développées M. R. Bunsen dans ses recherches gazométriques (2):

« Lorsqu'un mélange d'un volume de gaz de la pile et de 2,85 volumes d'acide carbonique est porté jusqu'au voisinage de la température d'inflammation du gaz de la pile, ce dernier gaz acquerra immédiatement la faculté de détoner si l'on remplace l'acide carbonique par de l'oxygène sans faire subir au mélange aucun changement de température, et, pourtant, dans ce cas, ni l'acide carbonique ni l'oxygène ne prennent part à la réaction chimique.

» D'après cela, il est certain que les décompositions opérées par la

(1) REGNAULT, *Cours élémentaire de Chimie*, 3^e édition, t. I, p. 357; 1851. — Voir aussi CAHOURS, *Traité de Chimie générale élémentaire*, 2^e édition, t. I, p. 392; 1860.

(2) R. BUNSEN, *Méthodes gazométriques*, édition française, p. 276 et 277; Paris, 1858.

force dite *catalytique* peuvent s'expliquer d'une manière tout à fait analogue et que ces phénomènes, loin d'être extraordinaires, ne sont que la manifestation des effets ordinaires de l'affinité; car, de même que les molécules du gaz de la pile ne se combinent pas dans la sphère d'attraction de l'acide carbonique, mais deviennent au contraire aptes à entrer en combinaison, si, à la même température, et toutes circonstances égales d'ailleurs, elles se trouvent placées dans la sphère d'attraction des molécules de l'oxygène, de même les éléments du peroxyde d'hydrogène peuvent se combiner en présence des molécules de l'eau et perdent cette faculté dans la sphère d'attraction des molécules de peroxyde de manganèse ou du platine métallique.

» On explique de la même manière ce fait, qui paraît étrange au premier abord, qu'une petite quantité de platine peut décomposer une quantité illimitée de peroxyde d'hydrogène. En effet, partout où le platine est en contact avec le peroxyde d'hydrogène, il affaiblit l'action de l'affinité dans la couche la plus voisine, à tel point que le peroxyde d'hydrogène se décompose dans cette couche, mais dans cette couche seulement, en eau et oxygène. Par là, l'action du platine se trouve épuisée, et ce n'est que lorsque les produits de cette décomposition ont été éloignés par des forces étrangères, comme la pesanteur, la capillarité, la force expansive, etc., et que, par l'effet de ces mêmes forces, de nouvelles molécules de peroxyde d'hydrogène sont amenées en contact avec le platine, que la même décomposition recommence.

» On voit donc que la force catalytique du platine ou du peroxyde de manganèse ne fournit pas un travail illimité, mais qu'elle exige une dépense de force équivalente, tout comme le soulèvement d'un fardeau par l'effet d'un contre-poids exige une dépense équivalente de travail moteur. »

L'exposé historique que je viens de présenter montre que des expériences étaient nécessaires pour élucider l'action des corps solides sur les solutions gazeuses; je fus naturellement conduit à les entreprendre lorsque j'eus trouvé l'explication des particularités que présentent les solutions salines sursaturées. Je vais entrer dans quelques détails sur cette étude dont j'ai publié en 1866 (1) les principaux

(1) *Comptes rendus*, t. LXIII, p. 883.

résultats; je puis le faire avec d'autant plus d'opportunité que, parmi ces détails, ceux qui se trouveront dans le présent Mémoire et que je n'avais pas encore eu le loisir de faire connaître ne se rencontrent pas dans les travaux étrangers auxquels mes publications antérieures ont donné lieu.

PREMIÈRE PARTIE.

SOLUTIONS GAZEUSES SURSATURÉES.

La principale circonstance qui me paraît avoir égaré ceux qui cherchaient l'explication des phénomènes que je viens de rappeler, c'est l'idée préconçue que les solutions gazeuses pouvaient retenir au plus la quantité de gaz correspondant à la saturation. La facilité avec laquelle les gaz semblaient se dégager de leurs solutions paraissait exclure l'idée que ces solutions pussent être sursaturées. Il n'est, en effet, question dans tous les travaux antérieurs aux miens que de solutions saturées; il est certain cependant que l'on opérait dans les conditions ordinaires de la sursaturation.

Je me suis préoccupé tout d'abord d'établir par expérience l'existence de solutions gazeuses sursaturées; j'ai reconnu qu'une solution saturée graduellement de gaz à une température déterminée et sous une pression constante ne produit jamais d'effervescence dans les conditions où l'on observe généralement ce phénomène. C'est ainsi qu'une solution d'acide carbonique faite en amenant dans une petite quantité d'eau distillée un courant de ce gaz prolongé pendant plusieurs heures, et représentant un volume cent fois plus grand que celui de l'eau, ne dégage pas de gaz en présence d'une atmosphère d'acide carbonique, même quand on y introduit des corps poreux. Il n'en est pas de même dans le cas où il y a sursaturation.

On peut appeler *solution gazeuse sursaturée* une solution qui re-

tient une quantité de gaz plus grande que celle que dissoudrait, à la même température, le même poids de liquide si l'on amenait le gaz à sa surface sous une pression égale à celle que supporte actuellement le liquide.

On obtient ces solutions de plusieurs manières :

1° On fait dissoudre le gaz dans le liquide sous une pression déterminée, puis on élève la température et, si le gaz est moins soluble à chaud qu'à froid, ce qui est le cas général, la solution reste pendant un certain temps sursaturée.

2° On diminue la pression sans faire varier la température, et le liquide conserve le gaz dissous entre certaines limites de pression.

3° Enfin, comme dans l'expérience d'OErsted, on produit au sein du liquide, par une réaction chimique, une quantité de gaz plus grande que celle qui correspond à la saturation, et quand cet excédant ne dépasse pas certaines limites, le gaz reste tout entier en dissolution.

Quel que soit le procédé que l'on emploie pour les produire, les solutions sursaturées présentent les mêmes propriétés. Par exemple, lorsqu'on les verse dans un vase quelconque, ou qu'on y introduit un corps solide ayant été exposé à l'air libre, on voit apparaître sur la surface baignée par le liquide des bulles de gaz qui se dégagent après avoir atteint un volume suffisamment grand. Je vais indiquer les résultats auxquels m'a conduit une étude détaillée de ces phénomènes.

1. — *Les corps solides autour desquels se dégagent les bulles gazeuses perdent leur efficacité au bout d'un certain temps.*

On introduit dans la solution sursaturée une tige solide quelconque qui n'exerce pas d'action chimique sur le liquide, un fil de platine ou une baguette de verre, par exemple ; elle se couvre de bulles gazeuses adhérentes ; on agite la tige pour en détacher les bulles : elles montent alors en grossissant vers la surface. Cependant de nouvelles bulles apparaissent en moins grand nombre ; on facilite encore leur séparation par de nouvelles secousses, et, après un certain nombre d'opérations de ce genre, la tige ne se couvre plus de bulles gazeuses ; mais, si l'on enfonce dans le liquide la portion de la même tige non immergée jusque-là, elle produit une vive effervescence.

II. — *Un séjour prolongé des corps solides dans l'eau ou dans les liquides qui dissolvent les gaz leur enlève la propriété de provoquer le dégagement gazeux.*

Les expériences suivantes démontrent qu'un corps solide non poreux devient inactif après avoir longtemps séjourné dans l'eau ou dans un liquide qui dissout les gaz, tandis que la partie de la même substance restée hors du liquide se couvre immédiatement de bulles gazeuses.

1° On chauffe de l'eau à l'ébullition au fond d'un tube mince pour chasser les gaz qu'elle contient et avoir ainsi de l'eau désaérée en contact avec les parois du tube; puis on siphonne l'eau après refroidissement et on la remplace immédiatement par une solution sursaturée gazeuse, par de l'eau de Seltz, par exemple. Tant que le liquide n'est pas arrivé jusqu'au niveau précédemment atteint par l'eau désaérée, il ne se dégage pas de bulles gazeuses; lorsqu'il le dépasse, on voit au contraire une couronne de bulles sur la partie qui n'a pas été précédemment mouillée.

2° Les fils métalliques ou les baguettes de verre qu'on retire de l'eau où ils ont longtemps séjourné pour les introduire dans une solution gazeuse sursaturée ne provoquent plus de dégagement gazeux dans la région qui a été mouillée, tandis que le reste du fil se couvre de bulles.

Ces expériences réussissent bien plus facilement lorsqu'on emploie les liquides qui dissolvent les gaz de l'air plus abondamment que l'eau, tels que l'alcool, l'esprit-de-bois, l'éther, le phénol. Ainsi une baguette immergée pendant quelques minutes dans ces liquides, puis plongée dans l'eau de Seltz, ne se couvre de bulles de gaz que dans la partie qui n'a pas été baignée par ces liquides.

Certains corps poreux, dont l'action est ordinairement très-intense, peuvent de cette manière perdre toute efficacité; c'est ainsi que le bioxyde de manganèse qui a longtemps séjourné dans l'alcool absolu cesse de dégager l'acide carbonique de l'eau de Seltz. Il en est de même lorsqu'il a été maintenu pendant trois quarts d'heure dans l'eau bouillante et qu'on l'a laissé refroidir dans ce liquide.

III. — *Les corps solides perdent leur propriété sous l'influence de la chaleur.*

Une tige métallique portée à une haute température dans la flamme du gaz ou de l'alcool, et plongée immédiatement dans l'eau, devient aussitôt inactive : ainsi, un fil de platine introduit dans une solution sursaturée n'a plus d'effet dans la partie récemment chauffée, tandis que de nombreuses bulles de gaz couvrent le reste du fil. Lorsque le fil est assez fin pour que l'on puisse porter au rouge plusieurs de ses parties sans que les autres soient assez fortement échauffées pour devenir inactives, on distingue à l'immersion dans une solution sursaturée les régions qui sont restées relativement froides par le chapelet de bulles gazeuses qui les recouvre.

Cet effet de la chaleur s'exerce même sur la mousse de platine, dont l'efficacité à produire l'effervescence des solutions sursaturées est très-grande; je suis parvenu à la rendre inactive en la chauffant à blanc, puis en l'immergeant dans de l'eau que je faisais bouillir à diverses reprises.

Du reste, on rend les corps solides inactifs en les chauffant, soit directement dans une flamme, soit en les renfermant dans un tube de verre qu'il suffit d'amener à une température inférieure à celle où le verre se ramollit.

On peut encore éviter le contact direct de la flamme ou des gaz d'un foyer en procédant de la manière suivante. On met les deux bouts d'un fil de platine en communication avec les rhéophores d'une pile, et l'on s'assure que dans la solution sursaturée il se couvre de bulles, on le retire et l'on fait passer le courant qui porte le fil à l'incandescence; puis on le supprime et l'on immerge de nouveau le fil : on constate qu'il est devenu inactif.

IV. — *L'état de poli ou de rugosité de la surface est sans influence sur le phénomène.*

Les expériences précédentes donnent le même résultat, que la surface soit lisse ou qu'elle soit couverte d'aspérités. J'ai pris, par exemple,

une lame de verre dont j'ai complètement dépoli une des faces en la frottant avec du grès et, après l'avoir laissée séjourner à l'air, pendant plusieurs jours, je l'ai introduite dans de l'eau de Seltz, et je n'ai pas observé de différence sensible pour le nombre des bulles sur la face lisse et sur la face dépolie; les bulles développées sur la face lisse m'ont seulement paru atteindre, avant de se dégager, un plus grand diamètre. Du reste le séjour de la lame dans l'eau chaude ou dans l'alcool a enlevé rapidement à l'une et l'autre face la propriété de provoquer le dégagement gazeux.

V. — *Les corps solides qui n'ont pas eu le contact de l'air sont sans action sur la solution sursaturée.*

Les corps solides, quels que soient leur forme et l'état de leur surface, perdent, dans les circonstances indiquées ci-dessus, toute action sur les solutions sursaturées; on peut déjà conclure de là que ce n'est pas en tant que corps solides qu'ils provoquent le dégagement gazeux et que, par conséquent, il faut renoncer à toute explication dans laquelle on attribue une influence déterminante aux pointes ou aux aspérités que les corps peuvent présenter. Je vais indiquer quelques expériences qui établissent directement que les corps solides qui n'ont pas eu le contact de l'air sont sans action sur les solutions gazeuses sursaturées.

1° Lorsqu'on introduit dans ces solutions un fragment solide d'un sel quelconque, soluble ou non, un cristal d'alun dans de l'eau de Seltz par exemple, il se dégage aussitôt de l'acide carbonique. Si cet effet est dû à ce que le corps est à l'état solide, il se produira, quelle que soit la manière dont le cristal d'alun aura été formé et amené dans le liquide. Or on peut établir que, s'il n'a pas eu le contact de l'air, il est sans action sur la solution. A cet effet on introduit dans un tube de verre bouché à une de ses extrémités une solution sursaturée d'alun, que l'on fait bouillir pendant quelque temps pour enlever aux parois du tube la propriété de provoquer le dégagement des gaz, et, après le refroidissement, on fait arriver avec précaution, à la surface du liquide, de l'eau de Seltz qui est plus légère et se superpose nettement à la solution saline. Les deux liquides restent en contact sans dégager de gaz. On

touche alors, avec l'extrémité d'un fil de platine récemment chauffé au rouge, un morceau d'alun, dont on détache une parcelle toujours suffisante pour faire cristalliser la solution sursaturée de cette substance; si alors on enfonce rapidement le fil jusqu'au fond du tube, il y provoque la formation d'un cristal octaédrique d'alun qui adhère assez fortement à son extrémité pour qu'on puisse le retirer sans faire cristalliser le reste du liquide; on amène alors le cristal dans la couche d'eau de Seltz et, si la température est basse, il se dissout très-lentement sans qu'on observe de dégagement gazeux.

2° Lorsqu'on brise sous l'eau de Seltz un morceau de verre ou de tout autre corps solide vitreux, on reconnaît que les surfaces qui n'ont pas eu le contact de l'air ne se couvrent pas de bulles gazeuses. L'expérience peut être réalisée d'une manière intéressante au moyen d'une larme batavique dont la surface a été rendue inactive par le contact prolongé dans l'eau ou dans l'alcool. On brise la larme batavique dans un verre à parois épaisses rempli d'eau; elle se transforme en une poudre qui se rassemble au fond du vase; on enlève rapidement l'eau, que l'on remplace par de l'eau de Seltz, et l'on constate qu'il ne se produit aucune bulle gazeuse sur ces fragments de verre très-petits et de forme anguleuse. Mais l'expérience ne réussit pas avec des corps cristallisés, car l'air s'insinue entre les feuilletts cristallins et pénètre à l'intérieur de la masse solide. C'est ainsi qu'un fragment de bioxyde de manganèse naturel brisé sous l'eau de Seltz dégage de l'acide carbonique à la fois sur la surface extérieure qui a eu le contact de l'air et sur la cassure récente qui n'y a pas été exposée.

3° On peut varier beaucoup ces expériences et produire dans l'eau des corps pulvérulents inactifs, mais qui produisent une vive effervescence lorsqu'ils ont séjourné au contact de l'air. Les seules conditions à remplir pour le succès des expériences, c'est que la réaction chimique qui leur donne naissance ne produise pas en même temps un gaz, et que l'on attende pour mettre le corps solide au contact de la solution sursaturée que la chaleur dégagée pendant la réaction se soit dissipée. On prend, par exemple, de l'acide sulfurique étendu que l'on fait bouillir dans un tube dont les parois deviennent inactives, et l'on y introduit une solution récemment bouillie d'azotate de baryte : un dépôt de sulfate de baryte se rassemble au fond du tube; on enlève avec un

siphon le liquide et on le remplace par de l'eau de Seltz versée doucement. Vient-on à agiter un peu le tube, un nuage de sulfate de baryte s'élève dans le liquide sans produire de bulles gazeuses, tandis que du sulfate de baryte desséché à l'air détermine dans l'eau de Seltz une vive effervescence. On obtient le même résultat avec le dépôt de chlorure d'argent résultant de la réaction du sel marin sur le nitrate d'argent.

VI. — *Les corps qui ont perdu leur propriété la reprennent lorsqu'ils ont été exposés au contact de l'air.*

Nous venons de voir que les corps qui ont séjourné dans l'eau ou qui ont été portés à une température élevée sont dépourvus de la propriété de provoquer le dégagement gazeux. On peut leur rendre leur activité en les laissant séjourner longtemps à l'air. On retire, par exemple, un fil métallique de la solution sursaturée où il cesse de dégager du gaz, et on l'introduit dans un flacon au fond duquel on a versé une couche d'acide sulfurique que l'on a agité au préalable dans le flacon pour ne conserver que les éléments gazeux de l'atmosphère et que l'on maintient fermé. La surface du fil se dessèche rapidement, et, si on l'immerge de nouveau dans la solution sursaturée, il se recouvre immédiatement d'un chapelet de bulles gazeuses. Il en est de même des fils qui ont perdu leur activité par un séjour de quelques minutes dans l'eau bouillante. Pour ce qui est des corps que l'on a rendus inactifs en les chauffant à une température élevée, ils ne reprennent en général leur activité qu'après un temps plus long. L'expérience peut se réaliser sans exposer le fil au contact d'autre chose que les éléments gazeux de l'atmosphère; il suffit de faire rougir le fil à l'aide du courant de la pile dans un tube au fond duquel se trouve de l'eau de Seltz. Vient-on à immerger ce fil dès qu'il est refroidi, on observe qu'il ne produit aucun effet sur la solution sursaturée; mais, si on le retire alors du liquide pour l'amener dans la partie supérieure du tube et qu'on l'immerge de nouveau, au bout de dix minutes, on le voit se couvrir immédiatement de bulles d'acide carbonique.

VII. — *Une atmosphère gazeuse quelconque détermine le dégagement du gaz dissous.*

On voit par ce qui précède, d'une part, que les corps solides qui provoquent le dégagement gazeux n'agissent pas en tant que corps solides, d'autre part, que ceux qui sont devenus inactifs par leur séjour dans l'eau ou l'action de la chaleur et ceux qui, comme le cristal d'alun, les fragments de larme batavique et le précipité de sulfate de baryte, n'avaient pas encore été exposés à l'air, deviennent actifs lorsqu'ils ont séjourné dans des vases fermés ne contenant que les éléments gazeux de l'atmosphère. On est ainsi naturellement conduit à attribuer le dégagement de bulles gazeuses à l'air condensé à la surface des corps solides et amené par eux au sein des liquides. Si cette hypothèse est exacte, il devra être possible de provoquer ce dégagement en introduisant dans la solution sursaturée une atmosphère gazeuse quelconque. Pour réaliser l'expérience, j'étrangle à la lampe d'émailleur, près de l'une de ses extrémités, un tube de verre dont le diamètre peut être aussi petit qu'on voudra; j'y forme ainsi une petite cloche qui sert à introduire en un point quelconque de la masse liquide un volume d'air ou de gaz déterminé. Le bord de l'orifice de cette cloche ayant été récemment chauffé au rouge est devenu inactif; d'un autre côté, l'air de la cloche se trouve soumis à une pression croissante à mesure qu'on enfonce la cloche dans le liquide et il diminue de volume. Cependant on voit bientôt l'air de la cloche en refouler l'eau et prendre la forme d'un ménisque de plus en plus convexe, jusqu'à ce que la bulle d'air qui s'appuie sur le bord intérieur du tube l'abandonne pour monter à la surface du liquide; une nouvelle bulle se forme, puis se dégage, et le phénomène continue tant que la solution est sursaturée. Ainsi l'air introduit dans l'eau de Seltz en dégage de l'acide carbonique. Ce dégagement de gaz dissous au contact d'une atmosphère artificielle introduite dans le liquide est généralement assez lent; sa vitesse augmente avec le degré de concentration de la solution et aussi avec l'élévation de la température. Avec de l'eau de Seltz saturée sous une pression de 2 atmosphères et une cloche d'environ 2 centimètres cubes de capacité, les bulles de gaz se succèdent à des intervalles de plus en plus espacés, comme on peut en

juger par le résultat suivant d'une observation de ce genre prolongée pendant un peu plus d'une heure :

5.55 ^{m s}		8.48 ^{m s}
6.45		9.15
6.50		10.20
7.03		10.45
7.34		13.40
8.00		

Mais on peut observer des dégagements très-rapides avec une solution d'un gaz plus soluble : par exemple, en maintenant à 20 degrés une solution d'ammoniaque obtenue en saturant par un courant de ce gaz de l'eau entourée d'un mélange réfrigérant. Dans ces circonstances, l'introduction d'une cloche à air dans le liquide y produit un dégagement très-abondant de bulles gazeuses, qui toutes viennent prendre naissance à l'orifice de la cloche : c'est une sorte d'ébullition de la solution ammoniacale (¹).

Ainsi, une bulle d'air amenée en un point de la masse liquide se gonfle aux dépens du gaz qui se trouve en dissolution dans les régions voisines ; la rapidité du phénomène dépend de la vitesse avec laquelle les couches les plus riches cèdent le gaz aux couches contiguës et elle ne peut jamais être très-grande. Pour déterminer un dégagement plus actif, il suffit d'amener successivement la bulle dans des régions qui n'aient point encore cédé de gaz. Ce phénomène se produit spontanément lorsqu'une bulle de gaz détachée du fond du vase s'élève vers la surface en traversant une couche épaisse de liquide ; on observe alors une augmentation de volume qui est hors de toute proportion avec la diminution de la pression qu'elle supporte ; mais il vaut mieux donner à l'expérience la forme suivante. On prend un tube de verre rendu inactif par l'un des moyens que j'ai indiqués, et d'une grande longueur,

(¹) Cette expérience, qui réussit très-facilement avec les solutions d'ammoniaque et autres, ne donnerait aucun résultat si l'on employait des liquides qui pussent être considérés comme des combinaisons plus ou moins bien déterminées de gaz avec le dissolvant, par exemple les solutions d'acide chlorhydrique. C'est même là un moyen de reconnaître si, dans des conditions données de température et de pression, un gaz est combiné avec un liquide ou bien s'il y est simplement dissous.

1 mètre par exemple; on recourbe à angles droits ses deux extrémités, puis, le tube étant horizontal, on le remplit d'eau de Seltz; on l'incline alors de quelques degrés, et, à l'aide d'un fil de platine, on fait naître à l'extrémité la plus basse du tube une bulle de gaz qui chemine vers l'autre extrémité en prenant très-vite un volume qui peut être, à l'arrivée de la bulle, plusieurs centaines de fois plus grand qu'au départ, si l'inclinaison du tube est suffisamment faible. Avec un tube de 90 centimètres de long, assez incliné pour que les bulles de gaz puissent cheminer par l'effet de la poussée du liquide, une bulle de gaz de $\frac{1}{3}$ de millimètre de diamètre arrivait, au bout de deux minutes et demie, à l'autre extrémité; son diamètre était alors de $2\frac{1}{2}$ millimètres: son volume était donc devenu 421 fois plus grand. Ici l'augmentation de volume ne peut être attribuée à une augmentation de pression et, d'un autre côté, si le tube est peu incliné, le mouvement de la bulle sera plus lent, et par suite elle pourra prendre des dimensions plus considérables.

J'ai indiqué plus haut que mes recherches sur les solutions gazeuses sursaturées avaient eu pour origine celles que j'avais entreprises sur les solutions salines sursaturées. Or le résultat de mes expériences était que le seul contact qui puisse déterminer la cristallisation de ces solutions est celui d'une parcelle identique à la substance que l'on fait cristalliser, ou tout au moins rigoureusement isomorphe avec elle. Je me suis trouvé naturellement conduit à rechercher si la présence d'une bulle gazeuse identique au gaz dissous était nécessaire pour le dégager de sa solution sursaturée. Les expériences précédentes ne résolvaient pas la question, car l'action de l'air sur l'eau de Seltz, par exemple, pouvait être attribuée à la petite quantité d'acide carbonique qui s'y trouve normalement. Pour reconnaître si le contact d'une parcelle gazeuse de même nature était nécessaire au dégagement, il fallait essayer sur une solution gazeuse sursaturée un gaz qui ne contient pas la moindre trace du gaz dissous. Pour me mettre à l'abri des difficultés que présente la préparation des gaz absolument purs, j'ai fait agir l'air atmosphérique sur une solution sursaturée d'un gaz qui ne peut exister dans l'atmosphère, le bioxyde d'azote, qui s'y transforme en acide hypoazotique. L'expérience prouve qu'il y a, dans ce cas, dégagement du bioxyde d'azote dissous comme pour l'eau de Seltz.

Du reste, j'ai reconnu qu'en introduisant dans de l'eau de Seltz de petites cloches contenant des gaz tels que l'hydrogène, l'hydrogène sulfuré, etc., qui n'ont d'action ni sur l'eau ni sur l'acide carbonique, on provoque un dégagement du gaz dissous, mais ces divers gaz n'agissent pas avec la même activité. Non-seulement l'atmosphère gazeuse de même nature n'est pas nécessaire, mais elle a, au contraire, moins d'efficacité que les autres; c'est une particularité dont on trouvera plus loin l'interprétation. Il résulte donc de ces expériences qu'un gaz quelconque détermine un dégagement gazeux dans les solutions sursaturées. J'ajouterai de plus qu'un courant du gaz dissous fait cesser assez rapidement la sursaturation: ainsi, en faisant passer un courant d'acide carbonique dans l'eau de Seltz, ou en agitant ce liquide dans un flacon plein d'acide carbonique, on enlève à la solution la propriété de dégager du gaz lorsqu'on y introduit même des corps poreux.

VIII. — *Mécanisme du phénomène.*

Les expériences qui précèdent établissent donc que les corps solides amenés au sein des solutions gazeuses sursaturées n'agissent pas sur elles en tant que corps solides, mais par la couche gazeuse de nature quelconque dont ils sont environnés, laquelle est suffisante pour provoquer un dégagement gazeux. On doit, du reste, considérer un corps poli, quel que soit le degré de poli qu'il ait reçu, comme couvert d'aspérités formant à sa surface une sorte de réseau de conduits capillaires dans lesquels les gaz environnants s'introduisent et se condensent en quantités quelquefois considérables. Quant au mécanisme du phénomène, je crois qu'on peut s'en rendre compte de la manière suivante: soit une bulle d'oxygène amenée à l'aide d'une petite cloche à l'intérieur d'une solution sursaturée d'acide carbonique; la couche liquide sursaturée en contact avec l'atmosphère d'oxygène se trouve dans les mêmes conditions qu'un liquide en présence d'un espace vide ou rempli d'une vapeur d'espèce différente; il y a donc dégagement dans l'oxygène de l'acide carbonique contenu dans la couche très-mince superficielle, jusqu'à ce que dans l'atmosphère d'oxygène ce gaz ait pris la tension qui correspond à son coefficient de solubilité dans l'eau. D'un autre côté, à mesure que la couche superficielle s'appauvrit, la couche

suiivante lui cède par diffusion une partie du gaz qu'elle contient et en reçoit en même temps de la couche ultérieure, de sorte que, de proche en proche, il arrive du gaz vers cette couche superficielle tant que dure la sursaturation. Le dégagement se produisant ainsi sur cette sorte de surface libre en présence de l'oxygène et sous une pression extérieure supposée constante, la bulle d'acide carbonique grossira en restant adhérente aux bords de la cloche où elle a pris naissance, jusqu'à ce que la poussée du liquide, qui augmente sans cesse, triomphe de l'adhérence capillaire et entraîne verticalement la bulle vers la surface libre du liquide. En s'élevant, la bulle grossit à la fois par son passage à travers de nouvelles couches sursaturées et par suite de la diminution de la pression.

Du reste, au commencement, l'atmosphère gazeuse étant d'une autre nature que le gaz dissous se comporte par rapport à lui comme le vide, et le dégagement d'acide carbonique doit être alors très-rapide; mais ce gaz se mélange à l'oxygène et aussitôt le dégagement se ralentit, d'autant plus que la proportion d'acide carbonique devient plus grande; cependant il continue tant que la couche superficielle contient plus d'acide carbonique qu'elle n'en dissoudrait sous la pression qu'exerce ce gaz dans le mélange gazeux.

Si, au lieu d'amener de l'oxygène dans l'eau de Seltz, on introduit une atmosphère d'acide carbonique, il y a encore dégagement gazeux; mais il doit être bien plus lent au commencement que dans le cas d'un gaz différent, car la production du gaz par la couche superficielle n'est que l'émission d'un gaz dans une atmosphère de même nature dont la tension est inférieure à celle qu'il faudrait produire pour faire pénétrer dans le liquide la quantité de gaz qui y est dissoute.

L'expérience justifie pleinement cette manière de voir; en effet, dans une même solution sursaturée d'eau de Seltz, deux petites cloches aussi identiques que possible, l'une à hydrogène, l'autre à acide carbonique, descendant au même niveau, laissèrent dégager des bulles gazeuses successives après les durées suivantes :

Cloche à hydrogène.	Cloche à acide carbonique.
5. ^m 44 ^s	7. ^m 56 ^s
5.55	8.05
7.56	10.30
8.45	12.50
9.10	13.00
10.26	14.06
11.47	16.40

Cette explication très-simple du phénomène suppose : 1° qu'il n'y a dégagement de gaz qu'aux surfaces libres, c'est-à-dire au contact d'une atmosphère gazeuse ; 2° qu'à mesure qu'il y a déperdition du gaz à la surface libre du liquide, les autres couches liquides cèdent par diffusion et de proche en proche une partie du gaz qu'elles contiennent à la couche superficielle, jusqu'à ce que celle-ci ne contienne plus que la quantité de gaz nécessaire à la saturation dans les conditions de l'expérience.

De ces deux conditions, la première se trouve réalisée dans toutes les expériences indiquées ci-dessus. On pourrait croire cependant qu'il se produit souvent des bulles gazeuses au sein même du liquide ; mais un examen attentif de l'endroit où elles prennent naissance ne tarde pas à y faire reconnaître la présence de parcelles solides non privées de l'atmosphère gazeuse dont j'ai parlé plus haut.

Du reste, j'ai réussi à réaliser le dégagement de gaz seulement à la surface libre, dans les conditions les plus démonstratives, en prenant les dispositions suivantes. J'ai nettoyé avec le plus grand soin un tube de verre qui avait été lavé successivement à la potasse, à l'eau distillée et à l'alcool bouillant avant d'être fermé à la lampe à l'une de ses extrémités ; j'y ai introduit une solution saturée d'acide carbonique, sous la pression d'environ 3 atmosphères, et je l'ai mise en communication avec le récipient, entièrement vide d'air, d'une pompe à mercure. Je n'ai observé ni sur les parois, ni à l'intérieur du liquide, la production d'une seule bulle de gaz ; j'ai continué à faire le vide et le gaz ne s'est pas dégagé davantage à l'intérieur du liquide : il n'y avait déperdition que par la surface. Au contraire, en recommençant l'expérience, après avoir introduit dans le liquide un fil de platine non désaéré, il y

avait, au moment où je raréfiais l'air, dégagement si abondant de bulles gazeuses sur le fil que le liquide paraissait être en pleine ébullition. Cette expérience démontre bien que, même dans un milieu tout à fait vide d'air et sous la seule pression de la vapeur d'eau, le gaz d'une solution qui a été sursaturée sous une pression d'environ 3 atmosphères ne se dégage pas au sein du liquide lorsqu'on n'introduit pas au préalable dans son intérieur une couche gazeuse quelconque.

Quant à la seconde condition, voici quelques expériences directes qui établissent qu'elle se trouve toujours réalisée : on prend un vase cylindrique de 20 à 30 centimètres de hauteur, on le prépare de manière que ses parois ne provoquent pas le dégagement du gaz, on le remplit presque entièrement d'eau de Seltz et on le maintient dans une salle dont la température reste sensiblement constante, pour éviter le mélange des couches liquides. On introduit alors une petite cloche dans la région supérieure du liquide ; il se produit un dégagement de bulles de gaz qui continue pendant un certain nombre d'heures, variable avec la concentration de l'eau de Seltz. Lorsque le gaz emprisonné sous la cloche n'augmente plus de volume, on enfonce le tube davantage, et après quelques minutes, bien que la pression supportée par le gaz soit plus forte, on constate un nouvel accroissement de volume qui prouve que les régions inférieures sont encore sursaturées quand les régions supérieures ont cessé de l'être ; lorsqu'au bout d'un certain temps le dégagement cesse à ce niveau on le reproduit en enfonçant encore la cloche de gaz. On peut donner à cette expérience une forme un peu différente ; on introduit dans le vase cylindrique, plein d'eau de Seltz, trois petites cloches à air aussi identiques que possible, mais dont les orifices affleurent à des niveaux différents, et l'on constate que, lorsque le dégagement gazeux a cessé dans la cloche supérieure, il persiste encore pendant un certain temps dans les deux autres, puis qu'il cesse dans la cloche moyenne pendant qu'on peut l'observer encore longtemps dans la cloche inférieure.

On peut du reste se faire une idée de la distribution du gaz dans les couches successives en opérant comme il suit : on prend un tube de 15 millimètres de diamètre et de 40 à 50 centimètres de longueur ; on le prépare comme il a été dit plus haut et on le remplit d'eau de Seltz, en laissant son orifice librement ouvert dans l'atmosphère. On enfonce

alors rapidement dans le tube un fil de platine : il se couvre immédiatement de bulles gazeuses de grosseur uniforme ; mais, si l'on abandonne le tube à une température sensiblement constante pendant plusieurs heures et qu'on immerge de nouveau le fil, on constate que les bulles qui se forment dans les couches voisines de la surface libre sont beaucoup plus petites que les autres. Si l'on répète l'expérience chaque jour, on reconnaît que la région où les bulles sont le plus petites s'étend graduellement vers le bas, et l'on arrive enfin à trouver que le fil ne se couvre plus de bulles gazeuses que dans la région inférieure et sur une longueur qui diminue graduellement.

Il résulte de là que les couches gazeuses sursaturées les plus riches cèdent de proche en proche une partie du gaz dissous aux couches superficielles ; mais cet échange est extrêmement lent, et dans un tube de 40 centimètres de long et de 15 millimètres de diamètre j'ai pu suivre les particularités du phénomène avec la même solution sursaturée pendant plus de six mois. Ainsi se trouve confirmée dans ses divers détails l'explication proposée ci-dessus.

IX. — *Vérification a posteriori de l'explication précédente.*

Les expériences qui précèdent nous ont conduit à attribuer le dégagement des gaz des solutions sursaturées à l'existence d'une atmosphère gazeuse agissant comme nous venons de le dire. Nous allons passer en revue quelques conséquences de ce résultat, dont nous donnerons ainsi une vérification expérimentale.

Si le dégagement gazeux produit par les corps solides est déterminé par le réseau de conduits capillaires qui s'ouvrent à la surface des corps, il devra être d'autant plus abondant que ces conduits seront plus nombreux. C'est ce que l'on observe en effet : ainsi, dans une solution gazeuse sursaturée, les corps poreux, comme le noir ou la mousse de platine, produisent une vive effervescence qui persiste très-longtemps.

Au contraire, si ces canaux se réduisent à des sillons largement ouverts, où l'arrivée du liquide emprisonne de l'air, le dégagement de chaque bulle gazeuse formée dans cette atmosphère l'entraînera en partie, et lorsqu'un certain nombre de bulles se seront dégagées, il ne

restera plus de gaz pour amorcer le phénomène : c'est encore ce que l'on constate à la surface des corps non poreux.

L'effet d'un contact prolongé avec les liquides s'explique très-bien par la dissolution lente des gaz condensés à la surface des corps immergés. Quant à l'action de la chaleur, on s'en rend compte en considérant que les gaz sont chassés en grande partie par la dilatation. De plus, lorsque le corps est chauffé au rouge avec le contact de l'air, les matières organiques pulvérulentes ou grasses déposées à sa surface, et qui y forment de nombreux sillons pouvant emprisonner de l'air, se trouvent détruites, et la surface du corps est débarrassée de la couche gazeuse qui était retenue dans les anfractuosités de la surface.

Cette action d'une atmosphère gazeuse sur les gaz retenus en solutions sursaturées par les liquides rend compte d'un certain nombre de phénomènes : elle explique comment une solution sursaturée gazeuse exposée à l'air s'appauvrit peu à peu par la surface; comment un courant d'air ou d'un gaz quelconque enlève rapidement d'une solution tout l'excédant de gaz dissous, si le courant gazeux est de même nature, et la totalité de ce gaz si le courant est de nature différente. Elle rend compte aussi de l'effervescence très-vive que l'on produit en agitant avec de l'air une solution gazeuse sursaturée. Dans ce cas, en effet, on introduit, par l'agitation, un grand nombre de bulles gazeuses qui forment chacune une atmosphère dans laquelle le gaz dissous se dégage; ces bulles, très-petites d'abord, grossissent très-rapidement, forment avec des liquides convenables une mousse si abondante, qu'après un très-petit nombre de secousses l'excédant de gaz persistant en dissolution a totalement disparu. Enfin elle donne la raison de l'effervescence qu'on détermine lorsque l'on comprime brusquement de l'air à la surface d'un liquide mousseux; chaque bulle d'air qui pénètre dans le liquide sert d'amorce au dégagement gazeux.

DEUXIÈME PARTIE.

DÉCOMPOSITION DE CERTAINS CORPS AU CONTACT D'UNE ATMOSPHERE GAZEUSE.

Il résulte des faits rapportés dans la première Partie que l'introduction d'une atmosphère quelconque au sein d'une solution gazeuse sursaturée détermine le dégagement d'une portion du gaz dissous égale à l'excès de la quantité qui s'y trouve contenue sur celle qu'on y pourrait dissoudre de l'extérieur dans les conditions de l'expérience, et cela quelle que soit l'origine de la solution sursaturée, qu'elle provienne d'une diminution de pression, d'une élévation de température ou de la formation au sein du liquide d'un poids de gaz supérieur à celui qu'il pourrait normalement en dissoudre.

La facilité avec laquelle on peut ainsi dégager le gaz dissous dans les liquides au moyen d'une atmosphère gazeuse qu'on y introduit m'a engagé à rechercher si je ne pourrais pas par ce moyen déterminer la séparation de certains composés liquides en leurs éléments gazeux. L'expérience a justifié cette prévision et je vais indiquer les résultats que j'ai obtenus : 1° avec les substances dont les éléments séparés peuvent se recombinaer à la température de l'expérience; 2° avec celles dont les éléments séparés ne peuvent pas, dans les mêmes conditions, régénérer le composé primitif.

I. — *Cas des composés susceptibles de dissociation.*

Pour augmenter la quantité de gaz séparé, il convient de renouveler fréquemment l'atmosphère gazeuse introduite au sein du liquide : à cet effet on le fait traverser par un courant de gaz. Si l'on emploie, par exemple, des solutions de sulfhydrate de sulfure de potassium bien cristallisé, récemment préparé et débarrassé par un courant d'air de l'hydrogène sulfuré interposé mécaniquement, on reconnaît qu'un courant de gaz inerte d'azote ou d'hydrogène, lavé au préalable dans une

lessive alcaline, entraîne immédiatement de l'hydrogène sulfuré à la température ordinaire.

Pour éviter toute objection, voici la disposition qu'il convient de donner à l'expérience : l'air appelé par un aspirateur traverse un long tube contenant des fragments de potasse caustique qui absorbent l'acide carbonique; il passe alors à travers la solution, préparée au moment même, de sulfhydrate de sulfure de potassium, et contenue dans une éprouvette à pied, puis passe à travers deux longs tubes en U dont le rôle est d'arrêter les gouttelettes de la solution qui auraient pu être entraînées mécaniquement; enfin il arrive dans un tube coudé et incliné contenant seulement quelques gouttes d'une solution de sous-acétate de plomb que chaque bulle d'air entraîne dans la partie ascendante du tube, d'où elles redescendent pour être soulevées par une nouvelle bulle : de cette manière on force la bulle à rester le plus longtemps possible en contact avec le liquide et, comme il y a peu de liquide, on reconnaît plus vite la présence de l'hydrogène sulfuré.

De même, si l'on opère sur des solutions d'autres sels bien cristallisés, tels que les bisulfites ou les biacétates alcalins, on trouve qu'il se dégage de l'acide sulfureux ou de l'acide acétique. La décomposition va plus vite avec les bicarbonates : un courant d'hydrogène ou d'air privé d'acide par le passage dans un tube à ponce potassée de plus de 1 mètre de longueur, traversant une solution de bicarbonate de chaux ou de baryte, enlève de l'acide en même temps qu'il se dépose des carbonates insolubles. Cette expérience n'est en réalité que la reproduction rapide du phénomène de décomposition que présente lentement la solution de ces bicarbonates exposés à l'air et qui donne lieu aux dépôts calcaires dans les sources incrustantes.

Mais l'expérience réalisée avec le bicarbonate de potasse donne un résultat beaucoup plus inattendu : en effet ce corps est très-bien cristallisé et il ne paraît pas subir la moindre altération spontanée à la température ordinaire; cependant, si l'on fait traverser une solution de ce sel par un courant d'air que l'on a privé d'acide en le faisant passer dans de longs tubes à potasse, on enlève, même à la température de 10 degrés, des quantités d'acide carbonique graduellement croissantes. Du reste, la quantité d'acide enlevée en un temps donné par le courant d'air augmente assez rapidement avec la température.

Ces phénomènes de décomposition ne s'observent pas seulement avec les corps dont un des éléments est gazeux à la température ordinaire, comme l'acide carbonique, l'hydrogène sulfuré et l'acide sulfureux, on peut les manifester avec un grand nombre de composés, pourvu qu'on opère à une température convenable. C'est ainsi que les azotates abandonnent de l'acide azotique à des températures de beaucoup inférieures à celles que l'on regarde comme températures de décomposition de ces corps. L'azotate de magnésie, par exemple, chauffé à 150 degrés dans un courant d'air privé d'acide, perd peu à peu de l'acide azotique et présente alors une réaction alcaline.

L'azotate d'ammoniaque présente des particularités plus curieuses encore : purifié par plusieurs cristallisations, ce sel neutre, chauffé au bain-marie au-dessous de 150 degrés dans une cornue, abandonné à un courant d'air privé d'acide carbonique une certaine quantité d'ammoniaque en même temps que le liquide restant devient très-manifestement acide.

Des particularités du même genre s'observent encore lorsqu'on fait passer un courant d'air sec ou d'un gaz inerte à travers les acides hydratés, tels que l'acide azotique, l'acide chlorhydrique, etc., maintenus à des températures constantes ; et, d'une manière générale, on peut dire que les composés salins dissous semblent céder à un courant gazeux une quantité déterminée de celui de leurs éléments qui est volatil à la température de l'expérience.

Dans ces circonstances, quel est le rôle du courant gazeux ? Chimiquement, il n'a d'action sur aucun des éléments du liquide qu'il traverse et il en sort sans avoir subi d'altération. Quant aux substances qui cèdent au courant de gaz un de leurs éléments, elles sont capables de le reprendre à la même température ; elles présentent donc le phénomène de la dissociation dont les caractères ont été signalés, pour la première fois, par M. H. Sainte-Claire Deville. D'après cela, si l'on admet que les divers composés dont nous avons parlé ont, à la température ordinaire et à l'état de dissolution, une tension de dissociation déterminée, quoique très-faible, ils émettront par leur surface, dans une atmosphère limitée, une petite quantité de gaz, constante dans les mêmes conditions de température et de milieu ; mais, si l'on renouvelle la couche gazeuse en contact avec le liquide, ou si, par un courant gazeux

intérieur, on augmente la surface libre du liquide, on provoquera le dégagement de quantités incessamment renouvelées de l'élément volatil. C'est ainsi, par exemple, que, le bicarbonate de potasse émettant à l'état de dissolution une quantité très-faible d'acide carbonique, l'espace en contact avec le liquide se trouve bientôt saturé, et la décomposition s'arrête; mais, si l'on enlève l'acide carbonique dégagé et qu'on renouvelle l'atmosphère, il s'en produit une nouvelle quantité qui sature l'espace en présence, de sorte que le passage du courant de gaz inerte entraîne bientôt une quantité d'acide carbonique notable. Vient-on à élever la température, la tension de dissociation augmente, et la quantité d'acide carbonique fournie pendant le même temps au courant de gaz inerte est plus considérable.

Cette manière de voir a été confirmée, à l'époque où je l'ai formulée pour la première fois, par une expérience remarquable de M. Debray, qui a montré que dans le vide le carbonate de potasse sec émet à la température ordinaire des quantités appréciables d'acide carbonique (¹).

On voit, du reste, l'identité que présentent le dégagement d'un gaz d'une solution sursaturée dans une atmosphère gazeuse et la décomposition des composés dont je viens de parler, qui émettent dans les mêmes conditions un de leurs éléments gazeux.

II. — *Cas des composés dont les éléments ne se recombinent pas directement. Explication de certains phénomènes dits catalytiques.*

Dès l'origine de mes recherches sur les solutions sursaturées, je fus frappé de l'analogie que présentait l'effervescence de ces solutions au contact des corps solides quelconques avec la décomposition de quelques composés très-instables, tels que l'eau oxygénée déterminée par certains corps jouissant de propriétés dites *catalytiques*. Après de nombreuses expériences comparatives faites sur l'eau oxygénée et sur d'autres composés instables, je reconnus que les substances dont le contact provoque leur décomposition doivent cette propriété à l'atmosphère gazeuse qu'ils introduisent au sein du liquide et que leur mode d'action sur ces corps est le même que sur les solutions gazeuses sur-

(¹) *Comptes rendus*, t. LXIV, p. 606.

saturées. Je vais indiquer sommairement quelques-unes de ces expériences.

Je me suis servi particulièrement de solutions d'eau oxygénée, très-légèrement acides, dont la décomposition spontanée est très-lente à la température ordinaire; elles peuvent se conserver plusieurs mois dans des tubes de verre sans perdre la totalité de leur oxygène et sans qu'une seule bulle de ce gaz se dégage sur les parois des tubes, si l'on a eu soin d'en préparer la surface de manière à la débarrasser de la couche d'air adhérente; seulement elles émettent par leur surface une certaine quantité de gaz, et sous ce rapport elles se comportent comme les solutions gazeuses sursaturées.

Si l'on introduit dans l'eau oxygénée une lame de platine, sa surface se couvre de bulles de gaz absolument comme si elle était baignée d'eau de Seltz; mais vient-on à la faire séjourner pendant quelques minutes dans l'eau bouillante ou à la chauffer au rouge, puis à l'immerger immédiatement dans l'eau, cette même lame refroidie devient absolument sans effet sur l'eau oxygénée comme sur l'eau de Seltz. C'est, du reste, un fait bien connu que l'eau oxygénée peut rester au contact du platine laminé sans éprouver de décomposition manifeste; ainsi, on opère dans une capsule de platine lorsqu'on veut préparer de l'eau oxygénée par l'action du bioxyde de baryum sur l'acide fluorhydrique.

Les fils de platine se comportent de la même manière, et l'on peut, en chauffant le même fil en des points convenablement espacés, obtenir des régions alternativement inactives et actives qui se manifesteront par l'immersion dans le liquide.

La limaille de platine est plus active, mais on peut la priver de ses propriétés par les mêmes moyens.

Si l'on opère avec de l'éponge de platine qui est creusée d'un grand nombre de canaux capillaires où les gaz se condensent facilement, on observe qu'elle produit une vive effervescence dans l'eau de Seltz comme dans l'eau oxygénée. Ici encore on peut enlever au platine son activité, mais plus difficilement que dans les cas précédents, et cela se comprend aisément, puisqu'il faut expulser le gaz des canaux très-étroits qui le contiennent. A cet effet, on chauffe à blanc l'éponge de platine retenue à l'extrémité d'un fil de même métal et on l'immerge brusque-

ment dans de l'eau maintenue en ébullition ; on laisse refroidir, puis on fait bouillir de nouveau, et ainsi de suite un certain nombre de fois. Dans ces opérations alternatives, les gaz sont entraînés par la vapeur et, pendant le refroidissement, l'eau pénètre dans les conduits capillaires où elle dissout peu à peu tout le gaz restant. On finit, avec un peu de persévérance, par obtenir des fragments d'éponge de platine qui sont à la fois sans action sur l'eau de Seltz et sur l'eau oxygénée. Du reste, on peut reconnaître qu'à mesure que l'opération est plus avancée, le nombre des points du fragment où les gaz se dégagent devient de moins en moins élevé. Dans ces manipulations, la substance n'a subi aucune modification, car, si on la retire pour l'exposer pendant quelque temps dans une atmosphère sèche, même à l'abri des poussières atmosphériques, elle redevient active.

Les autres corps qui décomposent très-énergiquement l'eau oxygénée dans les conditions ordinaires perdent leurs propriétés lorsqu'on leur enlève la couche gazeuse condensée à leur surface.

Ainsi l'or obtenu par précipitation du chlorure dans une solution bouillante de sulfate de fer, l'argent précipité du nitrate par le zinc deviennent inactifs lorsqu'on les a maintenus quelque temps dans l'eau bouillante.

Il en est de même de la fibrine conservée depuis longtemps dans l'alcool ou traitée pendant quelque temps par l'eau bouillante.

Je viens de dire que les effets de l'éponge de platine sur l'eau oxygénée étaient de tous points les mêmes que sur l'eau de Seltz ; il en est ainsi, en effet, dans les premiers instants du contact, mais bientôt se manifeste une différence : tandis que dans l'eau de Seltz l'activité de l'effervescence diminue avec le temps, elle augmente, au contraire, dans l'eau oxygénée. Ce phénomène s'explique aisément : dans l'eau de Seltz la quantité de gaz contenue dans les couches liquides en contact avec l'éponge va en diminuant ; de plus, s'il se produit dans ces couches une variation de température, c'est une diminution toujours très-faible, tenant à ce que l'acide carbonique dissous prend de la chaleur pour se dégager à l'état de gaz. Au contraire, l'eau oxygénée, qui appartient à la catégorie des corps que M. H. Sainte-Claire Deville a appelés *explosifs*, se décompose avec un dégagement de chaleur qui favorise la décomposition des couches liquides qui environnent la

mousse de platine, de sorte que le phénomène commencé sous l'influence de l'atmosphère gazeuse introduite se continue surtout par l'action de la chaleur dégagée et avec d'autant plus d'intensité que la décomposition est plus rapide, de telle sorte que, si le liquide, dont la chaleur spécifique est considérable, n'enlevait pas la plus grande partie de la chaleur dégagée, il y aurait explosion. C'est ce que l'on observe quand on verse de l'eau oxygénée sur du noir de platine, qui condense une grande quantité de gaz, est pulvérulent et par suite mauvais conducteur de la chaleur, ou encore sur l'oxyde d'argent, qui jouit de propriétés analogues. Le noir de platine est porté à l'incandescence avec un violent dégagement de gaz, si l'eau oxygénée est concentrée, et l'oxyde d'argent, qui déjà se décompose à 100 degrés d'une manière sensible, est chauffé assez fortement pour perdre la totalité de l'oxygène qu'il contient. Du reste, la réduction de cet oxyde et des oxydes de platine, d'or et de mercure avait été déjà regardée par Thenard comme une conséquence du dégagement de chaleur. Il n'y a, comme on le voit, rien d'extraordinaire dans ces phénomènes.

Toutes les particularités que présente la décomposition de l'eau oxygénée, et qui ont été étudiées avec tant de soin par Thenard, s'expliquent de la même manière. C'est ainsi qu'on se rend compte des divers degrés d'activité de l'argent, suivant qu'on l'emploie sous diverses formes; en lingot il se couvre à peine de bulles, il est plus actif à l'état de limaille, et beaucoup plus lorsqu'il a été précipité par le cuivre et séché. Sous ces divers états, ce métal condense en effet, inégalement, les gaz de l'atmosphère, mais il devient complètement inactif lorsqu'on l'en a privé.

Les substances qui agissent le plus énergiquement sont celles dont les pores condensent le plus facilement les gaz : tels sont le charbon, qui dégage de l'oxygène sans former d'acide carbonique, et les métaux poreux, tels que l'or, le platine, le palladium, le rhodium, l'iridium et l'osmium.

On s'explique aussi facilement l'action singulière de la fibrine du sang. Thenard a constaté que la fibrine fraîche détermine une décomposition très-vive de l'eau oxygénée sans éprouver d'altération dans sa constitution chimique; or on sait que cette substance s'obtient en battant le sang frais au contact de l'air avec une verge d'osier, les fila-

ments de fibrine s'attachant sur les baguettes. Leur action sur l'eau oxygénée tient non pas à leur nature, mais à l'atmosphère gazeuse adhérente à leur surface. Nous avons vu, en effet, que si l'on enlève les gaz condensés à la surface de cette substance, soit par l'action de l'eau bouillante, soit encore, sans variation de température, par un séjour prolongé dans l'alcool, elle devient absolument inactive.

Une autre action très-intense est celle du bioxyde de manganèse qui a son maximum d'effet à l'état pulvérulent. La persistance de cette action, lorsqu'on essaye de priver cette substance des gaz condensés, paraît tenir à ce que, dans les solutions d'eau oxygénée rendues légèrement acides par l'acide sulfurique, il peut se produire une petite quantité d'oxygène qui suffit à amorcer la décomposition et dans les solutions qui contiennent de l'acide chlorhydrique une petite quantité de chlore qui agirait de la même manière.

Il n'y a donc pas lieu d'attribuer aux substances qui, après avoir séjourné à l'air, décomposent l'eau oxygénée, les propriétés spéciales que l'on a appelées *catalytiques*, puisque ces propriétés dépendent essentiellement des gaz qu'elles ont condensés, et qu'il est possible, sans changer leur nature chimique ni leur état physique, ni même leur forme, de leur enlever ces propriétés décomposantes.

On observe des phénomènes analogues aux précédents avec certains liquides instables, susceptibles d'abandonner un élément gazeux lorsqu'on les soumet à l'action des corps poreux, à des températures inférieures à celles où elles produisent un dégagement gazeux ostensible. Je vais indiquer quelques exemples d'actions de ce genre.

Je commencerai par rappeler l'observation due à Schœnbein et que j'ai mentionnée plus haut (p. 313). Si l'on superpose de l'eau à de l'acide hypoazotique liquide, et qu'on introduise un fil de platine dans le liquide inférieur, il se produit un dégagement de bioxyde d'azote. Pour démontrer que cet effet n'est pas dû à la gaine d'eau amenée dans l'acide hypoazotique par le fil de platine, Schœnbein faisait un mélange d'acide hypoazotique avec un volume d'eau de cinq à dix fois plus grand, et lorsque la vive effervescence produite par le dégagement de bioxyde d'azote de ce mélange avait cessé, et qu'il ne se dégagait plus que de très-petites bulles de gaz, Schœnbein introduisait un fil de platine qui se couvrait de bulles de gaz; il n'avait pas hésité à attribuer,

comme nous l'avons rappelé plus haut, cet effet à la couche d'air amenée par le fil de platine.

Ce phénomène rentre dans la catégorie de ceux que présente l'eau oxygénée : on peut utiliser cette action de l'eau sur l'acide hypoazotique pour réaliser avec beaucoup de facilité des expériences analogues à celles que j'ai rapportées sur cette substance. Voici les conditions dans lesquelles il convient de se placer pour les réussir à coup sûr : on commence par nettoyer un tube de verre de diamètre quelconque, en le passant à la potasse, puis à l'eau distillée, puis à l'acide sulfurique, et enfin à l'eau distillée. On y laisse une couche d'eau de 8 à 10 centimètres de hauteur, on la fait bouillir pour enlever l'air qui pourrait encore adhérer aux parois du tube, puis on refroidit le tube vers la température de la glace fondante. On verse alors dans le tube de l'acide hypoazotique liquide, préalablement refroidi, qui traverse l'eau et se rassemble au fond du tube sous forme d'un liquide bleu ; on introduit ainsi une couche de 2 à 3 centimètres de hauteur sans observer de dégagement gazeux. On retire alors le tube du bain réfrigérant et on le laisse reprendre peu à peu la température ordinaire, soit, par exemple, 15 à 20 degrés : il ne se dégage pas une seule bulle de gaz. Vient-on à introduire un fil de platine désaéré dans le liquide bleu inférieur, que l'on regarde comme étant de l'acide azoteux, il ne produit aucun effet, malgré l'eau acidulée qu'il amène dans le liquide bleu. Au contraire, si le fil de platine n'a pas été débarrassé de la gaine d'air adhérente, il provoque un vif dégagement de bioxyde d'azote qui cesse dès qu'on retire le fil pour recommencer par une nouvelle immersion.

La nature de la substance introduite est tout à fait sans influence sur le phénomène, qui ne dépend que de la présence d'une atmosphère gazeuse. On réalise, en effet, tout aussi facilement la même expérience en introduisant dans le liquide inférieur une bulle d'air à l'extrémité d'un tube capillaire de verre préalablement chauffé et inactif. L'arrivée de la bulle d'air provoque un vif dégagement, qui cesse brusquement dès qu'on retire le tube.

L'intensité du dégagement augmente avec la température à laquelle on soumet le liquide. Elle devient très-grande, toutes choses égales d'ailleurs, lorsqu'on substitue à un fil de platine un corps amenant de l'air en un grand nombre de points, par exemple un morceau d'éponge

de platine; dans ce cas, le dégagement ressemble à une véritable explosion; il cesse, du reste, instantanément dès que l'on retire le corps qui le provoque.

Il y a donc décomposition de l'acide azoteux à une température et dans des conditions où il ne se produirait pas une bulle de bioxyde d'azote si l'on n'introduisait dans ce liquide une atmosphère gazeuse.

Voici une autre expérience que j'ai réalisée avec le même liquide dans un tube de verre nettoyé avec le plus grand soin. J'ajuste ce tube par un tube de caoutchouc avec une pompe à mercure, après avoir disposé dans l'axe du tube un fil métallique retenant un morceau d'éponge de platine à une petite distance de la surface du liquide. On fait le vide dans le tube et il ne se dégage pas sur les parois ni à l'intérieur du liquide une seule bulle de gaz : la surface du liquide émet seule une certaine quantité de gaz par une sorte d'évaporation. Vient-on à enfoncer la mousse de platine dans le liquide, il se produit instantanément un dégagement extrêmement abondant de bioxyde d'azote. Cette expérience, semblable à celle que j'ai indiquée page 329, sur l'eau de Seltz, met bien, comme la précédente, en relief l'analogie que présentent les phénomènes de décomposition avec le dégagement des gaz de leurs solutions sursaturées.

L'eau oxygénée et l'acide azoteux ne sont pas les seuls corps dont la décomposition puisse être provoquée par l'introduction d'une atmosphère gazeuse au sein d'un liquide. Un certain nombre de substances susceptibles d'abandonner un de leurs éléments à l'état de gaz se comportent de la même manière. Telle est, par exemple, la solution d'azotite d'ammoniaque qui donne de l'azote; tel est aussi le mélange d'azotite de potasse et de chlorhydrate d'ammoniaque, qui sert à la préparation de l'azote, lorsqu'on maintient ces liquides à des températures inférieures à celles où les bulles d'azote commencent à y apparaître. Ainsi, à la température ordinaire, le mélange de solutions concentrées de chlorhydrate d'ammoniaque et d'azotite de potasse, introduit dans un tube préparé, ne dégage pas une seule bulle d'azote, tandis que l'introduction d'un fil de platine y produit des bulles de ce gaz, et que la mousse de platine ou le bioxyde de manganèse y détermine une vive effervescence.

TROISIÈME PARTIE.

RÉFUTATION EXPÉRIMENTALE DES OBJECTIONS FAITES AUX EXPÉRIENCES PRÉCÉDENTES.

Les expériences que je viens d'exposer ont été résumées dans deux Notes présentées à l'Académie des Sciences, le 19 novembre 1866 et le 18 mai 1867; elles attirèrent particulièrement l'attention de quelques savants, notamment de M. Tomlinson, membre de la Société royale de Londres, qui annonça qu'elles étaient inexactes, et de M. Schröder, de Mannheim, qui publia, en mai 1869⁽¹⁾, un Mémoire dans lequel, après avoir vérifié scrupuleusement l'exactitude de tous les résultats que j'avais fait connaître en 1866, il déclara qu'ils n'étaient pas nouveaux. Je discuterai plus loin en détail les expériences de M. Tomlinson; quant aux assertions de M. Schröder, j'ai donné dans l'historique qui précède ce Mémoire les éléments suffisants pour les apprécier: aussi ne m'y arrêterai-je pas longtemps. Ce savant affirme que Schœnbein avait *démontré incontestablement* que les corps solides doivent la propriété de dégager les gaz de leurs solutions sursaturées à une couche gazeuse condensée à leur surface: je me contenterai de demander à M. Schröder, qui trouve la *démonstration* de Schœnbein si *incontestable*, pourquoi il s'est donné la peine de répéter et de confirmer mes expériences, et aussi comment il accorde cette réclamation en faveur de Schœnbein avec le passage de son Mémoire où il reconnaît que *personne avant moi n'avait parlé de solution gazeuse sursaturée*⁽²⁾.

Du reste, la manière dont M. Schröder rendit compte des travaux antérieurs aux siens ne manqua pas d'exciter des réclamations: M. Tomlinson, en particulier, se plaignit vivement dans une Note insérée au *Philosophical Magazine*⁽³⁾.

(¹) *Untersuchungen über die Bedingungen von welchen die Entwicklung von Gasblasen und Dampfblasen abhängig ist und über die bei ihrer Bildung wirksamen Kräfte*, von Schröder (*Pogg. Ann.*, t. CXXXVII, p. 76; 1869).

(²) *Id.*, p. 79.

(³) *On the formation of bubbles of gaz and of vapour in liquids*, by Ch. Tomlinson (*Phil. Mag.*, 4^e série, t. XXXVIII, p. 204; 1869).

Expériences sur le rôle de l'air sur les solutions gazeuses sursaturées. — Je vais maintenant discuter celles des expériences de M. Tomlinson qui sont en contradiction avec les miennes.

Dans un Mémoire publié par ce savant en 1867 dans le *Philosophical Magazine* ⁽¹⁾ et reproduit en 1871 dans les *Mondes* avec une Introduction historique, se trouve une assertion ⁽²⁾ relative à l'expérience décrite au § VII ci-dessus, dans laquelle j'introduis au sein de la solution sursaturée l'extrémité ouverte d'une cloche pleine d'air pour provoquer dans cette atmosphère un dégagement gazeux.

L'auteur suppose que je n'observe cette production de gaz que pour n'avoir pas suffisamment nettoyé le tube de verre. J'avais eu pourtant le soin d'indiquer ⁽³⁾ qu'avant d'introduire le tube dans le liquide, je l'avais rendu impropre à provoquer par lui-même le dégagement de gaz, et, de fait, les bulles de gaz ne se sont jamais formées sur les parois du tube : elles se produisent au sein de la masse gazeuse et l'on ne s'aperçoit de leur formation que par l'augmentation du volume total. J'ai répété, du reste, plus de vingt fois cette expérience avec des tubes nettoyés, et jamais des bulles gazeuses ne se sont montrées sur les parois, tandis que le volume du gaz introduit dans la solution sursaturée augmentait d'une manière continue.

A l'encontre de cette expérience, M. Tomlinson en a réalisé une autre : elle consiste à emprisonner une certaine quantité d'air dans un cylindre de toile métallique à mailles très-serrées rendu inactif et à l'introduire au milieu de l'eau de Seltz ; on reconnaît, suivant l'auteur, qu'il ne provoque aucun dégagement de gaz. J'ai répété à diverses reprises cette expérience et j'ai toujours obtenu un résultat opposé. Voici comment j'ai procédé pour empêcher le liquide de pénétrer à travers les mailles de la toile métallique : j'ai fermé l'orifice d'une des petites cloches à air, dont j'ai parlé plus haut, avec une toile métallique extrêmement fine ⁽⁴⁾, afin de me placer dans les conditions de l'expérience de M. Tomlinson ; je l'ai passée à la flamme du gaz pour la rendre inac-

⁽¹⁾ *On the so called inactive condition of solids*, by Ch. Tomlinson (*Phil. Mag.*, 4^e série, t. XXXIV, p. 136 et 226 ; 1867). — Les *Mondes*, t. XXVI, p. 105 ; 1871.

⁽²⁾ *Phil. Mag.*, 3^e série, t. XXXIV, p. 142.

⁽³⁾ *Comptes rendus*, t. LXIII, p. 886 ; 1866.

⁽⁴⁾ Elle comprenait 1225 mailles par centimètre carré.

tive; puis, après refroidissement, je l'ai introduite dans de l'eau de Seltz. Au bout de quelque temps, le volume du gaz emprisonné sous la cloche a augmenté, et bientôt il s'est produit au point de moindre résistance de la toile métallique un courant de bulles gazeuses. Si M. Tomlinson n'a rien observé dans des conditions analogues, cela tient vraisemblablement à ce qu'il n'a pas attendu que l'air emprisonné dans la cloche, sous la pression atmosphérique et amené dans l'eau de Seltz à une pression supérieure, eût assez reçu d'acide carbonique pour que sa force élastique, sous le volume initial, fût supérieure à la nouvelle pression supportée. Il n'y a donc pas lieu de s'arrêter davantage à cette partie du travail de M. Tomlinson.

Les matières grasses n'ont par elles-mêmes aucune action sur les solutions sursaturées. — Je vais maintenant aborder un point important, l'examen des expériences par lesquelles il cherche à établir que l'atmosphère gazeuse qui entoure les corps solides n'est pour rien dans la production des bulles de gaz qui se fixent à leur surface, dans les solutions sursaturées. Suivant l'auteur, ce dégagement est dû aux impuretés déposées à la surface des corps qui ont longtemps séjourné à l'air ou que l'on a touchés avec les mains. Dans cette hypothèse, le séjour prolongé des corps dans l'eau ou dans l'alcool enlève ces impuretés, la calcination au contact de l'air les détruit, et c'est ainsi que les corps deviennent inactifs. Pour essayer la valeur de cette explication, considérons la substance que M. Tomlinson regarde comme l'impureté la plus efficace, l'huile d'olive. En frottant une baguette avec une petite quantité d'huile, on lui communique la propriété d'exciter le dégagement du gaz de l'eau de Seltz. Pour reconnaître le mode d'action de cette substance, je prends un tube, ouvert aux deux bouts, auquel j'enlève la propriété de dégager le gaz; je le remplis, par aspiration, d'huile récemment chauffée, puis j'amène par ce tube une goutte d'huile dans de l'eau de Seltz, et elle ne provoque pas le moindre dégagement gazeux. Il n'est donc pas possible d'attribuer à l'huile d'olive une action sur l'eau de Seltz. L'expérience donne le même résultat, quelle que soit la nature de l'huile ou de la matière grasse employée. Elle réussit encore lorsqu'on couvre la baguette de matière grasse d'une manière discontinue. Ce n'est donc point le corps gras qui déter-

mine le dégagement du gaz, comme le prétend M. Tomlinson. Quant au rôle que jouent les corps gras, il est facile de s'en rendre compte : lorsqu'on frotte un corps quelconque entre les doigts légèrement graissés, on produit à sa surface une série d'éminences linéaires séparées par des sillons qui correspondent aux lignes de l'épiderme; les cavités forment un réseau de conduits qui contiennent de l'air, sont difficilement mouillés par l'eau et, par conséquent, constituent au sein du liquide une atmosphère éminemment favorable au dégagement des gaz. Il résulte de là que, si ce réseau existe à la surface d'un corps très-lisse, tel qu'une lame de verre, et qu'on vienne à dissoudre la matière grasse, la surface sous-jacente, mouillée par le liquide et ne retenant plus de gaz, devient aussitôt inactive.

Après avoir attribué aux corps gras une influence spécifique en contradiction avec l'expérience, M. Tomlinson, dans les dernières lignes de son Mémoire, précise un peu plus ses idées qu'il ne l'a fait jusque-là : « Peu importe, dit-il, qu'il y ait de l'air entre les parois et le liquide, l'air n'occasionne pas le dégagement des gaz, mais c'est le défaut d'adhérence. » S'il y a entre un corps solide et un liquide qui ne le mouille pas un certain intervalle, il est bien évident que, sitôt produit, il se trouve occupé par l'air ambiant ou par les gaz dissous qui se dégagent dans cet espace vide avec la vapeur du liquide s'il est volatil; par conséquent, admettre avec M. Tomlinson qu'il faut, pour le dégagement des gaz de leurs solutions sursaturées, qu'il y ait un intervalle entre le liquide et le solide, c'est admettre en même temps que la couche gazeuse est nécessaire, ce que j'ai du reste établi directement. Dès lors, les procédés par lesquels M. Tomlinson établit le contact intime entre le solide et le liquide étant précisément ceux qui enlèvent de la surface de ces corps la couche gazeuse adhérente, il en résulte qu'il n'y a rien à changer à l'interprétation que j'ai donnée du phénomène.

Les aspérités des corps solides et les matières qui les recouvrent n'ont pas d'action particulière sur les solutions sursaturées. — Dans un Mémoire publié en décembre 1872 ⁽¹⁾ M. Henrici est revenu à la manière

⁽¹⁾ *Ueber die Wirkung fester Körper auf übersättigte Lösungen*, von F.-C. Henrici (Pogg. Ann., t. CXLVII, p. 555; décembre 1872).

de voir adoptée avant mes expériences, et il a cherché à établir que le dégagement des gaz sur les corps solides tient à ce que l'attraction du solide pour le liquide est supérieure à celle du solide pour le gaz. On pourrait, *a priori*, faire à cette manière de voir l'objection capitale qu'on a en présence non pas un solide, un liquide et un gaz, mais un solide et un liquide retenant le gaz à l'état de dissolution : je crois qu'il est plus utile d'examiner le Mémoire de M. Henrici au point de vue expérimental. Suivant l'auteur, un fil métallique récemment passé dans la flamme de l'alcool ou du gaz n'a plus d'effet sur la solution sursaturée, parce que sa surface est couverte d'un dépôt de charbon qui absorbe le gaz dissous, lequel ne peut se dégager. Cette interprétation du phénomène soulève plusieurs objections : d'abord un séjour prolongé du fil dans la solution devrait saturer de gaz cette couche de charbon, et, sitôt qu'il y aurait saturation, le gaz pourrait se dégager. Or cela n'arrive pas, quels que soient la durée du séjour et le renouvellement du liquide autour du fil. De plus le charbon qui a séjourné à l'air est précisément un des corps poreux qui agissent le plus efficacement sur les solutions sursaturées, et auquel on ne peut enlever cette propriété que difficilement, à cause de sa porosité et de l'action condensante qu'il exerce sur les gaz. L'interprétation de l'auteur n'est donc pas fondée; elle est, du reste, contredite par le fait établi plus haut (1), qu'un fil de platine, d'argent ou de verre devient aussi bien inactif lorsqu'au lieu de le chauffer au contact direct de la flamme on l'introduit dans un tube de verre parfaitement nettoyé que l'on porte au rouge sombre, auquel cas il ne peut se produire sur les fils de dépôt charbonneux venant de la flamme.

M. Henrici croit pouvoir déduire de ses expériences que la cause déterminante de la production des bulles réside dans les aspérités de la surface du corps solide immergé, et ses expériences consistent à plonger dans de l'eau gazeuse des feuilles rugueuses de végétaux divers dont les aspérités se couvrent de bulles gazeuses. Ici encore le dégagement tient à la couche gazeuse qui adhère à l'épiderme du végétal, et il est facile de s'en assurer ; si l'on prive d'air par l'eau bouillante ou l'alcool les tissus végétaux quelconques, on les rend absolument inac-

(1) Page 320.

tifs, comme je l'ai vu avec des feuilles de marronnier d'Inde, de vigne, de lilas, de lierre, de canna, de capucine et de géranium.

M. Henrici ne donne aucune autre expérience sérieuse à l'appui de l'explication qu'il se propose d'établir. Du reste, son travail contient quelques expériences en contradiction avec celles de M. Tomlinson sur l'action exercée par les matières grasses et sur l'effet d'un nettoyage au papier de verre pour ôter aux corps leur action sur les solutions sursaturées. Dans ses expériences, des gouttes d'huile d'olive, d'huile d'amandes et d'huile de lin n'ont pas produit de dégagement de gaz au contact de l'eau de Seltz, tandis que l'acide stéarique fondu se couvrirait de bulles de gaz. En réalité, nous verrons plus loin que ces substances sont inactives lorsqu'on les a débarrassées du gaz adhérent. Quant à l'effet d'un nettoyage au papier de verre sur les tiges métalliques, l'auteur trouve qu'il ne les empêche pas de se couvrir de bulles gazeuses lorsqu'on les met dans l'eau de Seltz. Cela n'est pas surprenant, puisqu'il ne les prive pas ainsi de la couche d'air condensée à leur surface.

Ce Mémoire de M. Henrici provoqua une réplique de M. Tomlinson (1). Ce savant admettait, comme nous l'avons vu plus haut, que tout corps dont la surface est propre, c'est-à-dire n'est couverte d'aucune matière solide étrangère à sa substance, ne produit aucun dégagement gazeux dans une solution sursaturée; il essaye de préciser davantage les circonstances du dégagement de gaz et déclare que la surface n'est apte à le déterminer qu'autant que la couche de substance étrangère qui la recouvre est discontinue. J'ai démontré plus haut que cette manière de voir est en pleine contradiction avec les faits, et que les corps regardés comme les plus actifs, comme une baguette de verre graissée entre les doigts, etc., deviennent inactifs lorsqu'on leur enlève la couche d'air adhérente. Je vais, du reste, pour éclairer l'opinion, donner un exemple du mode de raisonnement employé par M. Tomlinson à propos du phosphore introduit dans l'eau de Seltz. Suivant lui, les corps purs n'ont pas d'action, et ceux qui agissent doivent cette propriété à leurs impuretés. Or, en essayant de purifier le phosphore par les alcalis, les acides, l'al-

(1) *On the action of solid bodies on gaseous supersaturated solutions*, by Ch. Tomlinson (*Phil. Mag.*, 4^e série, t. XLV, p. 276; avril 1873).

cool, l'éther, l'auteur trouve que le phosphore agit toujours; il le regarde alors comme pur, et il déclare que c'est un *noyau*, c'est-à-dire que le phosphore à l'état de pureté jouit de la propriété spécifique de provoquer toujours le dégagement des gaz de leurs solutions sursaturées.

Cette nouvelle hypothèse est tout à fait inutile, et les choses sont beaucoup plus simples que l'auteur ne se le figure. Le phosphore privé de gaz est, comme tous les autres corps, absolument inactif; il suffit, pour s'en convaincre, de faire séjourner du phosphore dans l'eau bouillante pendant quelques minutes, puis de laisser refroidir dans le tube, de décanter et de remplacer l'eau par de l'eau de Seltz: il ne se dégage plus de bulles de gaz. L'erreur de M. Tomlinson tient précisément à ce que, loin d'enlever au phosphore la couche gazeuse adhérente, il a, en vue de le purifier, mis ce corps en contact avec des alcalis, des acides qui, on le sait, sont décomposés par le phosphore avec formation de produits gazeux.

Je me suis assuré, du reste, que le phosphore purifié par le bichromate de potasse, avec addition d'acide sulfurique, et le phosphore tout à fait impur, deviennent tous deux inactifs lorsqu'on les débarrasse de l'atmosphère gazeuse qui les entoure.

M. Tomlinson fait connaître aussi les tentatives qu'il a faites en vue de rendre le mercure inactif; il a cru qu'il était nécessaire, pour arriver à ce résultat, de le purifier des métaux qui s'y trouvaient en dissolution. Cette purification chimique du mercure est inutile; il suffit de l'introduire au fond d'un tube contenant de l'eau que l'on maintient en ébullition pendant quelques minutes, puis de laisser refroidir, de décanter et de remplacer l'eau par de l'eau de Seltz qui ne dégage pas la moindre bulle à la surface du mercure. Il n'est même pas nécessaire, pour obtenir ce résultat, d'employer du mercure nettoyé; j'ai réussi tout aussi bien l'expérience avec du mercure qui avait été exposé pendant trois mois dans un vase ouvert à toutes les poussières du laboratoire.

La pureté des substances n'est donc pour rien dans le phénomène qui nous occupe: c'est toujours à la couche gazeuse adhérente qu'il convient d'attribuer le dégagement gazeux.

Pour ce qui est d'une catégorie de corps appelés *noyaux* par M. Tomlinson, et qui, comme le phosphore, les huiles, les corps gras, etc., jouiraient, même à l'état de pureté, de la propriété de dégager les gaz

des solutions sursaturées, on voit par ce qui précède qu'il n'est pas nécessaire de les distinguer des autres corps, puisqu'ils perdent comme eux leur activité lorsqu'on rend impossible à leur surface l'existence d'une couche gazeuse.

ACTION DES LIQUIDES SUR LES SOLUTIONS SURSATURÉES.

J'ai établi, dans la première Partie de ce Mémoire, que les gaz ont seuls la propriété de dégager les gaz de leurs solutions sursaturées, et cette conclusion est confirmée par la discussion à laquelle je viens de soumettre les travaux de mes contradicteurs. On a vu en particulier que des liquides, tels que le mercure, les huiles, ne se distinguent pas sous ce rapport des corps solides. Cependant un savant belge, connu dans la science par des recherches intéressantes sur les phénomènes capillaires, M. Van der Mensbrugghe, a publié, dans les *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences* et dans les *Annales de Chimie et de Physique* (¹), des expériences qui l'ont conduit à donner l'énoncé suivant de ce qu'il a nommé un *nouveau principe de Physique* : « Chaque fois qu'un liquide à forte tension superficielle et contenant des gaz en dissolution est mis en contact avec un liquide à faible tension, il y a un dégagement plus ou moins prononcé des gaz dissous dans le premier liquide. » La démonstration que l'auteur propose de ce principe repose sur plusieurs faits qui sont en opposition formelle avec mes expériences; la grande publicité que ce travail a reçue et l'habileté bien connue de leur auteur m'ont engagé à soumettre les faits qu'il a annoncés à une étude expérimentale attentive dont je vais exposer les résultats. Je passerai en revue successivement les points principaux signalés par M. Van der Mensbrugghe :

- 1° Le dégagement de gaz par l'agitation d'un liquide additionné d'une petite quantité d'un autre liquide à tension superficielle faible;
- 2° Le dégagement présumé de gaz à la surface de séparation de deux liquides de tensions superficielles différentes;

(¹) *Note préliminaire sur un fait remarquable qu'on observe au contact de certains liquides de tensions superficielles très-différentes*, par M. G. van der Mensbrugghe (*Comptes rendus*, t. LXXIV, p. 1038; avril 1872). — *Annales de Chimie et de Physique*, 4^e série, t. XXVI, p. 318.

3° L'action présumée des solides salis par une couche de matière grasse sur les gaz dissous dans les gaz liquides.

1° *Dégagement de gaz par l'agitation d'un liquide additionné d'une petite quantité d'un autre liquide à tension superficielle plus faible.* — Dans un flacon soigneusement nettoyé et contenant de l'eau distillée, on introduit quelques gouttes d'alcool ou d'un autre liquide à faible tension superficielle; on bouche, on agite, et il se produit une vive effervescence. Suivant l'auteur, c'est le gaz dissous dans l'eau qui se dégage et non l'air que l'on introduit dans le liquide par l'agitation : la seule preuve qu'il donne de cette assertion, c'est que l'eau et l'alcool agités isolément avec de l'air ne produisent aucun petillement gazeux. Cette démonstration est *a priori* insuffisante, car l'eau, l'alcool et l'eau additionnée d'alcool sont des liquides qui retiennent inégalement l'air qu'on y introduit par l'agitation. Il faut donc, pour décider la question, avoir recours à l'expérience.

Pour la rendre plus démonstrative, au lieu d'opérer sur de petites quantités de liquide, je me suis servi de flacons qui contiennent jusqu'à 9 litres d'eau distillée; et, afin d'apprécier le moindre dégagement gazeux, j'ai fermé le flacon par un bouchon de caoutchouc percé d'un trou dans lequel s'engageait un tube recourbé horizontalement et continué par un tube capillaire dans lequel pouvait se mouvoir un index de liquide. Après avoir ajouté à l'eau dans le flacon de petites quantités d'alcool croissant depuis $\frac{1}{200}$ de son volume, j'ajustais le bouchon, je notais la position de l'index dans le tube capillaire dont je fermais l'extrémité ouverte avec de la cire molle, puis j'imprimais au flacon de nombreuses secousses qui déterminaient une vive effervescence. Pour faciliter le retour du liquide qui s'engageait du flacon dans le tube pendant l'agitation, et qui aurait pu y produire des cha-pelets de gouttes qui gênent beaucoup la transmission de la pression, il convient de donner à la partie large du tube un diamètre d'au moins 8 millimètres et d'user en biseau son bord inférieur. L'effervescence étant produite, je débouchais l'extrémité du tube, et le mouvement de l'index indiquait la variation du volume de l'air du flacon. Or *jamais* je n'ai observé un dégagement de gaz: il y avait au contraire toujours une faible absorption, quelque grande que fût, du reste, la quantité d'eau employée. J'ai réalisé l'expérience avec six flacons contenant

de 1000 grammes à 8720 grammes d'eau avec des volumes d'air variant de 190 à 800 centimètres cubes, et la diminution du volume a été comprise entre 0^{cc},3 et 2 centimètres cubes.

Pour éviter la cause d'erreur qui aurait pu provenir d'une saturation incomplète de l'eau distillée par rapport aux gaz de l'eau, ou de l'existence de la sursaturation, j'ai eu soin, avant d'introduire l'alcool, d'agiter l'eau distillée pure une trentaine de fois avec de l'air, en débouchant de temps en temps le flacon. Par cette agitation préalable, j'éliminais aussi la cause d'erreur due à l'existence possible d'une différence de température entre le liquide et la partie supérieure du flacon.

Ainsi non-seulement l'effervescence n'est pas accompagnée d'un dégagement de gaz, mais il y a au contraire une absorption qui s'explique facilement si l'on considère que l'addition d'une petite quantité d'alcool à l'eau augmente un peu la solubilité des gaz de l'air dans ce liquide.

J'ai réalisé les mêmes expériences avec la créosote, les essences de térébenthine et de lavande, les huiles d'olive, de lin, de colza et d'amandes douces, et je n'ai jamais constaté d'augmentation dans le volume de l'air, même en opérant sur plus de 5 litres d'eau distillée et en communiquant cinquante secousses au liquide; j'ai toujours trouvé qu'il se produisait une absorption sensible, bien que toujours moindre que dans le cas de l'alcool.

Le petillement tient vraisemblablement à ce que les liquides dont il s'agit, ajoutés à l'eau, lui communiquent la propriété de *mousser*, c'est-à-dire de retenir plus longtemps, en les enveloppant d'une pellicule liquide, les bulles d'air que l'on introduit par l'agitation au sein de l'eau du flacon.

J'ai reconnu, du reste, que le même flacon peut servir à montrer, pour ainsi dire, indéfiniment l'effervescence qui suit l'agitation. Après cent opérations faites avec deux flacons additionnés respectivement d'alcool et d'essence de lavande, le petillement gazeux était aussi abondant qu'à l'origine, ce qui serait inexplicable s'il était dû au dégagement de l'air dissous, dont la quantité est très-limitée.

Enfin, si l'on substitue à l'eau froide qui contient de l'air en dissolution de l'eau récemment débarrassée, par une ébullition prolongée,

de la plus grande partie de l'air qu'elle contient, et encore chaude, on observe, après agitation, des bulles gazeuses visiblement aussi abondantes et qui ne peuvent provenir que de l'air introduit dans le liquide.

Il va sans dire que, si, au lieu d'eau saturée d'air, le seul liquide dont il soit question dans le travail de M. Van der Mensbrugghe, on emploie une solution aqueuse sursaturée d'air ou d'un autre gaz, l'agitation de ce liquide avec l'air provoque une effervescence plus abondante et qui tient, comme je l'ai établi dans la première Partie de ce Mémoire, à ce que chaque bulle d'air que l'on amène dans le liquide s'y gonfle aux dépens de l'excédant de gaz qui était retenu en dissolution.

On observerait aussi un dégagement d'air dissous, si, au lieu d'ajouter une petite quantité d'alcool à de l'eau distillée, on mélangeait l'alcool et l'eau dans les proportions de 52,3 volumes d'alcool pour 47,7 d'eau qui correspondent au maximum de contraction. Le volume total, au lieu d'être 100, n'est plus que 96,35; mais ici le phénomène est très-différent: il y a à la fois diminution de volume et élévation notable de température, ce qui suffit pour expliquer le dégagement d'une partie des gaz qui étaient dissous par l'alcool; mais ce n'est pas le cas des expériences dont nous nous occupons.

2° *Il n'y a pas de dégagement de gaz à la surface de séparation de deux liquides de tensions superficielles différentes.* — Lorsqu'on superpose à un liquide un autre liquide à tension superficielle très-différente, soit sous forme de gouttes, soit sous forme de couche plus ou moins épaisse, il se produit, suivant M. Van der Mensbrugghe, à la surface de séparation des deux liquides, un dégagement de bulles gazeuses que j'ai vainement essayé de constater. Pour exagérer le phénomène et le rendre plus apparent, s'il était réel, je me suis servi de solutions gazeuses sursaturées. Dans de pareils liquides, en effet, pour peu qu'une substance soit apte à provoquer le dégagement gazeux, on la voit se couvrir de bulles qui prennent en peu d'instant des dimensions relativement considérables. Je me suis principalement servi de la solution sursaturée d'acide carbonique dans l'eau, que j'ai superposée aux liquides plus denses comme le sulfure de carbone, le chloroforme et le chlorure de carbone, ou à laquelle j'ai superposé les liquides moins

denses comme les huiles fixes ou volatiles, telles que l'huile d'olive, l'essence de térébenthine, la benzine et le pétrole. J'ai même employé des liquides miscibles à l'eau, tels que la créosote, l'alcool et l'éther, que l'on peut disposer facilement avec l'eau en couches dont la surface de séparation est longtemps apparente. Avec ces divers liquides, qui sont ceux qu'a employés M. Van der Mensbrugghe, je n'ai *jamais constaté* de dégagement gazeux, et cependant l'expérience a été prolongée pendant deux jours avec le chloroforme, la créosote, l'éther, la benzine, et pendant cinq jours avec le sulfure de carbone. La seule précaution à prendre pour qu'il ne se produise aucune bulle de gaz consiste à débarrasser les liquides par filtration des poussières ou des filaments solides qui peuvent s'accumuler à la surface de séparation des deux liquides et s'y couvrir de bulles gazeuses. Je me suis assuré, du reste, que, dans les liquides superposés qui ne donnaient pas de gaz aux surfaces de séparation, il était toujours facile d'en faire naître par l'introduction d'une parcelle solide ayant séjourné à l'air; de même que j'ai constaté que le dégagement de gaz dans les liquides non filtrés ne se produit jamais uniformément sur toute la surface, mais seulement en des points isolés où l'on découvre, avec un peu d'attention, la parcelle solide qui lui a donné naissance.

3° *Les corps solides salis par une couche de matière grasse n'ont pas d'action sur les gaz dissous dans les liquides.* — Lorsque des corps solides ont été exposés à l'air libre ou enduits d'une matière grasse, ils déterminent, suivant M. Van der Mensbrugghe, le dégagement de l'air dissous dans l'eau. A ce propos, je rappellerai les expériences énumérées dans la première Partie, par lesquelles j'ai établi d'abord que les corps solides, quelle que soit leur nature et de quelque manière qu'ils aient été préparés, ne déterminent le dégagement des gaz dissous dans l'eau qu'autant que ce liquide en est sursaturé; si la quantité du gaz contenu correspond à la saturation et, *a fortiori*, si elle n'atteint pas cette limite, ce gaz reste en dissolution. En second lieu, si l'on suppose que le liquide soit sursaturé, les corps solides recouverts d'une pellicule de matière grasse continue ou discontinue n'agissent qu'autant qu'ils retiennent à leur surface une couche gazeuse qui provoque le dégagement du gaz dissous.

Du reste, pour établir directement que les corps solides couverts

d'une matière grasse n'expulsent pas les gaz, même d'une solution sur-saturée d'acide carbonique dont la tension superficielle diffère peu de celle de l'eau, j'ai mis de l'eau de Seltz au fond d'un tube dont les parois avaient été rendues inactives, et j'ai couvert l'eau d'une couche d'huile d'olive recouverte elle-même d'alcool. Une baguette de verre qui a séjourné quelque temps dans l'alcool s'y débarrasse de l'air adhérent; plongée ensuite très-lentement dans l'huile, puis enfoncée dans l'eau de Seltz, elle ne manifeste pas le moindre dégagement gazeux, soit sur les parties de la baguette qui sont recouvertes d'huile, soit sur les autres; tandis que des baguettes pareilles non débarrassées de l'air adhérent et plongées directement dans la solution sursaturée, après avoir été huilées ou non, se recouvrent immédiatement de bulles gazeuses.

De ces trois séries d'expériences, il résulte qu'il n'y a pas lieu de rattacher les phénomènes dont il s'agit à la valeur plus ou moins grande de la tension superficielle, ni d'admettre le *nouveau principe de Physique* proposé par M. Van der Mensbrugghe. On en peut tirer une autre conséquence, c'est que les liquides sans action chimique sur les solutions sursaturées n'ont pas plus d'efficacité que les solides pour provoquer le dégagement des gaz dissous, et que, malgré les critiques que mes expériences ont subies depuis que je les ai fait connaître, il n'y a lieu de rien changer aux conclusions que j'en ai tirées dès l'époque de leur publication.

QUATRIÈME PARTIE.

DÉGAGEMENT DES GAZ DE LEURS SOLUTIONS SURSATURÉES SOUS L'INFLUENCE D'UNE ACTION MÉCANIQUE.

Les expériences que j'ai rapportées dans ce Mémoire établissent que les solutions gazeuses sursaturées ne peuvent dégager, entre certaines limites de température et de pression, le gaz dissous par l'effet du contact d'un corps solide qu'autant que ce corps amène dans

leur intérieur un gaz quelconque; nous allons voir que certaines actions mécaniques produisent le même effet.

On trouve dans un Mémoire publié en 1834 par Cagniard-Latour (1), sur la mise en vibration des liquides, l'indication de diverses circonstances dans lesquelles on dégage les gaz des liquides qui les tiennent en dissolution. Les expériences n'ont porté que sur des liquides contenant très-peu de gaz et ont été effectuées dans des tubes fonctionnant à la manière du marteau d'eau, fermés à la partie inférieure et dont l'autre extrémité pouvait être ouverte ou fermée. On peut les rattacher à deux séries d'actions : l'effet d'un choc et celui d'un mouvement vibratoire.

1° Lorsqu'on heurte l'extrémité inférieure du tube contre un obstacle, ou mieux lorsqu'on frappe son extrémité supérieure avec un maillet de bois, on voit la masse liquide se diviser au moment du choc en divers points, puis les solutions de continuité qui ont une forme sensiblement sphérique diminuent très-rapidement, et chacune d'elles se réduit le plus souvent à une très-petite bulle d'air qui, suivant les cas, se redissout à quelque distance ou bien s'élève jusqu'à la surface du liquide. Cagniard-Latour fait remarquer très-justement que cette rupture de la colonne liquide est d'autant plus facile qu'il y a moins de temps qu'on a agité le liquide avec l'atmosphère gazeuse qui la surmonte; il fait voir qu'elle est très-difficile à déterminer quand le liquide a été purgé d'air. On obtient des effets analogues en laissant tomber dans le tube une tige de fer qui en frappe violemment le fond.

2° Le second procédé n'est autre chose que la mise en vibration d'une colonne liquide. On la détermine, soit en frottant le tube qui la contient avec du drap mouillé, et l'on voit alors naître dans le liquide de petites bulles gazeuses animées de mouvements très-rapides, soit en faisant écouler de l'eau sous forte pression par une embouchure de flûte ou par une anche, et recevant le liquide dans un autre tube : on observe alors au voisinage de l'embouchure une région dont l'aspect nébuleux provient du dégagement d'une multitude de bulles gazeuses nettement visibles à la loupe. Dans ce cas, le mouvement vibratoire est

(1) Extrait d'un Mémoire de M. Cagniard-Latour sur la résonance des liquides et une nouvelle espèce de vibrations qu'il a nommées *vibrations globulaires*. (*Annales de Chimie et de Physique*, 2^e série, t. LVI, p. 252; 1834.)

d'autant plus facile à déterminer, avec production d'un son musical, que l'on a moins enlevé du gaz dissous. « Avec l'eau qui a été purgée d'air le plus complètement possible, dit l'auteur, le dégagement gazeux n'est que peu sensible, comme on le conçoit; mais on remarque néanmoins, surtout si le tube est d'une certaine longueur, comme de 2 mètres environ, que lors de la vibration il se produit dans certaines parties du liquide des groupes scintillants composés d'un grand nombre de petites bulles formant ordinairement une sorte d'étoile et quelquefois des portions d'hélices, groupes qui disparaissent ou dont il ne reste que quelques bulles presque imperceptibles dès que l'on cesse d'exciter la vibration. On peut présumer que ces bulles, quoique très-petites, favorisent cependant la vibration globulaire; car j'ai remarqué que, si l'on cesse pendant un temps un peu long de faire vibrer le tube, on éprouve ensuite plus de difficulté pour produire l'apparition des groupes scintillants, les bulles étant sans doute redissoutes dans le liquide ou remontées à sa surface supérieure (1) ». Du reste, l'auteur, ayant surtout en vue l'étude de la production du mouvement vibratoire des liquides, ne cherche pas à expliquer l'influence de l'action mécanique sur le dégagement des gaz dissous dans les liquides.

Il est une circonstance dans laquelle on produit le dégagement des gaz de leurs solutions sursaturées, et qui peut se rattacher à l'un des cas que je viens de rappeler, mais que je vais considérer particulièrement, car c'est la seule dont on ait paru se préoccuper. Lorsque, dans un vase contenant une solution gazeuse sursaturée, on promène une baguette entre les parois baignées par le liquide, il se produit une ligne de bulles de gaz partout où la baguette a frotté contre le verre. Ce phénomène paraît avoir été étudié en détail pour la première fois par M. Schröder en 1869 (2). Ce savant a reconnu que, pour dégager le gaz, le frotte-

(1) *Loco citato*, p. 263.

(2) M. Dufour avait fait connaître longtemps auparavant : *Recherches sur l'ébullition des liquides* (*Archives des Sciences physiques et naturelles*, t. XII, p. 253; 1861) un phénomène analogue en ces termes : « Lorsqu'on a un vase de verre, préparé avec l'acide sulfurique et renfermant de l'eau à 102 ou 103 degrés, on peut souvent introduire une baguette en verre dans le liquide sans provoquer le changement d'état. Mais qu'on aille avec l'extrémité mousse de cette baguette toucher le fond du vase, qu'on la promène un peu sur ce fond sans presser, et bientôt on verra l'itinéraire de la baguette se dessiner par un dégagement continu et parfaitement localisé de bulles de vapeur. »

ment le plus faible suffisait quand le liquide était très-sursaturé, qu'il fallait un frottement énergique lorsqu'il l'était moins, et que l'expérience ne réussissait plus quand la sursaturation était faible (1).

Il trouva qu'il n'était pas nécessaire que le vase fût rayé pour qu'il se produisît des bulles de gaz sur les lignes de frottement, et qu'une fois ces bulles dégagées il ne s'en produisait plus d'autres au même endroit, que le vase fût rayé ou non.

Quant à la cause du phénomène, M. Schröder ne croit pas que ce soit une élévation de température due à la chaleur dégagée par le frottement, car dans les solutions concentrées le moindre frottement produit par un fil de platine très-flexible suffit pour dégager des bulles de gaz. Il est vrai que, d'un autre côté, il faut, pour produire cet effet sur les solutions peu sursaturées, exercer un frottement très-énergique. L'auteur croit pouvoir tout concilier en admettant que « le frottement dans les liquides suffisamment sursaturés donne lieu à une transformation du travail mécanique en chaleur latente ou en force; puisqu'en outre l'effet du frottement, pour dégager les gaz dans les solutions sursaturées, se produit seulement aux faces chaudes, il faut reconnaître que le frottement, dans ces circonstances, donne lieu immédiatement à une transformation de chaleur sensible en chaleur latente ».

Dans un Mémoire ultérieur (2), il admet « comme conclusion générale que les corps solides exercent par leur contact une action en vertu de laquelle les autres corps sont amenés au même état de cohésion et de cristallisation autant qu'ils en sont capables. La force dissolvante des liquides en contact avec les solides et les gaz agit de manière à amener ces corps dans le même état de fluidité. La force émanant du gaz amène les corps, autant qu'il est possible, au même état de fluide élastique. La cause générale, dans toutes les actions indiquées, agit comme une force d'assimilation inhérenté à la matière. »

Quoi qu'il en soit de ces interprétations du phénomène, j'ai cherché à me rendre compte des particularités qu'il présente, et je vais indiquer le résultat de cette étude expérimentale. J'ai d'abord reconnu qu'une augmentation de pression, même considérable, en un point du

(1) *Pogg. Ann.*, t. CXXXVII, p. 76 et p. 96 à 101; 1869.

(2) *Pogg. Ann.*, *Ergänzungsband V*, p. 87, et *Jahresberichte über die Fortschritte der Chemie, etc.*, für 1870, p. 52.

liquide ne provoque aucun dégagement gazeux. J'introduis en effet, dans un verre contenant de l'eau de Seltz, une baguette de verre débarrassée d'air adhérent, je l'amène lentement au contact de la paroi, puis j'exerce une pression violente, et il ne se produit rien, tandis qu'un frottement léger de la même baguette contre les parois produit une traînée de bulles de gaz.

On arrive au même résultat lorsqu'au lieu d'exercer une pression contre la paroi on comprime tout le liquide; à la condition, bien entendu, de ne pas introduire dans le liquide du gaz qui provoquerait une vive effervescence. A cet effet, j'ai rempli d'eau de Seltz un tube nettoyé avec soin, et je l'ai retourné sur du mercure aussi désaéré par un séjour de quelques minutes dans l'eau bouillante, et j'ai introduit le flacon à mercure avec le tube dans un piézomètre; je l'ai soumis à une pression supérieure à 4 atmosphères, et il ne s'est rien produit; j'ai alors ramené le liquide à la pression atmosphérique en quelques secondes, et il ne s'est pas non plus dégagé de gaz. On arrive au même résultat négatif par diminution de pression; nous avons vu, en effet, qu'on ne dégage pas de gaz en faisant le vide à la surface de la solution.

On obtient des effets différents si, au lieu de soumettre le liquide à une compression violente en vase clos, on produit une compression brusque en vase ouvert. *A priori* l'expérience paraît être d'une réalisation difficile: il s'agit de comprimer violemment le liquide en un de ses points sans qu'il soit en vase clos. J'ai tourné la difficulté par l'expérience suivante, qui donne les résultats les plus nets; elle consiste à déterminer au sein d'une solution d'eau de Seltz l'explosion d'une larme batavique. On prend un verre dont les parois soient assez résistantes pour supporter une forte pression, et, après en avoir lavé les parois à la potasse et à l'alcool pour les désaérer, on le remplit d'eau de Seltz; on y introduit une larme batavique, également lavée à l'alcool au préalable, et qui peut séjourner dans le liquide sans y développer une seule bulle de gaz. Vient-on à briser la queue de la larme, une explosion se produit, et d'innombrables bulles de gaz se développent en tous les points de la masse liquide en produisant une vive effervescence. J'ai démontré plus haut que les fragments pulvérulents de la larme n'ont par eux-mêmes aucune action. D'un autre côté, le dégagement de chaleur qui

se produit au moment de la rupture ne peut élever la température du liquide que d'une quantité très-faible et absolument insuffisante pour produire le dégagement gazeux; il faut donc attribuer à la compression brusque du liquide la production des bulles qui naissent en tous ses points, par la raison que la pression que l'on a développée en un point s'est propagée intégralement en tous les points de la masse. Il me semble résulter de cette expérience qu'il faut que les molécules liquides soient soumises à des déplacements d'une assez grande amplitude pour abandonner le gaz dissous. Rapprochées fortement par une compression violente, elles s'écarteraient, en vertu de leur élasticité, sitôt que la compression brusque aurait cessé, et cela d'autant plus qu'elles auraient été rapprochées davantage; elles pourraient donc être dans ce cas amenées à des distances trop grandes pour continuer à retenir le gaz dissous.

L'effet des vibrations que l'on communique au liquide vient à l'appui de cette manière de voir. Dans les expériences de Cagniard-Latour, le liquide contenait fort peu de gaz; aussi les effets étaient-ils peu intenses; on obtient des résultats remarquables par leur netteté, lorsqu'on les répète avec des solutions sursaturées et en prenant la précaution de préparer les tubes de telle façon, qu'en les remplissant d'une solution gazeuse sursaturée, il n'y ait pas de dégagement de gaz sur les parois. Si l'on fait vibrer, par exemple, un tube de verre de 1 mètre de long et de 10 à 20 millimètres de diamètre, rempli d'eau de Seltz et frotté avec du drap mouillé, on voit ce tube, précédemment rempli d'un liquide incolore où l'on ne distingue pas une bulle de gaz, prendre en différents endroits, dès qu'il est mis en vibration, un aspect laiteux qui provient du dégagement d'une multitude de bulles gazeuses qui grossissent en s'élevant à travers le liquide.

L'expérience peut être variée de diverses manières; j'indiquerai seulement la suivante, qui est d'une réalisation très-facile: j'emploie un verre convenablement nettoyé et je le remplis d'eau de Seltz jusqu'à 2 ou 3 centimètres environ du bord, puis je le fais vibrer au moyen d'un archet; le verre rend un son en même temps que le liquide entre aussi en vibration, et, si le son est un peu intense, on voit naître dans le liquide, et jusqu'à une profondeur de 3 à 4 centimètres, d'innombrables petites bulles d'acide carbonique qui viennent aussitôt éclater

à la surface. S'il s'était développé avant l'expérience quelques bulles sur le verre, ces bulles sont projetées dans le liquide au moment de la mise en vibration et présentent alors des dimensions relativement très-considérables.

On peut se rendre compte des diverses particularités de ces phénomènes en tenant compte de la propriété, mise en lumière par les expériences de M. Berthelot ⁽¹⁾, que possèdent les molécules liquides, de ne se séparer que lorsqu'elles sont soumises à des actions dont la grandeur dépasse un certain minimum. Il y a en quelque sorte retard à la séparation des molécules liquides. Si donc on soumet ces molécules à une action mécanique, il faudra, pour produire une solution de continuité dans le liquide, employer toujours une action énergique. Dans le cas où cette action sera un mouvement vibratoire suffisamment intense, les molécules liquides pourront être amenées en certains points à des distances assez grandes pour se séparer : alors il se produira au sein du liquide un vide absolu qui sera immédiatement rempli et par la vapeur émise à la surface libre du liquide qui l'entourne et par une certaine quantité de gaz qui s'échappera par la même surface libre, quelque petite que puisse être du reste la quantité absolue de gaz contenu dans le liquide. Bientôt les molécules reviendront vers leurs positions d'équilibre, l'espace vide diminuera, la vapeur se condensera en totalité; mais, pour ce qui est du gaz, ou bien il y a sursaturation, et alors il ne pourra se dissoudre et restera à l'état de bulle qui s'élèvera à travers le liquide en grossissant aux dépens du gaz de la solution qu'elle traverse, ou bien le liquide n'est pas saturé, et dans ce cas il pourra encore arriver qu'il se dégage sous forme de bulle. En effet, pendant la diminution de l'espace au sein duquel le gaz s'est dégagé, la surface absorbante diminue très-rapidement, et il suffit que la couche superficielle très-restreinte contienne la quantité de gaz qui correspond à la solubilité pour qu'il y ait excédant du gaz, qui alors fera bulle. Ce cas devra surtout se présenter lorsque le liquide aura été soumis à des actions violentes, c'est-à-dire lorsque le volume maximum des solutions de continuité aura été très-grand. C'est ainsi que s'expliquent les expé-

⁽¹⁾ *Sur quelques phénomènes de dilatation forcée des liquides*, par M. Berthelot (*Annales de Chimie et de Physique*, 3^e série, t. XXX, p. 232; 1850).

riences de Cagniard-Latour sur les liquides contenant peu de gaz en dissolution.

Pour ce qui est du frottement des corps solides sur les parois du vase baignées par le liquide, il a pour effet de mettre en vibration la petite quantité de liquide comprise entre la paroi et le corps frottant.

On s'explique ainsi comment il arrive souvent qu'un frottement lent contre les parois du verre capable de les rayer ne dégage pas de gaz, tandis qu'une légère friction qui détermine un mouvement vibratoire du liquide suffit, au contraire, pour laisser après elle une trainée gazeuse, et comment différents corps n'agissent pas de la même manière, toutes choses égales d'ailleurs.

3 décembre 1874.

