

**Carles, P.. - Influence exercée sur les réactions chimiques par les agents physiques autres que la chaleur**

**1880.**

**Paris : Librairie J.-B. Baillière et fils**

**Cote : 90975**

FACULTÉ DE MÉDECINE DE PARIS

CONCOURS POUR L'AGRÉGATION

(Section de chimie et de pharmacologie)

INFLUENCE EXERCÉE

SUR LES

RÉACTIONS CHIMIQUES

PAR LES AGENTS PHYSIQUES AUTRES QUE LA CHALEUR

THÈSE

PRÉSENTÉE ET SOUTENUE A LA FACULTÉ DE MÉDECINE

PAR

P. CARLES

Docteur en médecine.

- x-professeur agrégé de la Faculté mixte de médecine et de pharmacie de Bordeaux.
- Ex-chef des travaux chimiques et pharmaceutiques de l'École de médecine de Bordeaux.
- Pharmacien - chimiste de l'École supérieure de pharmacie de Paris.
- Lauréat (médaillon d'or) de l'École supérieure de pharmacie de Paris.
- Lauréat (médaillon d'or) de la Société de pharmacie de Paris.
- Lauréat (prix unique) de la Société d'émulation pharmaceutique de Paris.
- Lauréat (prix unique) de l'École de médecine et de pharmacie de Bordeaux.
- Ex-interne lauréat des hôpitaux et hospices de Paris.
- Membre de la Société chimique et de la Société de pharmacie de Paris.
- Membre de la Société de médecine de Bordeaux.
- Membre de la Société de pharmacie de Bordeaux.



PARIS

LIBRAIRIE J.-B. BAILLIÈRE ET FILS

Rue Hautefeuille, 19, près le boulevard Saint-Germain.

1880

0 1 2 3 4 5 (cm)



FACULTÉ DE MÉDECINE DE PARIS  
CONCOURS POUR L'AGGREGATION  
JUGES DU CONCOURS

MM. GAVARRET, *Président.*

WURTZ.

ROBIN.

SAPPEY.

BAILLON.

DUVAL.

MICÉ (de Bordeaux).

A. GAUTIER (de l'Académie de médecine).

FELTZ (de Nancy).

---

COMPÉTITEURS

*Anatomie*..... — Paris..... REYNIER, REMY.

— Bordeaux. VIAULT, PLANTEAU, TESTUT.

— Lyon..... ARLOING.

*Chimie*..... — Paris..... HANRIOT, POUCHET, PRUNIER,

— Nancy... GARNIER.

*Pharmacologie*.. — Bordeaux. LACOTE, CARLES, GOURVAT.

— Lyon..... LACOTE, CHAPUIS, GOURVAT.

PARIS  
PAR 5. — IMPRIMERIE ÉMILE MARTINET, RUE MIGNON, 2.

INFLUENCE EXERCÉE  
SUR LES  
RÉACTIONS CHIMIQUES  
PAR LES AGENTS PHYSIQUES AUTRES QUE LA CHALEUR

---

INTRODUCTION

En excluant de la question la chaleur, qui est l'agent physique dont l'action sur les réactions chimiques est la plus générale, la plus intéressante, et, à cause de cela même, la plus connue, notre travail se trouve ramené à l'étude de l'influence exercée sur ces mêmes réactions par la lumière et l'électricité. Le magnétisme, à notre connaissance au moins, n'a jamais pu produire en effet que des modifications temporaires dans l'état des corps. Son rôle est donc du domaine de la physique pure; nous n'en parlerons pas, mais nous ferons rentrer accessoirement l'acoustique dans notre plan: car les vibrations sonores, au dire de MM. Noble et Abel, sont susceptibles, dans diverses conditions, d'amorcer certaines réactions chimiques et de déterminer, par exemple, la détonation de la nitro-glycérine. Dans les quelques lignes qui vont suivre, nous n'avons guère fait que résumer les connaissances générales que l'on possède aujourd'hui sur la photo-chimie et l'électro-chimie; car dans l'espace de temps

qui nous a été accordé pour traiter notre sujet, il nous était difficile d'instituer des expériences personnelles pour contrôler les résultats acquis et confirmer ou infirmer les conclusions de leurs auteurs.

Notre travail est divisé en trois parties. La première est consacrée à la photo-chimie, la seconde à l'électro-chimie, la dernière à l'acoustique.

## INTRODUCTION

En examinant de la question de l'influence exercée sur les réactions chimiques par les agents physiques, on est frappé par la diversité des phénomènes qui se produisent. La plus intéressante est, à cause de cela même, la plus connue. Notre travail se trouve ramené à l'étude de l'influence exercée sur ces mêmes réactions par la lumière et l'électricité. Les connaissances à notre disposition au moment où nous nous sommes mis à l'étude de ces questions nous ont permis de constater que les réactions chimiques dans l'état des corps sont très diverses, mais nous ne les avons traitées que dans notre plan : car les réactions chimiques, au dire de MM. Noyes et Abel, sont susceptibles, dans diverses conditions, d'être certaines réactions chimiques et de déterminer, par exemple, la décoloration de la nitro-glycérine. Dans les quelques lignes qui vont suivre, nous n'avons voulu que donner un aperçu des connaissances générales que l'on possède aujourd'hui sur la photo-chimie et l'électro-chimie ; car dans l'espace de temps

## PREMIÈRE PARTIE

### CHAPITRE PREMIER

#### LUMIÈRE BLANCHE. — DÉCOMPOSITION ET RECOMPOSITION

Chacun sait aujourd'hui que la lumière blanche, telle qu'elle nous arrive du soleil, n'est pas simple, mais composée de sept couleurs principales, qui sont, en commençant par la partie la moins déviée, rouge, orangé, jaune, vert, bleu, indigo, violet. Ce fait est mis facilement en relief, soit par la méthode analytique, soit par diverses méthodes synthétiques. Dans le premier cas, on interpose un prisme sur le passage d'un rayon de lumière solaire, et aussitôt ce rayon se trouve divisé en plusieurs rayons colorés, qui rappellent par leur ensemble les couleurs de l'arc-en-ciel et possèdent les teintes énumérées plus haut. Chacun de ces rayons est simple, c'est-à-dire indécomposable.

Dans le second cas, c'est-à-dire par les méthodes synthétiques, on reconstitue la lumière blanche génératrice en réunissant les divers rayons du spectre, soit à l'aide d'un second prisme identique au premier, mais dont les faces sont dirigées en sens contraire, soit par les lentilles convergentes ou les miroirs concaves, soit enfin par la persistance

des impressions lumineuses à l'aide du disque coloré de Newton.

Mais les couleurs du spectre possèdent des propriétés plus importantes que celles d'impressionner diversement la rétine; ce sont des propriétés éclairantes, calorifiques et chimiques.

D'après Fraünhofer et Herschell, le maximum d'intensité lumineuse est placé dans le jaune, et le minimum dans le violet. Quant à l'intensité calorifique, elle irait en croissant, selon Leslie, du violet vers le rouge, et le maximum aurait son siège dans le rouge même. Ce point varie cependant avec la nature du prisme, et quand on se sert d'un prisme de sel gemme, qui est le plus diathermane de tous les corps, le maximum se forme tout à fait au delà du rouge.

Dans un grand nombre de circonstances, la lumière solaire se comporte encore comme un agent chimique; ainsi le calomel, le chlorure d'argent noircissent par l'action de la lumière. Les couleurs végétales sont détruites. Mais cette propriété n'est pas également l'apanage de tous les rayons simples. Ainsi, quand on reçoit le spectre solaire sur une de ces substances impressionnables à la lumière qui sont employées en photographie, on reconnaît que les actions chimiques se produisent diversement. A l'inverse des propriétés calorifiques, les propriétés chimiques se manifestent surtout dans les régions qui correspondent aux rayons les plus réfrangibles, c'est-à-dire aux rayons voisins du violet. Elles dépassent même du côté de cette couleur la limite sensible du spectre, de telle sorte que le soleil nous envoie, outre les rayons qui sont à la fois chimiques et lumineux, des rayons chimiques obscurs, doués d'une plus grande réfrangibilité que les premiers. On a appelé ces rayons ultra-violets.

## CHAPITRE II

### HISTOIRE DE LA PHOTO-CHIMIE

Cette caractérisation des rayons chimiques a été établie en 1770 par Scheele, qui remarqua que le chlorure d'argent noircit surtout dans le violet ; mais c'est Ritter et Vollandon qui indiquèrent le rôle des rayons ultra-violet (1), en montrant que dans cette région le même sel d'argent y noircissait très rapidement.

Il est vrai de dire que, tout d'abord, on avait attribué à la chaleur qui accompagne toujours la lumière, les phénomènes chimiques observés ; mais lorsqu'il fut bien constaté que la décomposition du chlorure d'argent se manifestait plus vite dans la région violette que dans les autres rayons, et que les rayons calorifiques n'étaient point placés de ce côté du spectre, il fallut bien se rendre à l'évidence, et l'on admit enfin que dans le spectre la partie chimique active était la région bleue-violette et ultra-violette.

Le chlorure d'argent, si sensible à la lumière, ne résistait-il pas d'ailleurs à une chaleur incomparablement plus forte, et ne pouvait-on pas le fondre même sans altérer sa composition ?

(1) Becquerel, *De la lumière, ses causes, ses effets*, t. 1.

Mais on vit bientôt que le chlorure argentique n'est pas la seule substance susceptible de s'altérer sous l'influence de la lumière. Aussi les pharmaciens du commencement du siècle, qui étaient surtout à cette époque les dépositaires de la science chimique, écrivaient-ils (1) qu'il n'est pas de substance simple ou composée, quelque enfermée qu'elle soit, qui n'éprouve de la part de la lumière une altération plus ou moins sensible; les poudres végétales, les huiles volatiles, les sels métalliques subissent, disaient-ils, les modifications les plus singulières. Virey (2) dit « que la lumière agit souvent d'une façon remarquable sur les substances chimiques; qu'elle augmente la couleur verte des feuilles, la rouge et autres des feuilles et des fruits; qu'elle y développe en plus grande abondance le carbone et l'hydrogène, corps combustibles; qu'elle enlève de même à plusieurs oxydes métalliques une grande partie de leur oxygène, et en réduit même quelques-uns, tels que l'oxyde de mercure...; que l'acide nitrique s'y altère aussi et donne des vapeurs rutilantes, etc. Tous ces faits (indiqués par Bouillon-Lagrange) annoncent, dit Virey, que la lumière a beaucoup d'affinité pour l'oxygène. »

En même temps, ajoute-t-il, elle favorise la combinaison de l'oxygène avec différents corps, parce qu'elle agit comme chaleur. Elle enlève de l'hydrogène sulfuré au kermès minéral et lui ôte beaucoup de sa belle couleur... C'est pourquoi il est nécessaire de tenir dans des vases opaques la plupart de ces substances destinées à l'usage médical.

On connaissait du reste déjà, à cette époque, des faits aussi précis et au moins aussi curieux.

(1) Morelot, *Cours élément. de pharm. chim.*, 1803, t. I, p. 60.

(2) Virey, t. II, p. 170.

Ainsi, en 1722, « Petit (1) avait vu qu'une dissolution de salpêtre et de sel ammoniac donne au soleil des cristaux plus beaux qu'à l'ombre. Chaptal avait montré que des rayons lumineux tombant sur une capsule décident la cristallisation à l'endroit même où ils sont dirigés. Dorthez, avec des flacons contenant du camphre en solution, avait constaté qu'ils présentaient des cristallisations du côté exposé à la lumière.

« On savait encore que des cristaux prismatiques de sulfate de nickel, séléniaté de zinc, se transforment à la lumière en octaèdres à base carrée ; que du phosphore étant mis dans le tube barométrique, le tube se couvre de paillettes rouges brillantes ; effets qui se produisent rapidement dans les rayons violets du spectre, lentement dans les rouges. »

Aussi s'empressa-t-on de mettre à profit l'action de la lumière. C'est ainsi que commença la photographie.

(1) Becquerel, *De la lumière*, t. H, p. 46-47.

### CHAPITRE III

#### HISTOIRE DE LA PHOTOGRAPHIE (1)

« L'art de produire des images durables par l'action seule de la lumière date des premières années de ce siècle. Vers 1785, le physicien Charles obtenait bien des décalques et des silhouettes à l'aide d'un papier imprégné d'un sel d'argent, mais il ne savait pas fixer cette épreuve, qui d'ailleurs était négative, c'est-à-dire dans laquelle les endroits frappés par la lumière étaient représentés par des noirs et les ombres par des clairs. En 1802, Wedgwood et Davy échouèrent devant le même problème. Comme Charles, ils obtenaient des épreuves négatives, et comme lui, ils ne pouvaient fixer l'impression lumineuse. Ils songèrent bien à reproduire l'image fournie par la chambre noire de Porta; mais leurs préparations n'étaient pas assez sensibles pour leur permettre d'arriver à un résultat satisfaisant. La même difficulté arrêta longtemps Niepce et Daguerre.

Nicéphore Niepce avait créé un procédé aujourd'hui entièrement oublié, mais qui constituait la première méthode

(1) Cet historique a été pris en entier partie, dans le Dictionnaire de Wurtz, art. PHOTOGRAPHIE, partie dans le Dictionnaire de chimie de Pelouze et Fremy (*id.*) et notes de Becquerel, Chastaing, etc.

photographique complète, l'héliographie. Il réussissait à fixer les dessins en positif, et il reproduisait même en 1826 l'image de la chambre noire ; mais le temps d'exposition était si long qu'il n'était possible de reproduire que l'image d'un paysage ou d'un objet inanimé. La matière impressionnable était l'asphalte ou bitume de Judée. Ce carbure, dissous dans l'essence de lavande, était étendu sur une plaque d'argent bien polie : à l'aide d'une légère chaleur appliquée en dessous, on faisait évaporer le dissolvant, et lorsque la matière ne poissait plus, on l'exposait au foyer de la chambre noire pendant six ou huit heures. Sous l'influence de la lumière, les parties du bitume éclairées s'étaient oxydées, étaient devenues insolubles, et résistaient alors à un deuxième lavage fait avec du pétrole et de l'essence de lavande. Les blancs étaient dès lors formés par les reliefs du bitume et les noirs par la surface polie de la plaque métallique.

Pour noircir davantage le fond de l'épreuve, Niepce eut l'idée d'exposer la plaque aux vapeurs d'iode ; mais il mourut peu après, en 1833, sans avoir pu faire porter d'autres fruits à sa découverte. Daguerre, qui depuis quelques années s'était associé avec lui, continua ses essais, et peut-être n'eût-il pas été plus loin que son collaborateur, si un hasard heureux (mais qui n'accorde ses faveurs qu'à ceux qui les méritent) n'était accouru à son aide. Une capsule pleine de mercure avait émis dans une chambre obscure des vapeurs qui, en réagissant sur une plaque d'argent iodée, avaient produit une image que l'exposition à la lumière avait été impuissante à développer. Daguerre s'empara de ces faits et fonda sur leur emploi un procédé photographique bien supérieur à celui de Niepce, et qui permit à la fois d'atteindre une telle rapidité et une

telle finesse qu'on le préfère encore quelquefois dans les recherches scientifiques à la photographie sur collodion.

Tel est ce procédé, qu'il publia dès 1838 :

1° On dégraisse la plaque à l'aide de l'acide nitrique étendu et de la ponce.

2° On la polit.

3° On l'expose aux vapeurs d'iode dans une pièce obscure jusqu'à la production d'une couche jaune d'or d'iodure d'argent.

4° On la soumet à l'action de la lumière au foyer de la chambre noire.

5° On révèle l'image : pour cela, on place la plaque dans une boîte contenant du mercure chauffé à 60 degrés. Les vapeurs mercurielles amalgament l'argent, mis à nu par la lumière, et en rendent la présence visible.

6° On fixe l'image en dissolvant, à l'aide d'une solution concentrée de sel marin, l'iodure non altéré, de façon à empêcher toute action ultérieure de la lumière.

« On paya en Allemagne jusqu'à 120 francs des images faites par Daguerre (1). »

A partir de ce moment, on ne songe plus qu'à perfectionner la découverte de Daguerre. Ainsi, Herschell montre qu'il est plus avantageux et plus sûr de remplacer le sel marin par l'hyposulfite de soude pour dissoudre le sel d'argent non altéré. Claudet exalte la sensibilité de la plaque iodée en l'exposant aux vapeurs de chlorure d'iode; Fizeau emploie l'eau bromée; Foucault, le bromure de chaux; enfin, Fizeau renforce l'épreuve en déposant de l'or à sa surface.

(1) Vogel, *Photographie et chimie de la lumière*.

C'est à cette phase de l'histoire de la photo-chimie que se rattachent les remarquables travaux de M. E. Becquerel sur la reproduction des couleurs naturelles.

Mais le daguerréotype présentait plusieurs défauts : les épreuves étaient coûteuses, elles réfléchissaient désagréablement la lumière, et surtout elles exigeaient une pose nouvelle pour chacune d'elles ; aussi, dès 1847, un changement notable commença à se produire dans l'esprit des personnes vouées à l'étude de l'art nouveau ; et l'attention se trouva rappelée vers les procédés indiqués par Talbot dès 1839, au moment même où Daguerre faisait connaître son procédé à l'Académie des sciences.

Fox Talbot opérait sur papier. Chaque feuille était recouverte d'une couche d'iodure d'argent mélangée d'acide gallique et exposée dans la chambre noire ; développée ensuite et fixée, elle portait une image négative, c'est-à-dire inverse de celle que formaient les objets naturels et pouvait, par le contact des feuilles préparées de même, fournir un nombre indéfini d'images inverses de la première, c'est-à-dire positives.

Le procédé de Talbot n'avait guère qu'un défaut, les négatifs manquaient de finesse. On chercha à leur en donner en modifiant le grain du papier avec de l'amidon, de la cire, de la gélatine... En 1848, Niepce de Saint-Victor, neveu de l'inventeur de l'héliographie, obtint de meilleurs résultats en prenant comme couche sensible une pellicule d'albumine adhérente à la surface d'une plaque de verre. L'albumine de l'œuf était additionnée d'iodure de potassium, étendue sur la glace, séchée à l'air, puis sensibilisée dans un bain d'acéto-nitrate d'argent et soumise à une série d'opérations analogues à celles qu'exige la production des

épreuves sur papier. Quelques personnes adoptèrent dès l'origine ce procédé nouveau ; mais ses difficultés pratiques, et par-dessus tout celle de former une couche homogène d'albumine, déconcertèrent un grand nombre de ses partisans. Aussi, la méthode, malgré la beauté exceptionnelle des épreuves qu'elle fournit, est-elle restée monopolisée jusqu'aujourd'hui en un très petit nombre de mains.

Du reste, peu après la publication du procédé de Niepce de Saint-Victor, une substance nouvelle, le collodion, devait remplacer l'albumine avec des avantages tels, que son emploi ne pouvait manquer de se généraliser rapidement, à l'exclusion de tout autre.

C'est à M. Legray, à Fry et à Scott Archer qu'est due l'introduction du collodion dans les opérations photographiques, et l'on peut dire qu'elle a été une des principales causes du développement considérable que l'art photographique a pris depuis cette époque (1850). La simplicité des procédés, la rapidité des opérations et l'excellence des résultats ont donné une immense impulsion à la branche spéciale des portraits. Le principe de son usage est du reste bien simple : le collodion, additionné d'iodures et de bromures solubles, est versé sur une glace. Dès que par évaporation partielle il a fait prise, on plonge la glace dans un bain d'azotate d'argent, de manière à l'imprégner d'iodure et de bromure d'argent. Chargée de ces composés insolubles, et couverte encore d'azotate libre, la glace est exposée au foyer de la chambre noire pendant quelques secondes. Rentrée ensuite dans une pièce obscure, elle est soumise à l'action d'agents réducteurs susceptibles d'achever la décomposition que la lumière a commencée, et de transformer l'image latente en une image visible et négative. Le sulfate

de fer, l'acide pyrogallique, sont principalement employés pour obtenir cet effet. Après ce développement enfin, l'image est *fixée*, c'est-à-dire débarrassée des sels encore impressionnables au moyen de l'hyposulfite de soude ou du cyanure de potassium. Préparé de cette façon, le cliché, placé sur des feuilles de papier recouvertes de composés argentiques, peut fournir autant de reproductions qu'on le désire.

Depuis, on s'est aperçu qu'au bout de quelques années, toutes les épreuves aux sels d'argent manifestent un commencement d'altération sensible ; leur tirage est lent et minutieux. On a donc dû chercher à produire les épreuves à la presse, et à employer l'encre au charbon qui seule résiste à l'action des agents physiques. C'était revenir à l'héliographie de Niepce.

Certains expérimentateurs se sont contentés de demander au charbon seul son inaltérabilité. De là plusieurs procédés au charbon, dans lesquels l'agent actif reste toujours le rayon lumineux, mais dont l'action se manifeste par un dépôt de carbone, qui se produit, grâce à des artifices particuliers, aux seuls endroits frappés par la lumière, c'est-à-dire sur les noirs. Si le positif est produit à la surface d'un émail, et si le charbon est remplacé par un émail foncé pulvérisé, la chaleur du feu, en faisant fondre celui-ci, l'incorporera intimement à la surface qui lui sert de support. L'inaltérabilité de pareilles photographies est certainement indéfinie, et c'est de ce côté que devront désormais se concentrer toutes les recherches (1). »

(1) *Dict.* Wurtz, art. LUMIÈRE.

#### CHAPITRE IV

Pendant toute cette période de temps, l'idée pratique avait fait complètement oublier le côté théorique de la question : on poursuivait le résultat, mais on se préoccupait peu des propriétés réelles des radiations ; on étudiait l'effet, on négligeait la cause. Bientôt cependant la science pure reprit son véritable rôle.

M. Berthelot (1) montra en 1869 que les réactions produites par la lumière pouvaient être rangées en deux catégories, et il divisa les actions photo-chimiques en exothermiques, et endothermiques. Dans les premières se placent en première ligne la formation de l'acide chlorhydrique, sous l'influence des rayons les plus réfrangibles, avec le mélange de chlore et d'hydrogène, la formation des produits chlorés, la réduction des sels d'argent par les composés organiques, la décomposition de l'iodhydrique. La lumière agit, il est vrai, comme la chaleur, mais elle n'est que l'étincelle qui allume le bûcher (Berthelot). La nature gazeuse des composants et le peu de chaleur développé par le phénomène chimique, empêchent la combustion de se

(1) Berthelot, *Ann. chim. et phys.*, t. XVIII, 1869, et *Mécanique chimique*, t. II, p. 401.

propager, la chaleur étant absorbée au dehors. Cette lumière dispose seulement des conditions d'exercice de la force chimique. Ce n'est pas elle qui fait le travail principal, elle n'est, comme dit M. Tyndall (1), que la force qui précipite les atomes penchés sur le bord de l'abîme. Dans les actions endothermiques, au lieu de production de chaleur, il y a au contraire absorption. Ici c'est l'acte de l'illumination qui effectue le travail, c'est la force chimique qui se transforme, c'est la force que produit la chute des atomes dans l'abîme. La réduction par la seule lumière du chlorure d'argent, des oxydes de mercure, de l'acide azotique; la fixation du carbone dans les tissus végétaux, sous l'influence des rayons lumineux, en sont des exemples; mais ils sont plus rares que les précédents.

Dans ses recherches, sur l'action opérée par la lumière sur l'acide iodhydrique, M. Lemoine fit voir quelle était l'importance du dégagement ou de l'absorption de la chaleur qui suivent la formation ou la dissociation des corps en réaction.

M. Becquerel (2) fit l'étude physico-chimique d'un certain nombre de corps et vit combien les effets produits par la lumière sont nombreux. En agissant sur les sels minéraux, la lumière détermine ordinairement une réduction; avec les sels organiques elle est sans action ou bien elle les oxyde, surtout lorsque le corps carboné est mêlé à un sel. En séparant au contraire les radiations, l'effet constaté doit être le plus souvent imputé aux rayons violets et ultra-violets, qui restent encore les principaux rayons chimiques. Dans quelques cas,

(1) *Dictionn.* Wurtz, art. AFFINITÉ, p. 81.

(2) Becquerel, *De la lumière, ses causes, ses effets.*

cependant, les rayons rouges paraissent posséder une action propre, oxydante selon Chastaing (1) ou continuatrice, ou bien encore annihilatrice, c'est-à-dire susceptible de détruire l'effet des rayons violets, comme du reste Herschell (2) l'avait constaté dès 1839, et comme l'ont vu depuis Lerebours (3) Davy, Draper, Foucault, Fizeau (4), Claudet.

Puisque les rayons rouges viennent souvent annihiler l'action des rayons violets, il semble que l'on possède dans cet antagonisme la clef du maximum d'effet chimique que l'on observe généralement dans les rayons les plus réfrangibles, car ces rayons représentent en définitive la lumière blanche (qui n'est que la résultante des sept couleurs), privée de leurs antagonistes.

C'est ce qui a fait dire à M. Chastaing : « Puisque la lumière violette partie d'une somme, la lumière blanche, agit plus rapidement que cette somme, il en résulte qu'une partie du spectre, le rouge par exemple, a une action inverse de celle du violet. Si le violet est réducteur, le rouge doit être oxydant. »

Comme l'action réductrice des rayons violets était bien établie, pour rendre évidente l'action oxydante des rayons rouges et jaunes, M. Chastaing a fait une série d'expériences sur un certain nombre de corps oxydables qu'il a successivement placés : 1° dans l'obscurité ce qui lui donnait l'effet produit par l'action chimique seule; puis 2° dans des milieux qui ne donnaient accès qu'aux rayons violets, rouges, verts, qui lui fournissaient l'action chimique modifiée par ces radiations

(1) Chastaing, *De la lumière dans les actions chimiques* (*Ann. chim. phys.*, juin 1877).

(2) Herschell, *British association*, 1839.

(3) *Compt. rend.*, t. XXIII, p. 634.

(4) Foucault et Fizeau, *Compt. rend.*, t. XXIII, p. 679.

colorées. Or, en agissant ainsi, à la même température (car il lui a été facile d'établir le rôle actif de l'élévation de température), et en rapprochant les résultats fournis par le  $\text{MnO}$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{SO}^3$ , l'arsenic. métal,  $\text{ASO}^3$ ,  $\text{HS}$ ,  $\text{NaS}$ ,  $\text{KS}^n$ , il a constaté que « les parties extrêmes du spectre agissent en sens inverse sur les composés binaires et sur les sels ». Il existe donc des rayons chimiques aussi bien du côté du rouge que du côté du violet. Ces rayons rouges sont doués d'un pouvoir oxydant ou déshydrogénant.

Or, étant donnée cette action chimique antagoniste des divers groupes de rayons, et la mesure de leur intensité établie par des chiffres, ce même auteur a pu représenter l'action photo-chimique par deux courbes inverses : l'une, courbe de réduction, l'autre, courbe d'oxydation, qui viennent se réunir sur l'axe des abscisses à la limite du vert et du jaune. En ce point, que l'auteur qualifie de *neutre*, l'action chimique serait la même que dans l'obscurité. Mais la neutralité absolue de ce point ne nous paraît encore parfaitement démontrée, ni par les quelques exemples peu nombreux fournis par M. Chastaing, ni par les légères différences qu'il a relevées, ni par les expériences de MM. Cailletet et Cloëz, qui ont trouvé qu'exposées à la lumière verte, les plantes se comportent comme dans l'obscurité (1). Il faudrait, sans oublier les nombreuses exceptions, des exemples plus multipliés, qui peut-être eux-mêmes ne permettraient pas encore de prendre des conclusions générales ; car, dit M. Berthelot, « les résultats obtenus dans l'étude d'une réaction ne sont applicables qu'à cette réaction même et aux radiations efficaces pour la produire, mais non aux

(1) *Journ. pharm. et chim.*, t. VII, p. 293.

réactions photo-chimiques en général (1) », et comme le pense aussi Vogel lorsqu'il dit : « que dans l'état actuel de nos connaissances on ne peut parler, en général, de l'action des rayons lumineux, mais simplement de l'action que ces rayons exercent sur tels corps qui les absorbent (2) ».

L'on voit d'après cela combien est varié le rôle de la lumière, provoquant ici des réductions, là des oxydations ; d'un côté des combinaisons, de l'autre des décompositions. Mais cette diversité d'action ressortira davantage encore de l'étude particulière des phénomènes que subissent un certain nombre de substances ; car nous trouverons, en outre, avec le phosphore des effets d'allotropie, avec la quinine des phénomènes d'isomérisation qui ne sont pas moins remarquables.

(1) Berthelot, *Mécanique chimique*, t. II, p. 403.

(2) Chastaing, Thèse école sup. pharm. Paris, page 11.

## CHAPITRE V

### ACTION DE LA LUMIÈRE SUR LES CORPS

Puisqu'il est parfaitement avéré que les rayons violets et ultra-violetts ne sont pas les seuls qui aient un rôle chimique dans l'action de la lumière blanche, et que chaque réaction n'est que la résultante de l'action simultanée de plusieurs groupes de rayons, nous allons examiner successivement quelques-uns des phénomènes produits par la lumière blanche, en précisant, autant que faire se pourra, la réfrangibilité des rayons actifs.

#### § I. — Corps minéraux et combinaisons minérales.

Nous prendrons nos exemples dans la chimie minérale et dans la chimie organique, en insistant surtout sur ceux dont l'influence de la lumière produit des résultats ayant une application industrielle ou médicale.

*Chlore et hydrogène.* — La combinaison que le chlore et l'hydrogène contractent volume à volume sous l'influence de la lumière, mérite à plus d'un titre d'être étudiée la première. Elle est en effet typique, c'est la plus simple, la mieux

connue et une de celles qui ont le plus tôt attiré l'attention sur les phénomènes photochimiques. Gay-Lussac et Thénard avaient remarqué qu'elle ne se produisait dans l'obscurité que si on introduit dans le mélange une bougie allumée ou une brique chauffée à 125 degrés. Reconnaissant l'identité d'action de la lumière et de la chaleur dans un grand nombre de phénomènes chimiques, ces savants avaient pensé que la cause de la combinaison pouvait être attribuée à la chaleur développée par les rayons lumineux; mais cette hypothèse ne les satisfaisait pas cependant, car ils connaissaient l'influence chimique prépondérante des rayons violets. Aujourd'hui, on sait très bien qu'à l'insolation le mélange n'atteint pas la température qui serait nécessaire pour produire l'explosion dans l'obscurité, et on reconnaît unanimement que c'est la lumière violette qui agit surtout sur lui.

Mais les recherches des physiciens et des chimistes sont allées encore plus loin; et ils ont cherché à déterminer l'action isolée de chaque rayon sur le mélange gazeux en question. Dans ce but, Fabre et Silbermann (1) ont rempli une cinquantaine de petits tubes bouchés d'un mélange de chlore et d'hydrogène, ils les ont renversés sur une cuve d'eau salée et les ont placés côte à côte. Cela fait, ils ont fait tomber un spectre réel sur cette agglomération de tubes, et il s'en est suivi, dans un bon nombre d'entre eux, une formation variable d'acide chlorhydrique, qui s'est traduite par l'ascension de l'eau dans les tubes. En réunissant les différences de niveau par une ligne, ils ont formé une courbe dont les maxima se trouvent dans les radiations violettes. Cette courbe est modifiée toutefois par l'heure de la journée et l'état hygromé-

<sup>1)</sup> *Ann. chim. et phys.* [3], t. XXXVII, p. 500.

rique de l'atmosphère, car les rayons ultra-violetts sont absorbés avec une grande intensité par l'air humide.

Bunsen et Roscoë (1) sont arrivés à des résultats analogues. L'appareil photométrique qu'ils employaient est de leur invention. Il leur permettait de faire agir successivement les divers rayons du spectre sur une petite quantité d'un mélange gazeux extrêmement explosif, qu'ils obtenaient par l'électrolyse de l'acide chlorhydrique, et qu'ils faisaient barboter avant l'insolation dans un petit laveur d'eau chlorée. Comme ce mélange gazeux détonait dans leur appareil à la seule lueur crépusculaire, ils ont pu constater que la production d'acide chlorhydrique s'accélère peu à peu sous l'influence de la lumière et qu'elle ne devient constante qu'au bout d'un certain temps.

Draper, étudiant l'action photo-chimique du mélange chloro-hydrogéné, avait recueilli du chlore dans deux cloches égales placées sur l'eau salée; et, après avoir exposé l'une d'elles à la lumière solaire, il compara son énergie de combinaison avec celle de l'autre, en ajoutant séparément à chacune d'elles un même volume d'hydrogène. Or, quel ne fut pas son étonnement en remarquant qu'à la lumière diffuse la combinaison était beaucoup plus rapide dans l'appareil qui avait été insolé, et qu'elle pouvait même se produire en dehors de toute lumière, si au préalable le chlore avait été exposé au soleil.

MM. Favre et Silbermann avaient constaté de leur côté que le chlore insolé dégage plus de chaleur que le chlore non insolé, lorsqu'il agit à parité de circonstances sur une dissolution concentrée de potasse.

(1) *Ann. chim. et phys.* [3], LV, p. 352.

Ces faits avaient fait croire à une *allotropie du chlore*, et de même, disait-on (1), qu'il existe un oxygène actif et un oxygène inactif, il existe aussi un chlore actif et un chlore inactif. Si le premier état se rattache à l'électricité, l'autre se rattache à la lumière.

Mais MM. Fremy et Becquerel ont répété et vérifié l'expérience de Draper et ils ont fait voir que, si on insole du chlore absolument pur et sec, on ne lui communique aucune activité particulière. Dans les circonstances où s'était placé Draper, il se formait, disent-ils, un composé oxygéné du chlore plus avide d'hydrogène que le chlore lui-même, ce qui explique la différence.

Les expériences de M. Berthelot, relatives à la dissolution du chlore dans l'eau concordent avec cette interprétation (2).

Néanmoins, la combinaison synthétique de l'acide chlorhydrique peut se produire à l'aide de la lumière artificielle seule, que l'on produit soit avec le magnésium, soit beaucoup plus sûrement en faisant brûler du sulfure de carbone dans du bioxyde d'azote. Dans ces dernières conditions, il n'est même pas indispensable de suivre très exactement les proportions de volume à volume pour déterminer l'explosion du mélange.

*Chlore et combinaisons organiques.* — Gay-Lussac et Thénard avaient remarqué aussi que la plupart des gaz hydrocarbonés étaient décomposés par le chlore à la faveur de la lumière solaire, et qu'il se formait de l'acide chlorhydrique et un dépôt de charbon.

(1) Malagutti, *Leçons élément. de chimie*, 11<sup>e</sup> édit., p. 196.

(2) Berthelot, *Mécanique chim.*, t. II, p. 404.

Aujourd'hui, le chlore est employé journellement en chimie organique comme agent d'addition ou de substitution, et on sait très bien que ses combinaisons sont pour la plupart favorisées par la lumière ou même ne se produisent que sous son influence, et l'on en règle l'accès avec soin. L'acétylène qui s'unit à  $2\text{Cl}$  à une faible lumière diffuse, s'unit au contraire à  $4\text{Cl}$  par un éclaircissement plus vif.

*Eau chlorée.* — Une dissolution aqueuse de chlore placée dans l'obscurité se maintient sans altération. Conservée dans un récipient en verre transparent, même à la lumière diffuse, elle finit par perdre sa couleur jaune. Une fois décolorée, elle ne renferme plus de chlore, mais bien de l'acide chlorhydrique, de l'oxygène et de l'acide chlorique selon Gay-Lussac et Thénard, de l'acide perchlorique selon Millon et Bareswill. Il est inutile de dire que, si on veut conserver longtemps l'intégrité de ce réactif, on doit le maintenir dans des vases opaques, ou dans des flacons jaunes.

*Hypochlorites.* — Ces sels sont très sensibles à la lumière solaire. Les expériences de Fordos et Gelis (1), Riche et Kolb, l'ont établi depuis déjà longtemps. Mais les modifications chimiques qu'éprouvent ces sels ne relèvent pas toutes directement des rayons lumineux ; la lumière ne fait que commencer une action qui est aussitôt modifiée par une autre action chimique indépendante de l'action photo-chimique.

Sous l'influence des rayons solaires, l'hypochlorite subit une dissociation, et l'oxygène sortant de la combinaison se

(1) *Compt. rend.*, t. LXV, p. 580.

CARLES.

fixe sur l'hypochlorite non décomposé pour former d'abord du chlorite et finalement du chlorate mêlé de chlorure. Selon M. Riche, une partie de l'oxygène libre se dégage. Lorsque le chlorure est sec, il suffit d'une température de 40 degrés pour amener sa décomposition, tandis qu'en solution il faut une température plus élevée; et l'oxygène ne se dégage que tout autant que les solutions sont concentrées.

M. Chastaing (1) a étudié l'action séparée des rayons lumineux sur les hypochlorites. Il ressort de ses expériences que les radiations jaunes et rouges abaissent faiblement les chiffres du chlore actif; que ce sont les radiations violettes ou voisines qui transforment les hypochlorites en chlorites. Elles corroborent encore ce qu'on savait déjà, à savoir que le chlorite, aussi bien que le chlorate quand il s'en produit, se forme par fixation de l'oxygène de l'hypochlorite décomposé sur le sel qui ne l'est pas.

*Chlorures métalliques.* — Les chlorures des métaux lourds sont, eux surtout, influencés par la lumière, qui tend à les détruire. L'action est surtout sensible si l'on met en présence un corps hydrogéné sur lequel le chlore pourra se porter. Nous étudierons cette action plus en détail à propos de chaque combinaison métallique; mais nous rappellerons, en passant, que cette observation a suscité la découverte des principaux procédés photographiques.

*Brome, iode et composés.* — Le brome, l'iode et leurs combinaisons sont beaucoup moins sensibles à la lumière

(1) Chastaing, *Action de la lumière sur les médicaments chimiques*. Paris, 1879.

que le chlore et ses composés correspondants. Ainsi un mélange de volumes égaux de vapeur de brome et d'hydrogène ne détone plus aux radiations solaires, et pour produire le phénomène on est obligé de condenser les rayons sur le mélange au moyen d'une lentille.

L'acide iodhydrique gazeux brunit très vite, même à la lumière diffuse, de l'iode est mis en liberté ; et tandis que l'eau chlorée donnait facilement de l'acide chlorhydrique et des composés oxygénés du chlore, l'eau iodée ne devient que lentement acide, en donnant naissance à une petite quantité d'acide iodhydrique. Les iodures et les bromures métalliques sont cependant décomposés à la lumière, et on les emploie aujourd'hui en photographie de préférence aux chlorures, car ils sont moins sensibles à la lumière et ils obéissent mieux à la révélation.

*Soufre.* — Une solution de soufre octaédrique dans le sulfure de carbone laisse déposer du soufre insoluble à l'endroit frappé par un faisceau de lumière solaire, en absorbant les rayons les plus réfrangibles. Toutefois, d'après M. Berthelot, le dépôt de soufre n'a pas lieu si le sulfure de carbone est saturé d'hydrogène sulfuré.

*Acide sulfureux.* — Pour étudier l'action de la lumière solaire sur ce gaz, M. Morren (1) l'introduit dans un tube fermé par deux glaces à faces parallèles. Une lentille incomplètement achromatique forme un foyer rouge et un foyer violet. A ce dernier se forme un nuage qui peu à peu se dépose sur les glaces : c'est un mélange de soufre et d'anhydride sulfurique. De la présence de ces deux corps,

(1) *Compt. rend.*, t. LXIX, p. 399.

il semble résulter que les rayons violets sont à la fois oxydants et réducteurs ; mais il faut concevoir que les actions sont successives au lieu d'être simultanées. Le dépôt de soufre se forme certainement le premier, ce qui trahit la réduction du gaz sulfureux et la mise en liberté de l'oxygène, qui se porte en second lieu sur le gaz sulfureux non décomposé pour former l'anhydride sulfurique. Cette dernière réaction est tout à fait indépendante de la première, qui seule est sous la dépendance directe des rayons réducteurs du faisceau lumineux.

*En solution, l'acide sulfureux est plus sensible encore à l'influence de la lumière, qui au bout de deux mois fait déposer du soufre et détermine encore la formation d'acide sulfurique. Cette décomposition est plus rapide encore dans les flacons en vidange.*

Selon M. Stass (1), il existerait entre l'acide sulfureux préparé à la lumière et l'acide obtenu dans l'obscurité une différence analogue à celle que l'on a attribuée autrefois au chlore insolé ou maintenu à l'abri de la lumière. Ainsi, d'après ce savant :

La solution préparée à l'obscurité donne un précipité blanc de sulfate, dans la solution neutre ou très légèrement acide de nitrate ou de sulfate d'argent, la solution ne se colore pas. Le précipité abandonné à la lumière avec un excès d'acide sulfureux devient gris ; il se forme de l'argent et du sulfate. Le même gaz réduit les acides chlorique, bromique, iodique à l'état de chlorure, bromure et iodure d'argent, sans formation d'argent métallique ni de sulfure d'argent.

(1) Chastaing, *loc. cit.*, p. 47.

L'acide insolé, au contraire, comme aussi, mais à un moindre degré, celui préparé par l'action du soufre sur l'acide sulfurique ou le bioxyde de manganèse, donne avec l'azotate d'argent un précipité gris, et la liqueur noircit en laissant déposer du sulfure. Il réduit les acides chlorique, bromique et iodique avec formation de sulfure, et cela même dans l'obscurité complète (Chastaing).

Il est probable que ces différences tiennent à quelque combinaison étrangère, comme on l'a constaté pour le soi-disant chlore actif ou insolé.

*Hydrogène sulfuré.* — L'hydrogène sulfuré en solution aqueuse se décompose rapidement en eau et en soufre sous l'influence de l'oxygène de l'air, mais la lumière joue aussi son rôle dans cette action chimique. Puisque le rôle prépondérant des rayons violets est d'être réducteurs, et celui des rouges d'être oxydants, il était possible de prévoir à l'avance de quel côté aurait lieu le maximum de décomposition de la solution sulfhydrique. L'expérience répond en effet aux prévisions de la théorie, mais elle n'indique pas nettement que dans la région violette la stabilité de la solution soit différente que dans l'obscurité (1).

*Sulfures alcalines et polysulfures.* — Les solutions de sulfures alcalins se conduisent vis-à-vis de la lumière comme celles de l'hydrogène sulfuré. Quant aux polysulfures, ils s'oxydent d'une façon plus sensible du côté du faisceau rouge que du côté du violet.

(1) *Ann. chim. et phys.* [5], t. XI, p. 170.

Les différences toutefois ne sont pas non plus très nettement tranchées (1).

*Azote et combinaisons oxygénées.* — L'acide azotique concentré et pur se réduit sous l'influence des rayons solaires. Il jaunit et de l'oxygène est mis en liberté. Dans les laboratoires, on est journellement témoin de cette décomposition, qui, une fois commencée, paraît se continuer dans l'obscurité.

*Phosphore.* — La transformation du phosphore blanc en phosphore rouge sous l'influence solaire constitue un des exemples les plus connus, mais aussi les plus curieux d'allotropie. On sait, depuis l'expérience de Bœckmann qui date de 1800, que ce changement se produit à la lumière, aussi bien dans le vide barométrique que dans un gaz inerte, hydrogène ou azote. Cependant on a persisté longtemps à considérer le phosphore rouge comme un oxyde inférieur du phosphore blanc. Sa véritable nature a été établie en 1844 par E. Kopp. Ce sont les rayons violets qui agissent avec le plus d'énergie pour effectuer cette polymérisation. Mais l'action des autres rayons est encore assez sensible pour que M. Draper ait pu, en faisant tomber un spectre très pur sur une plaque de phosphore coulée entre deux verres, et en dissolvant ensuite le phosphore non altéré, obtenir une image du spectre où on pouvait distinguer les raies.

En dirigeant les rayons lumineux sur une dissolution

(1) Chastaing, *Action de l'air et de la lumière*, p. 77.

de phosphore dans le sulfure de carbone, M. Lallemand a produit un dépôt rouge-brun de phosphore insoluble, comme pour le soufre, mais l'action de la lumière est, dans ce cas, moins active pour le phosphore que pour le soufre.

D'après M. E. Baudrimont, une température très basse s'opposerait au rôle actif de la lumière.

Au bout d'un certain temps de conservation au sein de l'eau, le phosphore ordinaire se recouvre encore d'une efflorescence blanchâtre, que l'on désigne quelquefois sous le nom de phosphore blanc, mais qui n'est qu'un état moléculaire particulier du phosphore ordinaire. Cette modification ne se produit que si l'eau est aérée; mais, au dire d'un grand nombre de chimistes, le phénomène n'a pas lieu dans l'obscurité, ce qui assigne aux rayons lumineux un rôle actif encore indéterminé.

*Arsenic et arsenites.* — Lorsque l'arsenic est maintenu dans l'eau pour empêcher son oxydation, une faible partie s'oxyde néanmoins à la faveur de l'air contenu naturellement dans ce liquide, et l'on trouve toujours au bout d'un certain temps une petite quantité d'acide arsénieux en dissolution. Mais aucune expérience n'indique que cette altération soit influencée par la lumière, au moins d'une façon bien sensible.

Il n'en est pas de même des arsénites, employés fréquemment en thérapeutique et en analyse quantitative pour le dosage des hypochlorites. A ce double titre, il était intéressant de savoir s'ils ne se transformaient pas en arséniates sous l'influence de la lumière.

Le problème a été résolu par M. Chastaing (1). La solution qui a servi à ses expériences était formée de :

Acide arsénieux .....	10 grammes.
Potasse caustique.....	en léger excès.
Eau distillée.....	500 grammes.

Cette solution a été exposée à la radiation solaire pendant vingt-cinq jours, et pendant les vingt-cinq nuits elle a été éclairée par la lumière du gaz. Au bout de peu de jours, il a trouvé déjà une oxydation dans le flacon exposé au rayon rouge. Après vingt-cinq jours, elle s'était accentuée davantage, car il existait  $\frac{1}{5}$  environ d'acide arsénique en plus dans le rouge que dans le violet. Sous l'écran de cette couleur, la solution possédait sensiblement le même titre que dans l'obscurité.

Quoique les arsénites et les arséniates aient une action thérapeutique analogue, il n'eût pas moins été intéressant de vérifier si les solutions arsénieuses officinales se conservaient avec l'intégrité de leur titre sans oxydation.

*Sels d'argent.* — L'oxyde d'argent pur est réduit en partie par la lumière solaire. Cette réduction est activée par le contact des matières organiques. L'action du papier est sous ce rapport manifeste, comme on le constate journellement dans les laboratoires, lorsqu'on recueille cet oxyde sur les filtres et qu'on n'éloigne pas les rayons lumineux.

A part le chlorure, le bromure et l'iode, les divers sels d'argent sont peu impressionnés par les radiations solaires; le concours des matières organiques est toujours nécessaire. Aussi, ne nous occuperons-nous que des trois premiers.

(1) *Loc. cit.*, p. 75.

*Chlorure d'argent.* — C'est de tous les composés d'argent celui qui est le plus sensible aux rayons lumineux. Nous avons déjà établi comment cette propriété avait servi de base à la photographie.

Les altérations que ce composé éprouve à la lumière ont été reprises dans ces derniers temps par M. Tomasi en Italie, et par M. Riche en France.

M. Tomasi (1), ayant mis du chlorure en suspension dans l'eau et l'ayant exposé à la lumière, a obtenu la réduction ordinaire; mais il n'a pu constater que des traces d'acide chlorhydrique dans le liquide, même en opérant sur 9 grammes de chlorure d'argent. D'autre part, le chlorure violet desséché et réduit par le zinc a donné une quantité de chlore correspondant à  $\text{AgCl}$  et non à  $\text{Ag}^2\text{Cl}$ .

Ces expériences viendraient contredire l'opinion générale des chimistes, qui pensaient que le chlorure, par la lumière, perdait la moitié de son chlore.

Dans une seconde note, le même auteur prétend : 1° que le chlore mis en suspension dans de l'eau saturée de chlore prend au soleil une teinte violette qui ne se modifie plus; 2° que le chlore sec enfermé dans un tube scellé devient violet à la lumière, mais reprend sa couleur normale dans l'obscurité; 3° que le chlorure violet sec, agité dans l'obscurité avec de l'eau de chlore, reprend sa couleur blanche après quelques heures; 4° que le chlorure violet bouilli dans l'acide azotique, puis lavé, redevient bleu au contact de l'eau de chlore.

Dans une note postérieure à la précédente, M. Riche (2)

(1) *Comptes rendus*, Institut lombard, 1878, et *Journ. pharm. et chim.*, mars 1879, p. 293.

(2) *Journ. pharm. et chim.*, t. XXIX, p. 392.

n'admet pas que le chlorure argentique ne soit pas décomposé par l'action solaire, et il publie en réponse les résultats de diverses expériences qu'il a entreprises sur la même question depuis douze ans. Ces essais ont porté sur des poids de chlorure d'argent qui vont de 0,300 à 0,932; l'exposition à la lumière a varié de huit mois à deux ans. A la fin de la période d'expérience, ce savant a trouvé : qu'il existait toujours du chlore en dissolution dans l'eau et que le poids d'argent contenu dans le précipité insolé était variable. De la comparaison des nombres relevés, il conclut :

1° Que la lumière attaque incontestablement le chlorure d'argent en présence de l'eau; que la liqueur devient acide et à un moment donné exhale même l'odeur du chlore; que l'action est très lente; qu'il faut renouveler souvent les surfaces;

2° Que les quantités d'argent contenues dans les divers chlorures insolés ne correspondent ni à  $\text{AgCl}$ , ni à  $\text{Ag}^2\text{Cl}$ , mais plutôt à  $\text{Ag}^8\text{Cl}^2$ . Il est permis, toutefois, de penser qu'à l'époque où l'on a arrêté l'opération, la réduction n'était pas encore complète, et qu'il existait au centre des flocons des parties non réduites, comme il était facile de le prouver en traitant le chlorure par l'ammoniaque. Sous l'influence de ce réactif, le chlorure insolé se scindait effectivement en deux parties : chlorure d'argent qui entrait en dissolution et argent métallique.

Plus récemment encore (1), M. Tomasi a repris ses expériences et en tire ces conclusions : que le chlorure d'argent éprouve sous l'influence des rayons solaires une décomposition partielle proportionnelle à sa surface, au temps d'inso-

(1) *Journ. pharm. et chim.*, 8<sup>e</sup> série, t. 1, p. 224.

lation et à l'intensité de la lumière; si bien que le chlorure insolé serait formé d'un mélange en proportions variables de  $\text{AgCl}$ ,  $\text{Ag}^2\text{Cl}$  et  $\text{Ag}$ .

Ces conclusions ressemblent beaucoup à celles de M. Riche.

Lorsqu'on projette un spectre sur un écran recouvert de chlorure d'argent fraîchement préparé, on constate d'abord, comme on pouvait le prévoir d'après ce que nous savons déjà, que le sel noircit dans la partie la plus réfrangible seulement.

Mais si, avant l'action du spectre, l'écran recouvert de chlorure a été soumis soit à la lumière diffuse, soit à l'action des rayons les plus réfrangibles, on s'aperçoit, dans la seconde action du spectre, que la portion impressionnée est d'abord plus grande; mais, fait plus remarquable, c'est qu'il s'est formé du côté des rayons les moins réfrangibles d'abord une teinte rose, suivie d'une couleur bleue, tandis que dans la région la moins lumineuse il s'est produit une légère décoloration (1).

Si l'on exalte la sensibilité de la couche de chlorure en l'imprégnant d'azotate d'argent, le spectre de réduction développé par la lumière s'étend encore plus loin vers le bleu et arrive jusqu'au rouge en présentant deux *maxima* bien marqués.

Les matières organiques susceptibles, sous l'influence d'une légère température, de réduire le chlorure d'argent, le sensibilisent comme le nitrate. Bien mieux, Talbot a montré que l'action réductrice du composé organique pouvait s'exercer aussi bien après que le chlorure avait subi l'action de la lumière, et alors même que la réduction était

(1) E. Becquerel, *De la lumière*, t. II, p. 84.

presque insensible à l'œil nu. Dans ces conditions, le produit organique révèle l'action de la lumière en réduisant l'argent dans tous les endroits où elle a frappé, et en proportion de son activité chimique (1).

Cette curieuse observation a donné naissance à la photographie sur papier.

Nous aurons soin à ce sujet de ne pas oublier une remarque de M. Niepce de Saint-Victor (2) qui ne le cède certainement pas à la première en intérêt. Au lieu d'impressionner le chlorure d'argent le premier, dit ce physicien, on peut, au contraire, soumettre d'abord à l'action de la lumière l'agent révélateur. Il emmagasine l'activité chimique des rayons actifs, et, lorsqu'on le mettra en contact avec le sel d'argent, il le réduira dans les points impressionnés. L'expérience est facile à réaliser avec un papier imprégné d'acide pyrogallique, que l'on expose dans la chambre noire et que l'on met ensuite en contact avec le sel d'argent dans l'obscurité.

Mais voici qui est encore plus remarquable : du papier non préparé et insolé possède la propriété de noircir dans l'obscurité le papier sensible sur lequel on le place. Il a fait provision lui-même d'activité photo-chimique et il peut la rendre manifeste, fût-ce même après trois mois de conservation dans un étui de fer-blanc, ou dans n'importe quel gaz. Cette activité persistante n'est pas cependant générale à tous les rayons. Pour le démontrer, on prend une feuille de papier imprégnée d'azotate d'urane ou d'acide tartrique, et on l'expose non pas à la lumière blanche, mais sous un

(1) Talbot, *Phil. Mag.*, t. XIV, p. 196.

(2) *Journ. pharm. et chim.*, 5<sup>e</sup> série, t. VI, p. 335.

écran formé de plusieurs bandes offrant les diverses teintes du spectre. Si, après avoir ainsi insolé ce papier, on le porte dans l'obscurité et on l'arrose sous forme de trainée par une solution de nitrate d'argent, il se produira immédiatement une coloration très forte dans les parties exposées aux rayons bleu, indigo, violet, et nulle teinte dans les autres.

Si l'on renouvelle la même expérience avec du papier amidonné, et qu'après l'avoir semblablement insolé on l'immerge dans une solution d'iodure de potassium, il se produira une couleur intense sur les parties influencées par les rayons les plus réfrangibles, mais qui ira en décroissant et deviendra nulle dans les régions correspondantes aux rayons moins réfrangibles.

*Bromure d'argent.* — Ce sel jouit de propriétés analogues à celles du chlorure, mais il est moins sensible. Comme pour le chlorure, lorsqu'il est imprégné de nitrate, on voit sa sensibilité s'accroître et, comme lui, il obéit à la révélation. Le mélange d'iodure produit un effet analogue. C'est ce qui a déterminé les photographes à préférer le bromure au chlorure, parce qu'il est mieux impressionné par les rayons moins réfrangibles.

*Iodure d'argent.* — C'est, des trois sels d'argent, le moins sensible à l'action de la lumière, mais c'est celui qui donne les meilleurs résultats à la révélation. Nous venons de dire qu'on le mélangeait le plus souvent au bromure, qui le sensibilise. C'était de l'iodure qui existait sur les plaques d'argent que Daguerre plaçait dans la chambre obscure pour recevoir les images. Mais cet iodure, il le formait de toutes pièces en exposant la plaque métallique aux vapeurs d'iode.

Sous l'influence variable des divers rayons et avant même de changer de nuance, la couche sensible prenait la propriété de condenser la vapeur de mercure en un amalgame dont le blanc mat faisait les clairs de l'épreuve.

M. E. Becquerel (1) a observé avec les plaques iodées de Daguerre et mieux qu'avec le chlorure, dont nous avons déjà parlé, la continuation de l'action photo-chimique par les rayons les plus réfrangibles, ainsi que l'action photo-chimique *inverse* des rayons rouges.

Dès 1839, Herschell avait, du reste, observé l'action particulière de ces derniers rayons : elle a depuis été contrôlée par Draper, Foucault, Fizeau et Claudet, et l'on sait aujourd'hui que, si l'on dépose à la surface d'une lame d'argent une couche d'iodure assez épaisse, cette couche, quelle que soit l'impression reçue, est complètement *désimpressionnée* par l'exposition à la lumière rouge et peut servir après, comme si elle venait d'être iodée. Avec une couche mince, on observe au contraire des effets de continuation, comme ceux qui se produisent avec des rayons un peu plus réfrangibles. (Diet. Wurtz, art. LUMIÈRE.)

On peut encore mesurer l'action photo-chimique de la lumière sur les plaques daguerriennes, par le courant qu'elles produisent lorsqu'on s'en sert pour faire un élément de pile. Un tel élément formé de deux lames iodées est inhabile à donner de l'électricité quand on le plonge dans de l'acide sulfurique faible; mais si l'on en éclaire une, elle subit aussitôt une réduction qui décide de la production du sens et de l'intensité du courant (2).

(1) Becquerel, *loc. cit.*

(2) Becquerel, tome II, p. 121.

L'iodure d'argent qui existe dans le collodion dont on se sert pour faire les clichés photographiques, est aussi peu sensible à la lumière que celui des plaques de Daguerre. Mais il possède la propriété non seulement de se réduire sous l'influence du révélateur organique, mais encore d'entraîner la décomposition d'un autre sel d'argent. En effet, si l'acide gallique révélateur est mélangé de nitrate d'argent, celui-ci est réduit au contact des parties impressionnées, de sorte que l'image contient plus d'argent qu'il ne s'en serait déposé si la couche impressionnable fût seule entrée en jeu. (Dict. Wurtz, art. LUMIÈRE.)

*Sels d'or.* — Les sels d'or se conduisent vis-à-vis de la lumière comme les sels d'argent, mais ils sont moins impressionnables. Le charbon, lorsqu'il est aidé par la lumière, les réduit, et en cela il agit comme les matières hydro-carbonées.

Lorsqu'on projette un spectre sur un papier imprégné de chlorure d'or, il se forme très lentement une image jaune brun des diverses parties du spectre comprises entre E et I. Mais l'action, quoique lente, se continue dans l'obscurité, comme on peut s'en rendre compte en enfermant ce papier dans un manchon. Au bout de quelques heures, l'image se sera davantage accentuée. (Dict. Wurtz, art. LUMIÈRE.)

*Sels de platine.* — Les sels de platine résistent assez bien à l'action des rayons lumineux. Cependant le chlorure de platine additionné d'un excès d'eau de chaux se trouble sous l'influence de la lumière, tandis qu'il se maintient inaltéré dans l'obscurité.

*Sels de mercure.* — L'action de la lumière sur les prépa-

rations mercurielles intéresse surtout la pharmacie, car les divers produits qui prennent naissance dans cette décomposition sont moins actifs ou acquièrent au contraire un surcroît d'activité thérapeutique.

Les *oxydes de mercure* sont très sensibles à l'action photo-chimique des divers rayons. Davy a observé que le protoxyde obtenu avec le calomel et la potasse se transforme en métal et bioxyde rouge dans les rayons de cette couleur. Il est vrai de dire que cette même transformation se passe sous l'influence de la chaleur seule.

Le bioxyde *rouge* et plus encore le *jaune* obtenu par précipitation sont facilement dissociés sous l'influence des rayons isolés. Les violets et les bleus le décolorent; les verts agissent aussi comme réducteurs, mais leur action est moins rapide que celle des premiers. Quant aux jaunes et aux rouges, ils sont peu actifs (1).

De là, l'indication pour les pharmaciens de conserver les deux oxydes mercuriques dans des flacons jaune foncé, qui ne laissent passer que quelques rayons verts peu actifs.

Les *iodures* sont eux-mêmes aussi impressionnables, et leur état de divisibilité n'est pas sans influencer leur résistance aux agents lumineux. Ainsi d'après Hunt, l'iodure mercurique, qui est toujours altéré par les rayons bleus et rouges, offre plus de stabilité lorsqu'il a été obtenu par précipitation que lorsqu'il a été préparé par simple trituration des éléments qui le composent; mais ce dernier procédé n'est pas adopté par le formulaire légal.

L'*iodure mercurieux* est encore plus instable. Sous l'influence des radiations les plus réfrangibles ce sel perd de

(1) Becquerel, tome II, p, 69-95.

l'iode. Une partie toutefois se combine à du proto-iodure non encore altéré et forme une petite quantité de biiodure. On évitera cette altération en enfermant le sel dans des flacons jaune-rouge.

Le *calomel* exposé à la lumière devient jaune, puis gris par suite d'une décomposition partielle en mercure et en sublimé. Lorsqu'il est mélangé à certaines matières organiques, cette décomposition paraît encore plus rapide.

Le *bichlorure de mercure* pur est inaltérable à la lumière, mais il perd cette qualité en présence de matières organiques; les rayons violets agissent seuls dans cette circonstance. En présence de l'acide oxalique, la transformation du sublimé en calomel est si rapide sous l'influence des rayons solaires que Uloth (1) a proposé de préparer le calomel de cette façon. Cette méthode, on le devine, ne donne que de très mauvais résultats.

Lorsque le bichlorure de mercure est en solution, l'action décomposante des matières organiques en présence de la lumière est encore plus rapide. Ainsi une solution de chlorure mercurique renfermant de l'acide oxalique ou de l'oxalate d'ammoniaque donne rapidement à la lumière du protochlorure et de l'acide chlorhydrique ou du chlorhydrate d'ammoniaque et il se dégage de l'acide carbonique (2).

Le sublimé en solution aqueuse alcoolisée est toujours préparé à l'avance dans les officines sous le nom de *liqueur de Van Swieten*. Or, cette préparation, au bout d'un certain temps d'exposition à la lumière diffuse, laisse déposer une poudre blanche, que le contact des alcalis noircit; c'est du

(1) *Year book of pharm.*, 1871, p. 185.

(2) Becquerel, *loc. cit.*, t. II, p. 69-95.

calomel. On aurait un médicament plus stable en remplaçant l'alcool, matière organique, par du chlorhydrate d'ammoniaque, qui faciliterait aussi bien la solubilité du sublimé, et en n'employant que de l'eau distillée bien exempte de matières organiques; car le rôle de ces matières serait le même, en face de la lumière, que celui de l'alcool.

Enfin, au point de vue de l'analyse quantitative, nous rappellerons que d'après Hunt (1) les solutions mercuriques insolées peuvent donner des précipités de composition différente que ceux fournis par les mêmes solutions maintenues dans l'obscurité.

*Sels de plomb.* — La *litharge* et le *minium* s'oxydent à l'air sous l'influence de la lumière. L'*acide plombique*, lorsqu'il est humide, perd de sa couleur brune dans les rayons rouges, mais n'est point décomposé dans les rayons violets. L'*iodure de plomb* résiste bien lorsqu'il est pur, mais il contracte par son exposition à la lumière une plus grande instabilité vis-à-vis des matières organiques. Selon Schmidt, il se transforme partiellement en carbonate et peroxyde, sous l'influence simultanée de l'humidité, de l'air et de la lumière.

Lorsqu'on le mélange à de l'amidon, il est réduit par les rayons lumineux et donne naissance à de l'iodure d'amidon bleu (2).

*Sels de cuivre.* — Une plaque de cuivre exposée comme une plaque daguerrienne aux vapeurs de l'iode, du brome ou du chlore, se recouvre bientôt d'une couche mince d'iodure, bromure ou chlorure de cuivre qui noircissent à la lumière.

(1) *Phil. trans.*, 1842, p. 181.

(2) Roussien, *Bull. Soc. phot.*, t. II, p. 149.

L'iodure cependant est peu impressionnable; le bromure éprouve un maximum en D; mais le chlorure noircit dans tous les rayons du spectre visible et même en deçà de A. Le maximum d'effet chimique correspond au maximum lumineux, puis il s'affaiblit progressivement dans les portions d'une réfrangibilité extrême (1) (Dict. Wurtz art. LUMIÈRE).

*Sels de fer.* — Au contact de la lumière les *sels ferriques* ont une tendance à être réduits en sels ferreux. Cette réduction est générale en présence des matières organiques.

D'après Grotthus le sulfocyanure ferrique se réduirait en quelques minutes au foyer d'un miroir concave placé au soleil. Les rayons bleus seraient les plus actifs; mais l'action est déjà manifeste avec la lumière artificielle d'une lampe.

La solution de chlorure ferrique dans l'acide oxalique est, au dire de Draper, réduite à l'état de sel ferreux et il se dégage de l'acide chlorhydrique et du gaz carbonique.

M. Poitevin a utilisé l'action réductrice de la lumière sur les sels ferriques en présence des matières organiques pour produire des épreuves positives. Il mêle pour cela une solution d'acide tartrique à 10 p. 0/0 avec une solution de chlorure ferrique à 20 p. 0/0. Dans l'obscurité, le mélange peut se conserver indéfiniment, et étendu sur du papier il sèche très facilement. Mais, si on expose à la lumière cette feuille de papier, les parties éclairées contiendront du chlorure ferreux qui est hygrométrique et qui comme tel sera susceptible de retenir les poudres ténues. On fera donc apparaître une image des parties éclairées en utilisant soit les

(1) Becquerel, *loc. cit.*, t. II, p. 97.

réactions chimiques des sels ferreux, soit leur propriété de rendre adhérentes les poudres colorées (1).

On obtient des effets analogues selon Herschell avec les tartrates et citrates doubles de fer et d'ammoniaque.

On sait d'après une observation ancienne de Chevreul que le *bleu de Prusse* se décolore dans le vide lorsqu'on l'expose au soleil. Le produit perd avec sa couleur du cyanogène et de l'acide cyanhydrique, mais il retrouve à l'air sa teinte bleue en reprenant de l'oxygène. Le même effet se produit sur les étoffes teintes avec le bleu de Prusse lorsqu'on les expose à la radiation solaire; mais sous l'influence de l'air dans l'obscurité, elles absorbent de l'oxygène et leur couleur primitive se rétablit. On a pu ainsi obtenir à plusieurs fois, avec une même quantité de bleu de Prusse, des colorations et des décolorations alternatives.

Dans le même ordre d'idées, si l'on insole un morceau de papier imprégné de ferrocyanure de potassium, et ensuite de chlorure ferrique, il se produit une coloration bleue due à la réduction d'un des deux sels; puis le papier se décolore au soleil pour reprendre sa couleur dans l'obscurité, comme nous l'avons vu pour les tissus. (*Dict. Wurtz*, art. LUMIÈRE.)

Draper (2) recouvre une feuille de papier d'une solution de bleu de Prusse dans l'oxalate d'ammoniaque, puis il l'expose à la lumière sous un négatif. Les portions illuminées bleuissent légèrement et la coloration devient très intense dans un bain d'acide chlorhydrique faible. Après lavage et séchage, on obtient une image qui disparaît par la lumière et se reproduit dans l'obscurité. (*Dict. loc. cit.*)

(1) Poitevin, *Ann. chim. et phys.* [3], t. LXII, p. 192.

(2) *Bull. Soc. phot.*, t. VII, p. 209.

En pharmacie, on a constaté bien des fois depuis Berzelius que les solutions alcooliques de perchlorure de fer sont rapidement réduites à la lumière, qu'elles se décolorent, qu'il se dépose de l'oxyde de fer et que la liqueur contient du protochlorure.

Le phénomène est encore plus accentué dans la teinture de Bestuchef (1), qui n'est autre chose qu'une dissolution éthéro-alcoolique de perchlorure de fer, peu usitée aujourd'hui, car la thérapeutique moderne n'accepte que les médicaments de composition stable et bien définie. M. Chastaing (2) a étudié l'action des divers groupes de rayons lumineux sur cette teinture ferrique et il a constaté au mois de mars que la décoloration du médicament sensible dès le douzième jour dans les rayons violets était complète après dix-huit jours, et que tout le persel s'était transformé en protosel sans dépôt, tandis que dans les rayons jaunes et dans l'obscurité il y avait au bout de ce temps précipitation de sesquioxyde et très légère atténuation de la couleur naturelle de la solution.

On a cherché à utiliser l'action réductrice de la lumière sur les solutions aqueuses d'iodure de fer peroxydées (3), mais le rôle de cet agent physique est inconstant, et pour notre part nous ne l'avons jamais vu réussir. Mais on y a recours quelquefois (?) avec succès, lorsque la solution contient des matières organiques, telles que du miel, de la gomme. On a même indiqué d'exposer le sirop d'iodure de fer jaune à la lumière pour le décolorer (4), mais il n'est

(1) Guibourt, *Pharmacopée raisonnée*, t. II, p. 91, et Soubeiran, rev. par Regnaud, *Traité de pharmacie*, t. II. p. 604.

(2) *Loc. cit.*, p. 99.

(3) Dorvault, *Officine* (art. *Iod. de fer*).

(4) Cartheige, *Journ. pharm. et chim.*, juillet 1869.

pas sûr que le médicament ne soit pas altéré dans sa composition chimique ; aussi ne peut-on pas recommander cette méthode d'ailleurs inconstante à tous égards.

*Sels ferreux.* — Ces sels ont une tendance très marquée à passer à l'état de persels de fer lorsqu'ils sont en présence de l'air ou de l'oxygène, tendance qui se trouve bien établie par la coloration ocreuse qui succède vite à leur couleur verte et par leur rôle réducteur sur le chlorure d'or, l'acide azotique, etc... Mais ce rôle, qui est activé par la chaleur, l'est aussi par la lumière et inégalement par les divers rayons lumineux.

Qu'on place, en effet, comme l'a fait M. Chastaing (1) à égale température et pendant le même temps, une solution de sulfate ferreux dans l'obscurité, ou sous un écran rouge ou violet, et l'on trouvera, en dosant le sel ferreux resté indécomposé par le permanganate de potasse, que cette oxydation selon le cas est très variable comme l'établissent les chiffres ci-dessous :

	Temps indéterminé.	Du 20 au 21 mai.	Du 20 au 25 août.	Du 15 au 20 nov.
Oxydation dans l'obscurité.	1.000	1.000	1.000	1.000
Oxydation dans le rouge.	1.480	1.550	1.250	1.210
Oxydation dans le violet.	0.148	0.390	0.450	0.580

C'est-à-dire que l'oxydation est plus considérable dans le rouge et constamment plus faible dans le violet.

Cette action se constate aussi avec la solution d'iodure ferreux qui, on le sait, est journellement usitée en pharmacie. Ce sel fixe de l'oxygène, précipite de l'oxyiodure du ses-

(1) Chastaing, *Action de l'air et de la lumière sur les médicaments*, p. 81.

quioxycde de fer et une petite quantité d'iode qui se transforme partiellement en acide iodhydrique. Cet effet se produit dans toutes les radiations, mais il est maximum dans les moins réfrangibles, dans les proportions de 1 dans l'obscurité pour 1,5 dans les rayons rouges (Chastaing).

De là, l'indication de conserver ces solutions dans des flacons violets, et plus sûrement de les additionner de sulfure de fer hydraté, qui les préserve à tout jamais de l'oxydation comme l'a indiqué récemment M. P. Carles (1).

*Sels de bismuth.* — Les sels de bismuth lorsqu'ils sont purs ne sont pas influencés par la radiation solaire. Cependant Soubeiran recommande (2) ainsi que plusieurs pharmacologistes de dessécher le sous-nitrate à l'abri des rayons lumineux, car ils colorent en gris violacé la partie du sel qui est en contact avec le papier ou autres matières organiques. Plusieurs auteurs ont constaté aussi ce fait qui, disent-ils, ne se produit pas avec le sous-nitrate de bismuth bien purifié. Ils attribuent plutôt la réduction à des parcelles de sel d'argent, qui souillent souvent ce médicament.

*Sels de chrome.* — L'acide chromique et les bichromates sont réduits à la lumière par les matières organiques. Ainsi, un papier imprégné de bichromate se colore à la lumière en brun, une solution alcoolique d'acide chromique dépose de l'oxyde de chrome (3).

C'est en utilisant l'action du bichromate de potasse sur la gomme ou l'albumine et sur la gélatine que Talbot et Poitevin ont fondé leur méthode héliographique.

(1) *Bulletin de la Société de pharmacie de Bordeaux*, juin 1880.

(2) Soubeiran et Regnauld, *Traité de pharm.*, t. II, p. 651.

(3) *Bibl. de Genève*, nouv. série, t. XXIII, p. 414.

*Sels de molybdène.* — Ils se colorent en bleu à la lumière en se réduisant. Comme le bleu de Prusse, dans l'obscurité ils reprennent de l'oxygène ; mais de ce fait, ils perdent au contraire leur couleur (1).

*Sels d'urane.* — L'azotate est réduit par la lumière et laisse déposer de l'oxyde vert lorsqu'il est en dissolution. Du papier imprégné de ce sel est faiblement impressionné par la radiation lumineuse ; mais, comme les parties réduites ont la propriété de fixer l'or et l'argent et de renforcer l'image, on comprend que l'on puisse faire avec les composés d'urane un bon papier pour positif (2).

§ II. — Composés organiques.

Quand la lumière agit sur un corps organique, elle en détermine ou elle en active l'oxydation en général, et il se dégage en même temps de l'acide carbonique. Souvent cependant, le phénomène est beaucoup plus complexe, comme nous aurons l'occasion de l'indiquer à propos de chacun des corps que nous allons passer en revue. Nous commencerons l'étude de l'action de la lumière sur les composés organiques par celle des carbures.

*Essence de térébenthine.* — On sait que sous l'influence de l'oxygène, l'essence de térébenthine donne naissance à de l'acide acétique (3), à de l'acide formique, à du cymène

(3) Phipson, *Bulletin de la Société phot.*, t. IX, p. 286.

(4) Tunny, *Bull. Soc. chim.*, 1865, t. III, p. 320.

(1) Persoz. *Ann. chim. et phys.* [3], t. XXXI, p. 442.

(Wright) et qu'il y a production d'acide carbonique. La facilité avec laquelle cet oxygène est absorbé et fait dégager le gaz carbonique a été mesurée surtout par M. Berthelot (1). Pour Schœnbein cet oxygène est transformé en ozone; M. Berthelot estime que l'oxygène est fixé par le carbure à l'état de combinaison peu stable, comparable à l'acide hypoazotique et apte à oxyder un très grand nombre de corps sur lesquels l'oxygène libre est sans effet (2). C'est pour cette raison que l'essence agitée avec une dissolution d'acide malique le transforme en acide oxalique et qu'elle décolore l'indigo dans de semblables conditions.

Mais cette oxydation est lente dans l'obscurité; la chaleur l'influence sensiblement, mais elle est activée surtout par la lumière (3). D'après M. Chastaing (4) elle serait double dans les rayons rouges que dans l'obscurité et triple dans les rayons violets. Ces phénomènes sont surtout sensibles avec l'essence ancienne. Mais l'essence récemment préparée se conduit de même, à cette différence près que l'absorption de l'oxygène est plus tardive, mais son action est bientôt identique.

L'essence de citron qui est un corps très voisin de l'essence de térébenthine sous tous les rapports est influencée par la lumière de la même façon, en donnant naissance aux mêmes phénomènes. (Chastaing.)

L'essence de romarin, qui est formée par un carbure  $C^{20}H^{16}$ , tenant en dissolution une grande quantité de camphre

(1) *Ann. chim. et phys.* [4], t. XVI, p. 165.

(2) *Ann. chim. et phys.* [3], t. LVIII, p. 426.

(3) Sobreno, *Compt. rend.*, t. XXXIII, p. 66.

(4) *Loc. cit.*, p. 83.

du Japon, est également remarquable par la facilité avec laquelle elle absorbe l'oxygène humide sous l'influence de la lumière solaire (1) en donnant naissance à des cristaux d'hydrates, semblables à ceux que produit l'essence de térébenthine.

*L'essence de lavande* et autres, dont la composition et la constitution se rapprochent beaucoup de l'essence de térébenthine, se conduisent comme elle vis-à-vis de la lumière.

Il existe encore d'autres essences répondant à des fonctions chimiques différentes qui éprouvent de la part de la lumière des modifications importantes. Certaines renferment des aldéhydes auxquelles elles doivent de fixer l'oxygène pour se transformer en acides. *L'essence d'amandes amères* et *celle de cannelle* se conduisent ainsi. Placées sous des écrans différemment colorés, elles s'oxydent aussi avec une intensité dissemblable, qui est maxima dans le bleu violet, mais beaucoup plus grande dans le rouge que dans l'obscurité. (Chastaing.)

*Pétroles.* — Quelques expériences entreprises par M. Grotowsky sur ces carbures lui ont montré que lorsqu'ils sont exposés dans certaines conditions à la lumière solaire, ils absorbent une certaine quantité de l'oxygène de l'air et le convertissent en ozone. Nous avons déjà vu que pareil phénomène se produisait pour l'essence de térébenthine selon Schœnbein, et pour d'autres hydrocarbures selon Kulbmann et Phipson. Selon Grotowsky, il ne se forme aucune combinaison chimique entre le pétrole et l'ozone, et la présence

(1) Lallemand, *Ann. chim. phys.* [?], t. LVII, p. 404.

de ce gaz ne se traduit que par un changement dans l'odeur du carbure, par l'attaque des bouchons et par une combustibilité plus difficile.

Le bitume de Judée qui a servi à Nicéphore Niepce comme matière impressionnable dans ses premiers essais, devient insoluble dans les carbures et spécialement dans l'huile de naphte lorsqu'il a été longtemps impressionné par la radiation solaire.

*Résine de gäiac.* — L'action de la lumière sur cette résine est des plus curieuses. Les phénomènes qu'elle subit sous l'influence des divers rayons ont été étudiés par J. Herschell et E. Becquerel. M. Becquerel (1) la traite d'abord par l'eau pour en séparer les matières extractives ; puis il la sèche et en fait une dissolution dans l'alcool, dont il imprègne des papiers. Sur une de ces feuilles il projette un spectre lumineux. Au bout de quelques heures la résine est oxydée entre H et P et prend une coloration bleue dont le maximum d'intensité tombe entre I et M. Cela fait, il prend une autre feuille préparée et la bleuit instantanément en la plongeant dans un bain d'eau de chlore comme la première. Il la soumet à l'influence du spectre. Au bout de quelques heures les portions éclairées par les faisceaux visibles sont décolorées proportionnellement à l'intensité lumineuse des rayons. Enfin il fait tomber le spectre lumineux sur une feuille imprégnée de résine sans exclure la lumière diffuse ; sous son influence le fond du papier prend une teinte verdâtre, mais les endroits frappés par les rayons de A à F res-

(1) E. Becquerel, *De la lumière*, t. II, p. 98.

tent blancs et sont préservés de l'oxydation par la lumière même. Plus loin, apparaît la coloration bleue, elle croît peu à peu jusqu'à un maximum dans l'extrême violet ; puis, elle diminue pour croître de nouveau et atteindre un autre maximum beaucoup plus foncé que le premier dans l'ultra-violet, à la place sans doute où il se produirait sous l'action de la lumière diffuse. (*Dict. Wurtz ; art. LUMIÈRE*).

*Huiles.* — Toutes les huiles grasses exposées à l'air absorbent sans exception de l'oxygène, augmentent en poids de quantités variables selon l'espèce et, pour une même espèce, selon les conditions différentes où elles se trouvent placées. Selon Th. de Saussure, l'oxygène se porte sur le carbone et donne naissance à de l'acide carbonique qui se dégage. Selon M. Cloëz, et c'est aujourd'hui l'opinion généralement accréditée, l'oxygène se porte à la fois sur le carbone et l'hydrogène qui éprouvent chacun une perte, tandis qu'il y a fixation d'oxygène étranger.

Parmi les causes qui influencent le plus l'intensité et la rapidité de l'oxydation, nous citerons la chaleur et la lumière. Comme la question est d'un intérêt majeur à la fois pour les arts, la pharmacie et l'hygiène, nous allons développer en détail quel est le rôle de ce dernier agent physique dont le rôle prépondérant rentre seul dans notre sujet. Nous ne saurions mieux faire, vu l'importance capitale de la question, que de laisser la parole à M. Cloëz lui-même, qui a traité la matière avec toute sa compétence bien connue, dans sa thèse inaugurale à l'école supérieure de pharmacie de Paris, 1866. Comme ce travail est rare, nous comptons que l'on nous saura gré de rapporter *in extenso* les expériences de ce savant.

M. Cloëz s'exprime ainsi :

« Je voulais me borner d'abord à constater dans mes recherches la part d'influence que la lumière exerce sur la marche du phénomène de l'oxydation des huiles ; mais cette partie de la question ne pouvant pas être traitée isolément, j'ai dû instituer en outre quelques expériences relatives à l'action de la chaleur.

» Toutes les expériences sur l'influence de la lumière et de la chaleur ont été faites comparativement et dans des conditions aussi semblables que possible ; elles ont porté sur quatre espèces d'huiles, dont deux non siccatives, l'huile de sésame et l'huile de ricin, et deux parfaitement siccatives, l'huile de pavot ou d'œillette et l'huile de lin.

» Chacune de ces huiles a été exposée à l'action de l'air dans six conditions différentes de lumière, savoir :

- 1° Dans une cage en verre incolore transparent ;
- 2° Dans une cage semblable en verre coloré en rouge par l'oxydure de cuivre ;
- 3° Dans une cage en verre jaune enfumée ;
- 4° Dans une cage en verre vert ;
- 5° Sous le verre bleu ;
- 6° Enfin dans l'obscurité complète.

» On a pris 10 grammes de chaque espèce d'huile dans des capsules en verre, comme dans les expériences précédentes. Ces capsules ont été ensuite placées dans les cages les unes au-dessus des autres et supportées par des lames en verre incolore parfaitement transparent.

» L'exposition à l'air a duré cent cinquante jours, du 16 juillet 1864 au 12 décembre suivant ; en pesant toutes les capsules, on a constaté par l'augmentation de poids la marche de l'oxydation, très différente pour la même huile, suivant

qu'elle est exposée à la lumière directe, à la lumière transmise à travers des verres colorés et dans l'obscurité.

» Les tableaux suivants comprennent les nombres qui représentent le changement de poids constaté à diverses époques de l'expérience sur les capsules contenant toutes primitivement le même poids des diverses sortes d'huile.

» Il est bien clair que les nombres consignés dans ces tableaux ne sont que relatifs; ils pourraient être différents et conserver encore la même signification. Si l'expérience était faite à une autre époque de l'année, par exemple du mois de décembre au mois de juin, les résultats resteraient toujours comparables entre eux. C'est là le point essentiel qu'il ne faut pas perdre de vue.

TABLEAU I

RÉSULTATS DE L'OXYDATION DE L'HUILE DE LIN A LA LUMIÈRE  
ET DANS L'OBSCURITÉ

Après.	Verre incolore.	Verre rouge.	Verre jaune.	Verre vert.	Verre bleu.	Obscurité.
Jours.						
10	0,294	0,038	0,051	0,024	0,155	0,006
20	0,481	0,089	0,152	0,071	0,493	0,013
30	0,492	0,324	0,537	0,377	0,531	0,020
40	0,533	0,647	0,673	0,692	0,589	0,031
50	0,541	0,662	0,678	0,719	0,594	0,042
60	0,549	0,659	0,676	0,734	0,601	0,054
70	0,578	0,666	0,681	0,745	0,618	0,069
80	0,607	0,678	0,689	0,752	0,636	0,088
90	0,630	0,686	0,704	0,764	0,655	0,109
100	0,651	0,704	0,729	0,779	0,678	0,150
110	0,668	0,728	0,751	0,794	0,698	0,210
120	0,686	0,749	0,767	0,812	0,720	0,324
130	0,706	0,775	0,786	0,833	0,738	0,436
140	0,722	0,789	0,804	0,841	0,752	0,554
150	0,738	0,802	0,821	0,853	0,760	0,687

TABLEAU II  
RÉSULTATS DE L'OXYDATION DE L'HUILE DE PAVOT

Après.	Verre incolore.	Verre rouge.	Verre jaune.	Verre vert.	Verre bleu.	Obscurité.
Jours.						
10	0,208	0,004	0,006	0,002	0,074	0,000
20	0,459	0,011	0,032	0,008	0,365	0,003
30	0,521	0,124	0,268	0,116	0,549	0,005
40	0,520	0,322	0,471	0,307	0,613	0,008
50	0,498	0,484	0,612	0,492	0,608	0,012
60	0,461	0,598	0,667	0,609	0,587	0,018
70	0,434	0,642	0,670	0,672	0,572	0,039
80	0,412	0,659	0,668	0,701	0,558	0,072
90	0,406	0,660	0,671	0,718	0,551	0,123
100	0,411	0,672	0,684	0,729	0,560	0,204
110	0,423	8,686	0,697	0,741	0,568	0,291
120	0,442	0,698	0,708	0,754	0,580	0,377
130	0,458	0,707	0,720	0,766	0,593	0,465
140	0,480	8,718	0,726	0,777	0,609	0,552
150	0,498	0,726	0,733	0,786	0,618	0,638

TABLEAU III  
RÉSULTATS DE L'OXYDATION DE L'HUILE DE SÉSAME

Après.	Verre incolore.	Verre rouge.	Verre jaune.	Verre vert.	Verre bleu.	Obscurité.
Jours.						
10	0,126	0,009	0,012	0,005	0,009	0,000
20	0,258	0,027	0,041	0,023	0,245	0,001
30	0,317	0,048	0,103	0,076	0,332	0,002
40	0,326	0,082	0,184	0,139	0,376	0,003
50	0,312	0,125	0,256	0,204	0,389	0,005
60	0,298	0,178	0,319	0,269	0,388	0,007
70	0,280	0,239	0,360	0,320	0,377	0,010
80	0,272	0,284	0,388	0,354	0,370	0,013
90	0,260	0,317	0,403	0,382	0,356	0,016
100	0,261	0,338	0,417	0,401	0,357	0,018
110	0,264	0,350	0,426	0,415	0,358	0,021
120	0,273	0,376	0,442	0,438	0,360	0,024
130	0,282	0,399	0,451	0,454	0,372	0,027
140	0,291	0,423	0,465	0,473	0,386	0,031
150	0,300	0,441	0,474	0,485	0,399	0,035

TABLEAU IV  
RÉSULTATS DE L'OXYDATION DE L'HUILE DE RICIN

Après.	Verre incolore.	Verre rouge.	Verre jaune.	Verre vert.	Verre bleu.	Obscurité.
Jours.						
10	0,006	0,019	0,000	0,000	0,009	0,002
20	0,007	-0,002	-0,021	-0,026	0,002	-0,018
30	0,046	0,008	-0,014	-0,019	0,034	-0,012
40	0,091	0,023	0,016	0,010	0,087	0,007
50	0,101	0,021	0,015	0,027	0,109	0,012
60	0,100	0,019	0,016	0,028	0,117	0,012
70	0,108	0,020	0,015	0,028	0,122	0,015
80	0,111	0,026	0,021	0,032	0,131	0,018
90	0,119	0,034	0,032	0,046	0,144	0,026
100	0,128	0,041	0,039	0,058	0,157	0,033
110	0,135	0,050	0,047	0,066	0,169	0,042
120	0,150	0,062	0,056	0,081	0,182	0,051
130	0,169	0,083	0,072	0,097	0,206	0,067
140	0,196	0,102	0,093	0,116	0,233	0,088
150	0,232	0,125	0,118	0,142	0,268	0,112

» On voit à l'inspection des tableaux précédents, « dit toujours M. Cloëz » en choisissant le second et le troisième pour exemples, que l'augmentation de poids au bout de dix jours est déjà assez grande sous le verre incolore à la lumière blanche; elle est un peu moindre sous le verre bleu; elle est très faible sous les verres jaune, rouge et vert, et complètement nulle dans l'obscurité. Après vingt jours, les résultats marchent dans le même sens; mais après trente jours, l'augmentation sous le verre bleu dépasse celle du verre incolore; de même pour les verres jaune, rouge et vert. Après un laps de temps plus ou moins long, l'augmentation devient supérieure à celle du verre bleu et à celle du verre incolore; c'est un fait général que l'accroissement de poids, à la fin de l'expérience, est toujours moindre quand l'oxydation a été d'abord très rapide que si elle s'est faite lentement.

» Un autre fait général à signaler, c'est l'accélération du phénomène une fois que l'oxydation a atteint un certain de-

gré; ainsi l'augmentation de poids pour l'huile d'œillette, dans soixante jours, est seulement de 18 milligrammes; au bout de cent vingt jours, elle est de 0<sup>gr</sup>,377, et après cent cinquante jours elle atteint 0<sup>gr</sup>,638.

» Les tracés graphiques construits en prenant pour abscisses le nombre de jours et pour ordonnées l'augmentation de poids exprimée en fractions du gramme représentent parfaitement les résultats des expériences; ils font mieux voir que les chiffres les résultats que nous voulons faire ressortir,

» On peut se demander maintenant si la différence des résultats obtenus n'est pas due à une différence de température plutôt qu'à l'action des divers rayons du spectre.

» Pour résoudre cette question, nous avons placé dans chacune des cages un thermomètre à mercure que l'on a observé un grand nombre de fois à diverses heures de la journée. Le tableau suivant contient un résumé sommaire des observations:

DEGRÉS DE TEMPÉRATURE OBSERVÉS AU THERMOMÈTRE A MERCURE DANS LES CAGES EN VERRE INCOLORE OU COLORÉ ET DANS L'OBSCURITÉ.

Dates.	Verre incolore.	Verre rouge.	Verre jaune.	Verre vert.	Verre bleu.	obscurité.
	degrés.					
7 juin à 10 heures matin. . . . .	47	43	44	42,5	44	42,5
— à 4 — soir. . . . .	44	41	42,5	42	45	40
8 juin à 3 — — . . . . .	61	54,5	20	57,5	60,5	51
9 — à 2 — — . . . . .	59	62	61,5	59	61,5	57,5
10 — à 2 — — . . . . .	63	62	61	60,5	62	56
13 — à 6 — — . . . . .	28	86	29	28,5	30	29
14 — à 9 — matin. . . . .	30	28	28	28	28	26
19 — à 5 — soir. . . . .	50	50	51,5	51,5	55	55
28 — à 2 — — . . . . .	63,5	62,5	62,5	61	61,5	55
2 juil. à 10 h. 1/2 matin. . . . .	60	60	56	53	58	50
4 — à 3 h. 1/2 soir . . . . .	65	63	62	63	62	55
16 — à 2 heures — . . . . .	71	68	68	67	69	63
11 août à 5 — — . . . . .	43	44	43	44	44,5	42
20 — à 10 — matin. . . . .	46	43	43,5	43	43	41
— à 3 h. 1/2 soir . . . . .	51	53	53	52	52	49,5

CARLES.

8

» Si nous considérons seulement dans ce tableau les températures observées sous les cages en verre jaune et en verre bleu, nous voyons des nombres très rapprochés, et il est probable que si les observations avaient été faites de manière à donner la température moyenne pour toute la durée d'une journée, par un temps clair, sous l'action d'un soleil ardent, on aurait des chiffres encore plus rapprochés.

» Si nous nous reportons maintenant aux tableaux représentant l'augmentation de poids des diverses huiles sous les mêmes verres, jaune et bleu, nous trouvons une différence considérable, et nous nous croyons autorisé à conclure que la lumière possède, indépendamment de la température, la propriété d'activer l'oxydation des huiles, et que cette faculté est différente pour les divers rayons du spectre. » (Cloëz.)

*Huile d'élæococa.* — Voici cependant une huile qui fait exception à la règle générale. L'*huile d'élæococa*, obtenue à froid par la pression des graines récemment décortiquées, reste liquide, même au-dessous de 0 degré quand on la conserve dans l'obscurité. Mais si on l'expose à la radiation solaire, soit à l'air, soit dans un tube fermé à la lampe, le liquide se solidifie lentement. Les rayons les plus réfringibles du spectre paraissent produire cette transformation moléculaire.

L'huile est neutre, aussi bien après l'action de la lumière qu'avant (1).

*Chloroforme.* — A plusieurs reprises on avait remarqué que certains échantillons de chloroforme, présentant les ca-

(1) Cloëz, *Compt. rend.*, nouv. série, t. III, p. 635.

ractères d'un produit pur, subissaient après quelque temps une altération profonde et étaient transformés en un produit dont l'emploi en thérapeutique n'était pas sans danger. Cette décomposition se manifestait surtout sous l'influence de la lumière solaire. Elle avait été tout d'abord attribuée par M. Personne (1) à la présence d'éther chloroxycarbonique formé dans la préparation du chloroforme et entraîné avec lui à la distillation. Comme cet éther se détruit sous l'influence de la radiation lumineuse et fournit du gaz chloroxycarbonique, ce savant avait cru trouver en lui l'origine de l'action funeste de la lumière sur le chloroforme.

Mais depuis peu d'années, M. Personne a modifié son explication touchant les causes de l'altérabilité de cet agent anesthésique. Ayant remarqué que le chloral et son hydrate dégagent constamment des vapeurs d'acide chloroxycarbonique, sous l'influence surtout des rayons lumineux, il a pensé que l'instabilité du chloroforme vis-à-vis de ce même agent physique pouvait être attribué à la présence du chloral. Il en a acquis la preuve en ajoutant du chloral dans du chloroforme pur, réfractaire depuis longtemps à l'action décomposante de la lumière. A partir de ce moment, en effet, le chloroforme insolé a donné les vapeurs acides dont l'origine jusqu'alors était problématique. Avec l'hydrate de chloral la décomposition est encore plus active.

D'après M. Chastaing, l'altération du chloroforme impur se produirait surtout dans les radiations bleues et violettes. Voici encore un nouveau genre d'altération de cet agent anesthésique, mais cette fois bien bénin au point de vue médicinal.

(1) Personne, thèses pour le doctorat ès sciences, Paris, 1876.

Dans sa thèse inaugurale (1) M. Comar rapporte que MM. William Huskisson et Pereira, de Londres, ont observé des échantillons de chloroforme qui à la lumière devenaient roses ou violets : mais qui, reportés dans l'obscurité, reprenaient leur couleur blanche ordinaire. La cause de cette coloration étrangère au liquide lui-même était due au chlorure de manganèse contenu dans le chlorure de calcium qui avait servi à préparer le chloroforme. Après distillation, en effet, le phénomène ne se reproduisait plus.

*Éthers.* — La plupart des éthers artificiels sont susceptibles de s'altérer sous l'influence de la radiation solaire : les éthers nitriques présentent sous ce rapport une instabilité très grande ; mais c'est l'action de la lumière sur l'éther ordinaire qui a attiré surtout l'attention des chimistes et des pharmaciens, à cause de l'usage fréquent que l'on fait de ce liquide, soit comme dissolvant soit comme agent thérapeutique.

Planche (2) a remarqué le premier que lorsque l'éther est conservé dans des flacons à moitié pleins et qu'on les ouvre de temps en temps, ce médicament s'altère bientôt, augmente de densité, diminue de volatilité et finit par devenir acide à cause de la formation d'acide acétique.

Cette absorption de l'oxygène de l'air, très lente à la lumière diffuse, est au contraire singulièrement activée par la lumière directe. L'éther emmagasine des quantités très notables de gaz qu'il tient disponible à la manière des carbures, et que, au dire de certains chimistes, il transforme aussi en ozone. C'est à cet oxygène disponible qu'il doit

(1) École sup. de pharm. de Paris.

(2) Guibourt, *Pharmacopée raisonnée*, t. II, p. 473.

de décomposer immédiatement les solutions d'iodure de potassium et de transformer les solutions d'acide chromique en acide perchromique bleu.

M. Chastaing (1) a établi le rôle attribuable à chaque radiation dans l'oxydation de l'éther, et conclut de ses expériences que l'absorption de l'oxygène est quatre fois plus grande dans la lumière blanche que dans l'obscurité; que la radiation violette est celle dont l'énergie est maxima, et celle de la rouge minima.

*Iodures alcooliques.* — Au nombre de ces iodures, l'iodure d'éthyle est celui dont l'instabilité est la plus connue, car il se colore au bout de quelques instants d'exposition à la lumière. L'air joue sans doute un rôle particulier dans le phénomène, mais il est indépendant de celui de la lumière, car l'iodure enfermé dans des tubes scellés et vides d'air devient également jaune aux rayons solaires. Les radiations bleue et violette sont celles qui agissent le plus activement. Mais on ignore quels sont les produits de dédoublement qui se forment en cette circonstance. (Chastaing.)

*Nitrite d'amyle.* — Il y a peu d'années, (2) M. Tyndall a appelé l'attention du monde savant sur une classe particulière de décompositions photochimiques des matières organiques, dont l'étude physique est devenue des plus intéressantes. Nous ne parlerons que de celles qui sont relatives au nitrite d'amyle, qui nous ont paru les plus remarquables.

Le nitrite d'amyle est un liquide jaunâtre bouillant à

(1) *Loc. cit.*, p. 88.

(2) *Revue des cours scientifiques*, t. VI, p. 242; *Journ. pharm. et chim.*, p. 16.

95 degrés. Dans ses expériences, M. Tyndall a essayé l'action de la lumière sur ces vapeurs, soit pures, soit mêlées à de l'air, de l'oxygène, de l'hydrogène... Il les enferme pour cela dans un long et large tube clos des deux côtés par des glaces de verre ou de sel gemme, et les fait traverser dans toute leur longueur par un fort faisceau de lumière électrique ou de lumière solaire. Les résultats sont d'ailleurs sensiblement les mêmes dans l'un et l'autre cas.

Dans les premiers moments, le tube paraît optiquement vide. Au bout de quelques secondes, il se montre un nuage dont la densité augmente à mesure que l'action de la lumière se prolonge; on voit aussi des teintes irisées vives en quelques endroits. En même temps, une véritable pluie de sphérules se précipite sur le faisceau lumineux, en dessine la forme et permet d'en suivre le trajet.

Que les vapeurs soient pures ou mêlées à de l'air, de l'oxygène, de l'hydrogène, les résultats sont identiques. Le phénomène peut dès lors être attribué à une action de la lumière sur la vapeur et non à une action de la vapeur sur son véhicule.

La molécule de nitrite d'amyle est décomposée sous l'influence de la lumière électrique ou solaire. L'acide nitreux se dégage, et ses fumées brunes se mélangent au nuage formé dans le tube. En même temps, il y a formation de nitrate d'amyle, corps moins volatil que le nitrite, et qui, pour cette raison, se précipite en sphérules liquides le long du trajet du faisceau lumineux.

M. Tyndall a en outre démontré que la chaleur obscure ne joue aucun rôle dans la décomposition de la vapeur du nitrite d'amyle. On sait, en effet, qu'un faisceau lumineux peut être dépouillé des rayons obscurs purement calorifi-

ques qu'il renferme, en traversant une lame d'alun parfaitement transparente. Or, en remplaçant la première glace transparente par une d'alun, l'auteur n'a observé aucune modification dans l'activité de la réaction.

M. Tyndall rapporte la décomposition de la vapeur du nitrite d'amyle à l'action des rayons les plus réfrangibles, de ceux dont les propriétés chimiques sont le plus énergiques. Si l'on remplace la glace primitive par une rouge ou jaune, l'action est sensiblement affaiblie, tandis qu'elle acquiert un regain d'activité si on emploie des verres bleus.

Ce savant s'est encore assuré qu'une couche de 3 à 4 millimètres de nitrite d'amyle suffit pour rendre complètement inactif un puissant faisceau de lumière électrique. Cela est dû à ce que le nitrite d'amyle, étant lui-même jaune par transparence, ne laisse pas passer les rayons à grande réfrangibilité de couleur bleue.

La vapeur de nitrite d'amyle, comme le liquide lui-même, absorbe les rayons les plus réfrangibles.

*Si la lumière est intense*, et si en même temps la quantité de vapeur est considérable, l'action chimique est très rapide et les sphérules sont assez nombreuses pour blanchir le faisceau lumineux. Si au contraire la quantité de vapeur est en petite proportion, l'action ne commence à être sensible qu'au bout de plusieurs secondes la décomposition continue lentement, les sphérules précipitées sont peu abondantes et de très petit volume.

*Si la lumière est très intense*, le nuage formé affecte une couleur bleue laiteuse. Si l'on modère l'état du faisceau lumineux, le nuage prendra une teinte bleue riche, comparée par M. Tyndall à la belle couleur du firmament contemplé du haut des Alpes.

*Acide cyanhydrique.* — Lorsque cet acide est pur, il ne s'altère pas à la lumière et se conserve indéfiniment (A. Gauthier). Malheureusement, celui que l'on trouve dans le commerce des produits chimiques ne possède pas cette qualité; et comme les pharmaciens le préparent rarement, vu la faible consommation de ce médicament, il n'existe généralement dans les officines qu'un produit de composition instable et d'altération variable. L'acide préparé selon la méthode de Gay-Lussac est surtout très sensible à l'action de la radiation lumineuse. L'acide de Pessina résiste au contraire davantage. Comme le premier se conserve encore quand on l'acidule avec un acide étranger, on a recherché si le second ne devait pas également à un acide sa stabilité relative, et on a cru la trouver dans la présence de l'acide ferro-cyanhydrique. Cette hypothèse reçoit un certain degré de vérité dans la couleur bleue que l'acide de Pessina prend en se décomposant. Cette opinion est même rationnelle, car l'acide cyanhydrique n'est pas un acide proprement dit, qu'il est susceptible de se combiner aux hydracides pour former des combinaisons définies. Cette addition d'acide minéral étranger a encore sa raison d'être, car il sature l'ammoniaque, que l'acide prussique contient souvent par suite d'un vice de préparation. Or, on sait que l'ammoniaque entraîne toujours l'altération rapide de cet acide, même lorsqu'on le place dans l'obscurité.

M. Chastaing a étudié expérimentalement l'action décomposante des divers rayons lumineux sur l'acide prussique médicinal, et il a constamment observé que cet acide se colorait à la lumière dans toutes les conditions, mais que son titre diminuait, surtout dans les rayons violets.

*Tannin.* — Une solution hydro-alcoolique de tannin se conserve presque indéfiniment dans l'obscurité; mais si on l'expose à la lumière, elle absorbe l'oxygène et dégage de l'acide carbonique.

Les solutions aqueuses se conduisent pareillement, pourvu qu'on les chauffe avant de les enfermer dans les vases qui doivent les contenir, sans quoi les germes des mucédinées se développeraient comme de coutume et entraîneraient sa décomposition.

*Fulmicoton.* — Selon M. de Luca (1), la lumière solaire est de tous les agents atmosphériques celui qui altère le plus rapidement le coton-poudre. Exposé aux rayons lumineux, le fulmicoton se contracte sur lui-même sans perdre ni forme ni structure; mais peu à peu il se ramollit, devient gommeux; puis enfin se boursourfle, se solidifie et se transforme en une substance blanche acide renfermant de la glycose.

*Sucre.* — Une solution aqueuse de saccharose, conservée dans des tubes scellés à l'abri de l'air et de la lumière, se conserve indéfiniment sans décomposition; mais si l'on expose un de ces tubes à l'action de la lumière, il se transforme partiellement en glycose (2). Cependant, d'après M. Kreuzler, la glycose ne prendrait naissance dans ces conditions que tout autant que l'oxygène de l'air n'aurait pas été entièrement expulsé.

Le rôle altérant de la lumière doit donc être évité dans

(1) De Luca, *Compt. rend.*, juin 1864.

(2) Raoult, *Ann. chim. et phys.* [4], t. XXIII, p. 291.

l'analyse et la fabrication des sucres, ainsi que dans la conservation des sirops dans les pharmacies.

*Erythro-centaurine.* — M. Méhu (1) a désigné sous ce nom un principe cristallisable neutre qu'il a retiré des sommités récentes de la petite centaurée (*Erythræa centaurium*) desséchée dans l'obscurité. Les modifications que cette substance éprouve sous l'influence de la lumière solaire sont des plus intéressantes. Comme les ouvrages classiques ne donnent pas sur la matière des renseignements précis, nous citons textuellement les paroles de l'auteur. Voici comment s'exprime M. Méhu à ce sujet :

« Le fait le plus important de son histoire est celui-ci : Quand on expose l'érythro-centaurine aux rayons directs du soleil, on la voit passer assez rapidement à l'orangé, au rose, au rouge vif. Ce phénomène ne se produit point dans une lumière diffuse peu intense ; mais il se produit dans une lumière diffuse un peu vive, et d'autant plus rapidement que l'érythro-centaurine est plus pure, en cristaux plus fins, et que la lumière est plus vive. L'eau et l'air humide, auxquels j'attribuai d'abord ce phénomène, ne jouent aucun rôle dans sa production. Il n'y a que la partie directement éclairée qui se modifie ; celle-ci sert ensuite d'écran à la masse sous-jacente et la préserve d'une transformation pareille. L'action physique de la lumière s'exerce encore quand l'érythro-centaurine est recouverte d'une couche d'éther insuffisante pour la dissoudre. Au microscope, les cristaux se montrent avec leur forme primitive et une couleur rose ; l'insolation exerce donc sur eux une action purement phy-

(1) *Recherches sur la petite centaurée*, thèse de l'École de pharmacie, Paris, 1862.

sique, comme sur le phosphore blanc, qu'elle fait passer à l'état de phosphore amorphe. Quand on interpose un verre rouge entre l'érythro-centaurine et les rayons solaires, elle ne subit point la transformation rouge, ce qui vient à l'appui de ce que je disais tout à l'heure. J'ignore l'action des autres couleurs du spectre.

» Quand on laisse évaporer à la lumière directe du soleil une solution éthérée d'érythro-centaurine, les cristaux grimpent le long des parois du tube, et comme ils ont subi l'action de la lumière au fur et à mesure de leur accroissement, ils sont rouges jusque dans leur plus intime profondeur, et volumineux parce qu'ils se sont formés lentement : on les dirait de cuivre pur s'ils n'étaient translucides.

» L'érythro-centaurine insolée n'est pas amère ; ce n'est donc pas la source de l'amertume de la centaurée. Mais ne serait-elle point la matière colorante des pétales? L'expérience paraît répondre négativement.

» L'érythro-centaurine insolée, et par conséquent rouge, donne une solution éthérée ou chloroformique incolore. Cette solution, en s'évaporant dans une obscurité complète, donne de l'érythro-centaurine cristallisée et incolore. Celle-ci, exposée aux rayons solaires, redevient rouge et peut encore donner une solution incolore. J'ai répété cette expérience un grand nombre de fois ; elle me semble une des plus éclatantes et des plus rapides manifestations du pouvoir de la lumière sur les corps.

» La solution incolore d'un produit coloré n'est pas rare en chimie ; la solution éthérée du biiodure de mercure est incolore ; mais par évaporation du dissolvant le corps dissous reprend sa couleur, aussi bien dans l'obscurité que dans un espace vivement éclairé.

» L'érythro-centaurine ne contient point d'azote ; ce n'est pas un alcaloïde, »

L'auteur a depuis (1) complété cette étude de l'érythro-centaurine et a communiqué, entre autres faits, les suivants, qui rentrent dans le cadre de notre sujet :

La coloration rouge une fois produite disparaît très lentement dans l'obscurité ; au bout de plus de trois ans, la décoloration n'est pas encore complète.

L'érythro-centaurine a exactement après insolation le poids qu'elle avait avant.

La lumière rougit les cristaux incolores au sein d'un liquide dans lequel ils sont plongés. Il en est de même dans les différents gaz.

Non seulement les dissolvants liquides peuvent détruire l'action physique de la lumière sur l'érythro-centaurine, mais par l'action de la chaleur il est possible de faire passer la modification colorée à la modification incolore.

Elle se décolore complètement à 130 degrés, et son point de fusion 136 est le même que précédemment.

Le liquide résultant de la fusion de l'érythrocentaurine est parfaitement incolore ; par refroidissement il donne ce corps cristallisé, incolore et susceptible de rougir de nouveau quand on l'insole.

La coloration rouge se produit avec la même rapidité dans l'hydrogène que dans l'oxygène.

*Santonine.* — L'action photo-chimique de la lumière sur la santonine vient naturellement après celle de l'érythro-centaurine. Elle a aussi été étudiée par M. Méhu (2). Elle

(3) Thèse pour le doct. en médecine, Paris, 1865.

(2) Thèse de médecine, Paris, 1865.

était cependant connue depuis longtemps, et Berzélius avait indiqué déjà que la santonine est susceptible de se colorer en jaune dans l'eau, l'alcool et l'éther (1). On savait aussi que la chaleur et l'oxygène étaient étrangers au phénomène et qu'il se produit même dans une atmosphère d'hydrogène.

Sestini (2) a établi que la coloration jaune a lieu surtout sous l'influence des rayons les plus réfrangibles, et qu'il se forme en même temps un peu d'acide formique et de matière résineuse. Il appelle photo-santonine le produit de transformation solaire.

D'après M. Méhu, la santonine jaunie se dissout dans les mêmes dissolvants que la santonine normale; elle leur communique sa couleur propre, mais d'une façon éphémère, soit dans l'obscurité, soit dans la lumière. Ces résultats seraient en contradiction avec ceux de Berzélius. La chaleur ne décolore pas la santonine comme le principe de la centaurée, l'intermédiaire des dissolvants est indispensable pour atteindre ce but.

L'action de la lumière modifie le point de fusion de la santonine, car de 170 degrés il est abaissé à 155 et même plus bas.

*Quinine.* — Des divers alcaloïdes des quinquinas, c'est celui qui est le plus sensible à l'action de la lumière; mais il présente plus de stabilité lorsqu'il est à l'état de sulfate, ou combiné avec un autre acide.

L'action de la lumière sur les alcaloïdes du quinquina a été dénoncée d'abord par Broughton (3). Ce chimiste, vou-

(1) Berzélius, *Traité de chimie*, t. V, p. 495.

(2) *Bull. Soc. chim.*, 1864-1865, t. II et III.

(3) *First, Report of the government quinologist at the cinchona plantation*, 1867.

lant éviter dans de semblables essais le concours de l'air qui pouvait aussi avoir sa part d'action destructrice, a enfermé ces alcaloïdes ou leur solution incolore dans des tubes scellés qu'on avait vidés d'air, et les a ensuite exposés à la lumière. Au bout de trois jours, ils étaient tous colorés, tandis que de semblables échantillons s'étaient conservés intacts dans l'obscurité. Le tube de la quinine, après quinze jours d'exposition aux rayons solaires, contenait une grande quantité de matière brune résineuse et le sulfate refusait de cristalliser.

Pasteur a également signalé (2) l'action funeste de la lumière solaire sur les sels des alcaloïdes des quinquinas. En exposant, en effet, à leur radiation durant quelques heures une dissolution étendue ou concentrée de sel de quinine ou de cinchonine, il a vu ces dissolutions s'altérer et devenir très brunes.

Nous avons également voulu voir nous-même (2) dans quelle mesure la lumière du soleil de nos climats pouvait altérer les principes de l'écorce des quinquinas. Dans ce but, un même échantillon de poudre de quinquina a été divisé en deux parties. L'une a été conservée dans l'obscurité, et l'autre a été exposée dans un flacon bouché, durant tout le mois d'août, aux rayons directs du soleil. Or, au bout de ce temps, l'échantillon insolé avait bruni, les macérations qu'il donnait avec l'eau étaient manifestement plus foncées que celles du témoin maintenu dans l'obscurité, et il fournissait au titrage des alcaloïdes :

(1) Procès-verbaux de la Société imp. d'acclimatation, 1869; *Compt. rend.*, t. XXXVIII, p. 410.

(2) P. Carles, *Etudes sur les quinquinas*, thèse de l'École de pharm., Paris, 1871.

*Poudre insolée :*

Sulfate de quinine (jaune et diff. cristallisable).	26.30	25.80
Alcalis des eaux mères précipités et secs. . . .	19.55	20.20

*Poudre gardée dans l'obscurité :*

Sulfate de quinine cristallisé blanc. . . . .	30.10	30.85
Alcalis des eaux mères précipités et secs. . . .	10.75	10.85

Enfin, M. Van Gorkom avait remarqué que les écorces desséchées à l'ombre donnaient proportionnellement plus de sulfate de quinine que les mêmes écorces desséchées au soleil, et qu'en outre elles ne renfermaient pas de quinoïdine (1).

Depuis que ces faits étaient bien connus, M. Hesse a démontré cependant que la lumière, en agissant, n'était pas assez puissante pour déterminer d'une façon très sensible la production d'alcaloïdes amorphes (Chastaing).

M. Fluckiger (2), en opérant sur la quinine pure en dissolution aqueuse, a reconnu que cet alcaloïde était rapidement détruit par la lumière solaire, tandis que la même dissolution restait indéfiniment incolore et claire dans la lumière diffuse. Après quelques heures d'exposition au soleil d'été, le liquide devient brunâtre dans toute la masse; il se trouble et dépose une matière floconneuse de couleur brune, en proportion de la quantité de quinine mise en réaction. Une faible proportion d'alcaloïde reste cependant en dissolution, comme l'attestent la saveur de la solution et les réactifs généraux des alcaloïdes.

(1) *Journ. pharm. et chim.*, 1863; *Recherches sur les alcaloïdes des quinquinas.*

(2) *Répert. pharm.*, août 1878.

M. Fluckiger nomme quininétine cette substance brune, qui paraît avoir la même composition chimique que la quinine, mais elle est insoluble dans l'alcool et dans l'éther.

La solution chlorhydrique de cette quininétine n'est pas précipitable par le tannin, et ne possède pas enfin les caractères généraux des alcaloïdes gommeux altérés, que l'on trouve dans les écorces insolées et dans les solutions de sulfate de quinine exposées aux radiations solaires.

Un certain nombre d'autres alcaloïdes sont encore plus sensibles à l'action de la lumière. Tels sont, par exemple :

1° La *nicotine*, qui brunit déjà à l'air, mais dont la coloration se développe surtout au contact des rayons lumineux.

2° L'*ergotinine* de Tanret, qui s'altère aussi très rapidement sous l'influence lumineuse, en fixant l'oxygène de l'air.

M. Chastaing (1) a étudié la part des radiations extrêmes dans cette action photo-chimique et a noté que, tandis que cet alcaloïde résistait à la lumière rouge, sous des écrans qui laissent arriver les rayons bleus et violets, il se colorait aussi bien en solution que cristallisé. Dans la lumière blanche les solutions alcooliques brunissent déjà au bout de 24 heures, en déposant une petite quantité d'un produit vert bleuâtre insoluble.

*Matières colorantes en général.*— L'action photo-chimique de la lumière sur les matières colorantes en général a été surtout étudiée par Herschell. Les résultats qu'il a obtenus sont des plus importants et peuvent se résumer de la façon

(1) *Loc. cit.*, p. 93.

suivante : 1° ce sont surtout les rayons chimiques qui agissent ; 2° à peu d'exceptions près, une couleur végétale est détruite par un rayon lumineux de couleur complémentaire, c'est-à-dire par celui qu'elle absorbe avec le plus d'avidité.

D'après M. Princeps et Preisser (1), la lumière n'agirait comme agent décolorant des matières colorantes organiques que d'une façon indirecte, c'est-à-dire en fixant sur la matière colorante un excès d'oxygène. Selon ces auteurs, ces matières colorantes, incolores primitivement, doivent leur éclat particulier à un premier degré d'oxydation. Arrivées à un degré supérieur, elles se fanent, et si l'action n'a pas été poussée trop loin, on peut rétablir la teinte primitive par des corps réducteurs.

*Acide oxalique.* — Les solutions d'acide oxalique perdent rapidement de leur titre à la lumière solaire. D'après M. Bixio, qui a le premier reconnu ce phénomène, il y aurait oxydation de l'acide oxalique, tandis que, d'après les expériences de M. Carles (2), l'acide oxalique se dissocierait en acide carbonique et acide formique.

Cette observation offre quelque intérêt, depuis que l'on tend à substituer les dissolutions d'acide oxalique à celles de l'acide sulfurique pour les essais alcalimétriques.

*Chlorophylle.* — Lorsqu'on expose dans l'obscurité une solution alcoolique de chlorophylle, neutre ou alcaline, elle se maintient inaltérée, il n'y a aucune absorption d'oxygène ;

(1) *Journ. pharm. et chim.*, 3<sup>e</sup> série, t. V; *Dissert. sur la nat. des mat. colorantes organiques.*

(2) P. Carles, *Bull. de la Soc. chim.*, 1870, t. XIV, p. 42.

CARLES.

tandis que si l'on transporte cette même solution à la lumière, la décoloration se manifeste rapidement, par suite de la fixation de l'oxygène, qui donne naissance à une production d'acide carbonique (1).

Cette observation peut recevoir d'utiles applications en pharmacie pour la conservation de certaines teintures alcooliques, et même pour la dessiccation et la conservation des plantes ou poudres vertes de digitale, belladone, etc. Nous en disons autant de la suivante, qui est plus ancienne (2), et que nous devons à Vogel : en interposant séparément entre la lumière solaire et des pétales de coquelicot, d'œillet, etc., des verres bleus. d'une part, et des verres rouges, de l'autre, ces pétales sont plus rapidement décolorés sous les premiers: La même différence se constate avec le safran, le laudanum, etc. Cet effet n'est pas dû à la chaleur : car toutes ces substances, soumises dans l'obscurité à une température plus élevée que celle qu'elles reçoivent des rayons solaires, conservent leur teinte initiale.

*Tartrates cupro-alcalins.* — Ces sels sont employés journellement dans les laboratoires sous le nom de liqueur de Bareswill, Feeling..... On sait très bien que le titre n'est pas fixe et qu'il subit de notables variations spécialement sous l'influence de la lumière, au dire de Paterson (3).

La lumière décompose presque entièrement la dissolution du tartrate cupro-potassique, et la quantité d'acide carbonique produite est plus grande que celle qui correspond à la

(1) Jodin et Pasteur, *Journ. pharm. et chim.*, 4<sup>e</sup> série, t. I, p. 58.

(2) Vogel, *Journ. ph.*, 1815, p. 199.

(3) *Chemical News*, t. XXV, p. 149.

quantité d'oxygène absorbé. — Elle doit de préférence être conservée dans des flacons d'un vert foncé.

*Prussiates.* — On sait depuis longtemps dans les laboratoires de chimie que les dissolutions de prussiate rouge des boîtes à réactifs s'altèrent avec le temps, et se convertissent partiellement en cyanure jaune susceptible de donner un précipité bleu avec les persels de fer. Or, Vogel et Kirmayer se sont assurés, par des expériences directes, que l'oxygène de l'air, pas plus que les matières organiques, n'étaient pour rien dans la réaction, et que la réduction était uniquement due à la lumière. Ajoutons, toutefois, qu'il suffit d'agiter ces dissolutions altérées avec du chlore pour leur rendre leurs propriétés primitives (1).

Le cyanure jaune s'altère, lui aussi, avec le temps, en laissant déposer du bleu de Prusse; mais cette altération est très peu rapide.

(1) *Journ. pharm. et chim.*, t. XLIII, p. 248.

## CHAPITRE VI

### INFLUENCE DE LA LUMIÈRE SUR LES VÉGÉTAUX

#### § 1<sup>er</sup>. — Lumière blanche.

On sait déjà depuis fort longtemps, et spécialement par les observations de Bonnet, Priestley, Ingenhouz et de Saussure, que les plantes ont la propriété de décomposer l'acide carbonique, de fixer le carbone et de rejeter l'oxygène. On sait également que la lumière leur est indispensable pour effectuer ce travail chimique ; que les feuilles qui se sont développées dans l'obscurité sont blanches, qu'elles ne verdissent que par l'action de la lumière, et que l'influence de cet agent est tout à fait locale. Si, en effet, d'après Sachs, on fixe une petite lame de plomb sur une feuille étiolée avant de la porter à la lumière, le reste de la feuille se colorera au soleil, tandis que la partie recouverte par la lamelle restera jaune. La lumière artificielle suffit, toutefois, pour verdifier la chlorophylle étiolée, et Hervé-Mangon a verdi des feuilles de seigle avec la lumière électrique.

L'influence de lumières diversement colorées sur la production de la chlorophylle a été étudiée par Daubeny, Guil-

lemin, Sachs. Il résulte de leurs travaux que les rayons dits chimiques ne sont pas ceux qui favorisent la formation de la chlorophylle, et que le maximum d'effet est au contraire placé dans les rayons jaunes.

Cette remarque a de la valeur en ce sens que la production de la matière verte est en rapport important avec la décomposition de l'acide carbonique par les feuilles.

D'après Daubeny (1), la lumière, en dehors de l'élévation de température, aurait sur l'évaporation de l'eau par les feuilles une action aussi puissante que celle qu'elle exerce sur la décomposition de l'acide carbonique, et le maximum d'effet serait produit dans les deux cas par la même espèce de rayons.

#### § II. Influence de l'obscurité sur les végétaux.

Dans l'obscurité, les plantes consomment de l'oxygène et dégagent de l'acide carbonique ; le fait est particulièrement sensible pour les plantes marécageuses, qui périssent bientôt après avoir absorbé tout l'oxygène qui se trouve en dissolution dans l'eau.

On ne doit pas croire, toutefois, que ces mêmes végétaux perdent la faculté de décomposer l'acide carbonique aussitôt qu'ils se trouvent dans l'obscurité : car ils conservent encore cette propriété pendant un certain nombre d'heures et plus longtemps encore dans la lumière diffuse.

La force vive de la lumière solaire peut donc se fixer, s'emmagasiner dans les plantes vivantes, pour agir ensuite dans l'obscurité complète et se transformer en travail chi-

(1) *Philosophical Transactions*, 1836.

mique équivalent, comme elle se fixe et s'emmagasine dans les sulfures phosphorescents, comme elle se fixe sur le papier, l'amidon, la porcelaine pour impressionner après plusieurs mois les sels d'argent, ainsi que l'a démontré M. Niepce de Saint-Victor.

« La propriété dont se montrent revêtues les cellules vertes des plantes aquatiques n'est donc pas isolée, dit M. Van Tieghen, elle n'est qu'un cas particulier de la propriété générale que possède la matière de fixer dans sa masse, sous une forme inconnue, une partie des vibrations incidentes et de les conserver en les transformant, pour les émettre plus tard, soit sous la forme de radiations moins réfrangibles, soit sous forme de travail chimique ou mécanique équivalent. Le phénomène étudié est donc une véritable phosphorescence (1). »

### § III. — Influence de divers rayons du spectre

Nous avons déjà dit que tous les rayons lumineux n'étaient pas susceptibles de produire la formation de la chlorophylle dans les feuilles : il résulte des expériences de M. Draper que des végétaux soumis à l'action directe de chacun des rayons de la lumière solaire, obtenus par un prisme, ne décomposent pas des quantités égales d'acide carbonique, et que ce sont les rayons situés entre le *jaune* et le *vert* qui possèdent le plus d'énergie réductrice.

M. Cailletet est arrivé à des résultats analogues (2) en remplaçant les divers faisceaux du spectre par des verres colorés.

(1) Van Tieghen, *Compt. rend.*, 1867, t. LXV.

(2) *Ann. chim. phys.* [4], t. XIV, 1868.

On voit donc que les couleurs les plus actives, au point de vue chimique, sont celles qui favorisent le moins la décomposition de l'acide carbonique. La lumière verte ne provoque aucune décomposition, elle semble même, au contraire, favoriser le dégagement de l'acide carbonique. Ce serait là, dit M. Cailletet, la raison qui provoquerait l'étiollement des plantes qui croissent sous les grands arbres, quoique l'ombre qu'ils portent soit souvent peu intense. Or, ces végétaux ne pouvant produire dans leurs feuilles de la chlorophylle, sont inhabiles, d'autre part, à décomposer l'acide carbonique, autre cause qui s'oppose à leur nourriture et active leur dépérissement.

§ IV. — Action de la lumière artificielle.

La *lumière artificielle* produite par l'arc électrique a aussi une puissance d'effet très sensible sur la végétation. Dans une conférence récente à la Société royale de Londres, M. Siemens a mis cette action manifestement en relief (1). Dans ce but, des pots de tulipe en bouton ont été éclairés à l'aide de cette lumière devant l'auditoire, et l'on a pu constater que leur épanouissement très rapide était complet au bout de quarante-cinq minutes.

(1) *Siemens Journ. pharm. et chim.*, juin 1860, p. 529.

## CHAPITRE VII

### THÉORIES PHOTOCHIMIQUES

D'après tout ce qui précède nous savons déjà que la lumière produit des combinaisons, des décompositions chimiques, des changements isomériques, etc... « Pour expliquer ces phénomènes, on admet que la force vive des vibrations éthérées qui donne lieu aux phénomènes lumineux, se communique dans certaines conditions à la matière pondérable; mais si cette communication est certaine, les mécanismes suivant lesquels elle s'accomplit sont demeurés obscurs jusqu'à présent, malgré les nombreuses expériences des physiciens et des photographes. »

Telle est la façon dont s'exprime, dans un livre récent, un savant compétent dans la matière (1).

Cependant, *pour être complet*, nous devons rappeler qu'il y a quelques années, John Draper (2) soutint cette théorie : « qu'il y a décomposition d'un corps chaque fois que les molécules hétérogènes dont il se compose, ne peuvent participer

(1) Berthelot, *Mécanique chimique*, t. II, p. 400.

(2) *Pharmaceutical Journ.*, 1851, et *Journ. pharm. et chim.*, 3<sup>e</sup> série, t. XX.

toutes ensemble et avec la même facilité au mouvement vibratoire qui leur est transmis par les vibrations éthérées.

» On le voit, dans cette théorie, le mouvement vibratoire est partout : non seulement dans la lumière elle-même qui produit l'action, et dans l'éther qui la propage, mais encore et surtout dans le corps composé qui la reçoit. »

Quant aux qualités de la lumière : intensité, vitesse, direction, voici comment le même auteur s'exprime à leur égard.

« 1° L'amplitude des vibrations lumineuses, ou en d'autres termes l'intensité de la lumière est incapable par elle-même de produire la décomposition des corps : elle n'a d'influence que pour rendre cette décomposition plus rapide et plus considérable, quand elle est déterminée par une autre cause.

» 2° Les miroirs ou lentilles convergentes qui ont pour effet d'augmenter l'intensité de la lumière, sans changer la rapidité de son mouvement vibratoire, ne produisent pas comme cause première de la décomposition des corps plus d'effet que la simple application d'un rayon de lumière continue pendant un temps équivalent.

» 3° La vitesse du mouvement vibratoire est la seule et véritable cause de la décomposition des corps par la lumière.

» 4° La direction des ondes lumineuses, ou en d'autres termes la polarisation de la lumière n'a aucune espèce d'influence, ni pour déterminer la décomposition, ni pour la rendre plus rapide. »

M. Chastaing dit sur le même sujet (1) : « La lumière n'agit qu'à la condition d'être absorbée, les radiations absor-

(1) Chastaing, *De la lumière*, p. 101.

bées agissent très probablement en communiquant aux molécules des corps un mouvement spécial ; de là résulteraient les actions chimiques déterminées par la lumière.

« La photochimie est donc l'étude de la transformation de la force vive des radiations en effets chimiques. Mais l'absorption de certaines radiations n'ayant pas lieu, des rayons donnés, quelle que soit leur activité propre, n'agiront pas ; aussi les rayons violets, qui révèlent un maximum d'effet avec les corps organiques, peuvent ne pas agir sur ces substances, alors que les rouges, dont l'activité chimique est beaucoup plus faible, manifesteront leur action. Il suffit que les rouges soient absorbés et que les violets ne le soient pas ; c'est ce qui se passe avec l'iodure d'amidon, qui en suspension dans l'eau est décoloré par les rayons verts, jaunes et rouges. L'action du violet est nulle ; cette radiation n'étant pas absorbée, elle ne peut effectuer un travail chimique. »

Cette manière de voir n'est autre que les précédentes jointes à celle d'Herschell, qui dit qu'une matière colorante sensible à la lumière est détruite en général par les rayons lumineux qu'elle absorbe, c'est-à-dire par les rayons de la couleur complémentaire à celle qu'elle réfléchit ; mais elle n'explique pas l'action mécanique propre des rayons lumineux.

## DEUXIÈME PARTIE

### CHAPITRE PREMIER

#### INFLUENCE DE L'ÉLECTRICITÉ SUR LES RÉACTIONS CHIMIQUES

Les énergies électriques, dit M. Berthelot (1), sont après les énergies calorifiques celles que l'on emploie le plus souvent pour produire les réactions chimiques.

L'électricité intervient en chimie suivant quatre modes principaux savoir .

1° L'électrolyse ; 2° l'action de l'arc électrique ; 3° l'action de l'étincelle électrique ; 4° les réactions exercées par influence, autrement dit l'effluve électrique.

Le premier et le quatrième mode d'action de l'électricité rentrent seuls dans le cadre de notre sujet, puisqu'on nous a imposé d'en exclure la chaleur. Nous ne saurions en effet traiter de l'action de l'arc électrique : car si dans ces conditions l'électricité conserve son rôle, il serait difficile, pensons-nous, de faire la part de ce qui revient à l'électricité ou à la chaleur.

(1) Berthelot, *Essai de mécanique chimique*, Paris, 1879, p. 325.

« Les actions chimiques produites par l'arc électrique, »  
» dit M. Berthelot, sont dues à la fois au courant voltaïque »  
» et à la température excessive qui se développe dans l'arc »  
» lui-même : température plus élevée qu'aucune de celles »  
» que nous savons produire, et à laquelle tous les corps »  
» simples, le carbone lui-même, sont réduits en vapeur ; »  
» l'acide carbonique s'y résout en oxygène et oxyde de car- »  
» bone, l'eau en hydrogène et oxygène, etc. »

Nous pensons que la transcription de cette phrase nous dispense de traiter l'action de l'arc électrique dans notre sujet, et nous fait même un devoir de ne pas l'accepter dans notre cadre.

Nous emprunterons au même savant les raisons qui nous engagent à ne pas développer également l'action de l'étincelle électrique (1) :

« Parmi ces effets chimiques (ceux de l'arc électrique) la plupart sont analogues à ceux que produit l'étincelle.

» L'étincelle sur son trajet développe à la fois une température excessive et des effets électrolytiques (2). »

Écoutez d'autre part M. le professeur Gavarret :

« Si l'électricité passe sous forme d'étincelle ou par transmission disruptive, elle agit uniquement *comme source de chaleur*. Le corps est décomposé, mais les produits de la ségrégation ne sont pas séparés ; ils sont mis en liberté dans chacun des points du trajet de l'étincelle et restent toujours mélangés (3). »

Ne sait-on pas d'ailleurs que l'étincelle électrique est une source de chaleur assez intense pour enflammer les liquides

(1) *Loc. cit.*, p. 333.

(2) *Loc. cit.*, p. 337.

(3) Gavarret, *Traité d'électricité*, p. 511.

combustibles tels que l'alcool, l'éther ; qu'elle enflamme la poudre à canon, la résine pulvérisée, et qu'elle est même susceptible dans certains cas de fondre les métaux ? On conçoit cependant que dans certaines conditions il soit possible de modérer l'action de la chaleur, de façon à mettre plus en relief l'action de l'électricité. Tel est le cas de deux gaz qui ont la propriété de former entre eux une combinaison bien définie sous l'influence de l'étincelle et dans le mélange desquels ont introduit un grand excès de l'un des composants, ou d'un gaz inerte étranger, qui absorbera la chaleur produite et laissera apparaître l'action propre de l'étincelle.

C'est ainsi que l'on peut arriver à combiner sans explosion un mélange de 2 vol. d'oxyde de carbone et 1 vol. d'oxygène, si l'on ajoute un excès convenable d'acide carbonique ; d'oxygène et d'hydrogène, si l'on fait intervenir le même gaz inerte ou si l'on exagère la proportion de l'un des deux gaz par rapport à l'autre.

Mais d'une manière générale on peut dire que les effets de l'étincelle peuvent être reproduits par une forte élévation de température suivie d'un brusque refroidissement.

## CHAPITRE II

### ÉLECTROLYSE

On appelle *électrolyse* la décomposition électro-chimique d'un corps. Cette décomposition est produite le plus souvent par les courants.

Les premiers effets chimiques des courants ont été constatés en 1800 par Carlisle et Nicholson. Ces physiciens, voulant expérimenter l'action d'un courant sur l'eau, firent passer les deux fils de laiton qui terminaient les deux pôles de la pile dans ce liquide, et virent se dégager de l'hydrogène au pôle négatif ; mais le fil s'oxyda rapidement. Ils remplacèrent alors le métal oxydable par le platine, qui ne l'est pas, et recueillirent de l'oxygène au pôle positif, de l'hydrogène au pôle négatif.

Plus tard, on remarqua qu'un grand nombre de corps composés peuvent subir une décomposition analogue, et on désigna sous le nom de corps électro-négatifs ceux qui se portent au pôle positif, et inversement électro-positifs ceux qui se portent au pôle négatif. Mais cette propriété est purement relative, car tel corps électro-positif dans une combinaison est électro-négatif dans une autre.

La plupart des composés binaires peuvent être décompo-

sés comme l'eau. C'est en les soumettant à l'action du courant fourni par une forte pile, que Davy, au commencement de ce siècle, a décomposé la potasse et a fait rentrer les alcalis et terres alcalines dans la classe des oxydes métalliques.

Les composés binaires en général se conduisent comme la potasse et se décomposent en leurs éléments, mais à la condition d'être assez conducteurs pour donner passage au courant; ce qui ne se réalise le plus souvent que lorsqu'ils sont en fusion ignée ou en dissolution.

Lorsqu'on fait réagir le courant sur un sel oxygéné, en solution concentrée dans l'eau, il se décompose généralement de la façon suivante : le métal qui entrait dans la constitution de la base du sel se dépose à la surface de l'électrode négative, tandis que l'oxygène de cette même base, et l'acide tout entier sont mis en liberté à l'électrode positive.

L'art de la galvanoplastie offre un exemple de ce genre d'action. Lorsqu'on décompose un liquide quelconque par le passage d'un courant, les produits de l'électrolyse se montrent exclusivement à la surface des électrodes, et il ne se produit dans l'intervalle qui le sépare aucune décomposition.

Dès 1806, Grotthus a donné une théorie qui permet de se rendre compte de ce résultat. Prenons le cas le plus simple, la décomposition de l'eau par exemple. Dans cette réaction ce physicien admet que chacun des pôles exerce sur l'un des éléments de ce corps une attraction particulière, le pôle positif attirant vers lui l'oxygène de chaque molécule aqueuse, et le pôle négatif l'hydrogène. De là, une orientation de toutes les molécules, d'après laquelle elles tournent leur oxy-

gène vers le pôle positif et leur hydrogène vers le pôle négatif. Dès que la force d'attraction l'emporte sur l'affinité, l'atome d'oxygène le plus voisin du pôle positif est mis en liberté. Son départ rend libre aussitôt un atome d'hydrogène, qui se combine avec l'oxygène de la molécule voisine, un nouvel atome d'hydrogène va à la molécule suivante, et ainsi de proche en proche jusqu'au pôle négatif, où le dernier atome d'hydrogène dégagé de toute attache se dégage à son tour. Les nouvelles molécules d'eau formées par les atomes intermédiaires sont à l'état neutre et inversement orientées. Mais l'action des pôles recommençant, le même effet se reproduit à intervalles successifs, tant que passe le courant, et la décomposition est proportionnelle à la quantité d'électricité mise en jeu.

D'après Faraday, ce serait le courant lui-même qui, en traversant l'eau, détruirait dans chaque molécule l'affinité réciproque des éléments qui la constituent, et entraînerait ces deux éléments en sens opposés, savoir l'hydrogène dans le sens du courant, l'oxygène en sens inverse. L'hydrogène de chaque molécule et l'oxygène de la molécule voisine seraient ainsi portés l'un vers l'autre, et il s'opérerait à la fois un ensemble de décompositions et recompositions immédiates, d'après lesquelles les atomes d'oxygène et d'hydrogène avoisinant les électrodes seraient mis respectivement en liberté.

Cette théorie est la même dans les composés binaires que dans l'eau. Quant aux sels oxygénés, il faut admettre que chacune de leurs molécules se sépare dans l'électrolyse en deux parties, qui peuvent elles-mêmes être formées de plusieurs corps simples. Pour le sulfate de cuivre, par exemple, chaque molécule donnera naissance d'une part à du

cuiivre et d'autre part à de l'oxygène et à de l'acide sulfurique, qui se porteront au pôle positif.

Passons maintenant en revue quelques-unes des expériences électrolytiques les plus importantes :

§ 1. — Électrolyse des corps minéraux.

*Corps simples.* — Le brome, qui ne conduit pas l'électricité, facilite cependant l'électrolyse de l'eau ; en même temps il se dégage de l'acide bromhydrique avec l'hydrogène.

L'eau de chlore donne de l'acide chlorhydrique avec l'hydrogène et de l'acide chlorique avec l'oxygène (1).

*Composés binaires.* — Les alliages fondus perdent leur homogénéité lorsqu'on les soumet à l'électrolyse. La soudure des plombiers devient aigre au pôle positif et malléable au pôle négatif. Les oxydes de plomb, d'antimoine, sont conducteurs et s'électrolysent à l'état fondu.

C'est par l'électrolyse des chlorures fondus que Bunsen a préparé l'aluminium et le magnésium, que Matthiessen a obtenu le lithium, le calcium, le strontium. Faraday a décomposé les chlorures de cuivre, de plomb, de mercure, d'argent, d'antimoine, ainsi que les iodures de potassium et de plomb. L'antimoine obtenu par cette voie est explosif.

Les *hydracides*, à l'état de solution dans l'eau, se prêtent facilement à l'électrolyse. L'*acide iodhydrique* donne de l'iode mélangé d'oxygène ; et il se produit de l'acide iodique sans acide plus oxygéné. La même réaction a lieu avec l'*acide bromhydrique*.

(1) Riche, thèse de l'École de pharm., Paris, 1858.

Avec l'acide chlorhydrique les réactions changent selon le degré de dilution de cet acide. Quand on emploie l'acide concentré, le courant est tellement fort que le chlore et l'oxygène n'ont pas le temps de se combiner et que la majeure partie se dégage à l'état de gaz. Si l'acide est étendu de quatre fois son volume d'eau, il se dégage encore du chlore en abondance; mais si l'on emploie de l'acide au dixième, la production du chlore est très faible, et la quantité d'acide perchlorique assez grande pour que la liqueur précipite directement par les sels de potasse, sans qu'il soit nécessaire de l'évaporer.

Quand on veut préparer une dissolution d'acide perchlorique comme réactif, l'action de la pile dans les conditions précédentes fournit le moyen le plus sûr, le plus économique et le plus rapide d'y arriver. Une pile de six éléments fournira en vingt-quatre heures, et sans qu'on s'en occupe, une liqueur qui après évaporation précipitera très abondamment par les sels de potasse, et sera suffisante pour les usages ordinaires (1).

L'acide perchlorique résiste très bien à l'action du courant. Les acides bromique et iodique se décomposent au contraire facilement dans de semblables conditions, ce qui explique leur non-formation dans l'électrolyse. Cependant, en prenant quelques précautions, en surveillant l'opération et l'arrêtant au moment voulu, on peut obtenir de l'acide bromique (2).

Les chlorures, bromures et iodures dissous se comportent comme les hydracides de ces corps.

(1) Riche, *loc. cit.*, p. 9.

(2) Riche, *loc. cit.*, p. 12.

La formation du perchlorate de potasse par ce moyen est connue depuis longtemps; car Berzélius dit que le perchlorate prend naissance lorsqu'on introduit les pôles d'une pile électrique dans une dissolution concentrée de chlorure.

La production du chlore, du brome, de l'iode à l'état naissant par la décomposition au moyen de la pile des chlorures, bromures, iodures, n'est pas un fait sans utilité; car on peut par ce moyen introduire avec facilité ces trois corps dans certaines substances qui ne les absorbent qu'avec lenteur sous l'influence de la lumière solaire longtemps prolongée. Ainsi, l'on peut obtenir dans l'obscurité d'assez grandes quantités d'acide monochloro-acétique en soumettant à l'action de la pile un mélange d'acide acétique et chlorhydrique; et en agissant sur un mélange de deux volumes d'alcool et d'un volume d'acide chlorhydrique, on peut former aussi de l'acide chloracétique, qui ne se produit d'ordinaire qu'à l'aide du soleil et d'une température de 120 degrés (1).

Lorsque l'électrode négative est formée par du mercure, on obtient un amalgame. C'est là l'expérience classique pour démontrer l'action secondaire des métaux alcalins sur l'eau; car sans mercure à ce pôle, l'eau est décomposée, il se forme de la soude et il se dégage de l'hydrogène.

Une réaction analogue se forme avec le *chlorure d'ammonium*, qui, avec le mercure, donne de l'amalgame d'ammonium, et sans ce métal produit de l'ammoniaque et de l'hydrogène avec des électrodes de platine et un courant très fort. M. Bunsen a décomposé les chlorures de chrome

(1) Riche, *loc. cit.*, p. 15.

et de manganèse et a obtenu les métaux peu oxydés au pôle négatif.

L'*acide cyanhydrique*, surtout lorsqu'il est aiguisé d'acide sulfurique, donne la quantité normale d'hydrogène au pôle négatif pendant que le cyanogène se dissout dans le liquide au pôle positif.

*Eau.* — Au dire de quelques physiciens, l'eau absolument pure ne s'électrolyse pas, même lorsqu'elle est acidulée par de l'acide borique ou par tout autre acide qui n'éprouve aucune décomposition sous l'influence du courant (1); mais elle laisse passer le courant si elle contient de l'air en dissolution, ou si elle se trouve en présence d'hydrogène.

Quand l'eau est acidulée par un acide ordinaire, elle devient un très bon électrolyte. L'oxygène du pôle positif se transforme partiellement en ozone et acquiert la propriété d'oxyder légèrement le platine, l'or. Dans de semblables conditions, le charbon lui-même s'oxyde et dégage de l'oxyde de carbone et de l'acide carbonique (Faraday) : le mercure terminant le pôle négatif acquiert la propriété d'amalgamer le platine, le fer.

L'*ammoniaque* en solution dans l'eau s'électrolyse difficilement; cependant on parvient à la décomposer et à la transformer en azotate d'ammoniaque au pôle positif. Mais si on ajoute un peu d'acide sulfurique, c'est-à-dire un peu de sulfate d'ammoniaque, l'action est accélérée, il se dégage la quantité voulue d'hydrogène, et l'azote se réunit à l'oxygène en se transformant partiellement en acide azotique que l'on retrouve à l'état de cristaux d'azotate d'ammoniaque par évaporation de la liqueur.

(1) Bourgoïn, thèse de l'École de pharm., Paris, 1868, p. 25.

*Acide sulfurique.* — Lorsque cet acide est concentré, il donne du soufre au pôle négatif sans hydrogène sulfuré.

Pour M. Bourgoin (1), quand on électrolyse l'acide sulfurique à un certain degré de dilution, pour chaque molécule d'acide sulfurique qui s'électrolyse, une double molécule d'eau subit la décomposition, l'acide se concentre régulièrement au pôle positif, pour former des hydrates définis qui paraissent seuls prendre part à la décomposition électrolytique.

Lorsqu'il est très étendu, on a cru longtemps qu'il fournissait rigoureusement sous l'influence d'un courant électrique deux volumes d'hydrogène et un volume d'oxygène. Mais grâce aux recherches de Meidinger et Leblanc, on sait aujourd'hui qu'il se forme du bioxyde d'hydrogène dans ces conditions. Quand la température n'est pas trop élevée, ou que l'on refroidit convenablement le liquide, la proportion d'oxygène dégagé est notablement inférieure à celle que la théorie indique. Cette différence est encore plus visible, quand on fait dans l'eudiomètre la synthèse des gaz obtenus par l'électrolyse. On obtient toujours dans ce cas un résidu notable (2) qui dénonce un excès de l'un des deux gaz. Nous venons de voir que c'est l'hydrogène.

Récemment, M. Berthelot a indiqué que dans ces conditions, ce n'est pas de l'oxygène, ni de l'ozone qui se forme, mais de l'acide persulfurique (3).

*Acide nitrique.* — D'après M. Bourgoin, quand on électrolyse cet acide étendu, il se concentre au pôle positif, jus-

(1) Bourgoin, *loc. cit.*, p. 13.

(2) Riche, *loc. cit.*, p. 17.

(3) Berthelot, *Electrolyse et acide persulfurique (Annales, 5<sup>e</sup> série, t. XIV, p. 357).*

qu'à formation de l'hydrate  $\text{AzO}^5,4\text{HO}$  qui semble subsister au sein de la liqueur aqueuse et entrer seul en réaction.

Au pôle positif, il se produit un dégagement régulier d'oxygène. Au pôle négatif, le dégagement d'hydrogène cesse rapidement, et on aperçoit à la place des vapeurs rutilantes, qui disparaissent à leur tour en donnant naissance à du bioxyde d'azote, du protoxyde d'azote et de l'azote. L'acidité en même temps diminue notablement par suite de la formation d'ammoniaque.

Cette production d'azotate d'ammoniaque, annoncée dès 1858 par M. Riche (1), n'est pas fortuite; l'ammoniaque est le produit final et constant de l'action du courant sur l'acide azotique, car elle se produit avec les acides de diverses densités et l'on obtient de l'azotate cristallisé par l'évaporation de la solution.

*Acide phosphorique.* — Cet acide n'est pas décomposé par la pile lorsqu'il est étendu. Quand il est concentré il donne un phosphore de cuivre ou de platine au pôle négatif, constitué par ces métaux (Davy).

*Acide arsénique.* — Fondu, cet acide ne conduit pas et ne s'électrolyse pas. Sa solution est conductrice et ne paraît pas se décomposer : à la longue il se produit un dépôt d'arsenic ou peut-être d'arséniure d'hydrogène solide.

*Acide borique.* — Sa solution ne s'électrolyse pas, si l'acide est bien pur (2).

(1) Riche, *loc. cit.*, p. 19.

(2) Bourgoïn, *loc. cit.*, p. 24.

*Acide sulfureux.* — Il est décomposé en soufre et en oxygène : le premier qui se dépose, le second qui se dégage. Une partie du soufre forme cependant avec l'oxygène de l'acide sulfurique, et une autre de l'acide sulfhydrique avec l'hydrogène naissant.

*Acide phosphoreux.* — Sa solution constitue un liquide conducteur. Il y a absorption très faible d'oxygène et transformation de l'acide en acide phosphorique.

*Acide arsénieux.* — Le liquide est peu conducteur. Au pôle positif il y a formation d'acide arsénique qui donne au liquide la propriété de précipiter l'argent en rouge brique; et au pôle négatif, réduction de l'acide, précipitation d'arsenic et formation d'hydrogène arsénié.

**BASES.** — *Potasse, soude.* — Nous avons déjà dit incidemment (p. 87) quelle était l'action de l'électrolyse sur ces bases nous n'y reviendrons pas. L'électrolyse des hydrates de baryte, de strontiane, de chaux et de magnésie ne paraît possible que par le moyen du mercure.

Les sels alcalins fondus sont électrolysés de façon que l'oxygène se rend au pôle positif, le métal et le métalloïde de l'acide se rendent au pôle négatif.

En solution aqueuse, il donnent de l'oxygène et de l'hydrogène avec séparation de l'acide et de la base.

Les sels des métaux lourds se séparent en métal et en acide, plus de l'oxygène.

Les sels de plomb, de manganèse donnent, du peroxyde au pôle positif.

§ II. — Electrolyse des acides organiques.

Les sels alcalins des acides organiques et ces acides eux-mêmes sont électrisés, mais en subissant le plus souvent une condensation du côté du pôle positif, et une oxydation sous l'influence de l'oxygène naissant. Souvent aussi il se produit de curieuses transformations (1). Nous donnerons les principales.

L'*acide formique* se condense au pôle positif et donne de l'acide carbonique, au pôle négatif on ne trouve que de l'hydrogène.

L'*acide oxalique* donne les mêmes produits de décomposition.

L'*acide acétique* est mauvais conducteur, il se concentre au pôle positif où il est légèrement oxydé, comme l'atteste la petite quantité d'acide carbonique recueillie à ce pôle.

L'*acide benzoïque* en solution aqueuse offre aussi une grande résistance au passage du courant. Quand on se sert d'une solution saturée, l'acide se précipite en aiguilles au pôle positif, par suite de son insolubilité; pareil phénomène n'a pas lieu à l'autre pôle. Il se produit en même temps un dégagement d'oxygène, qui dans les benzoates forme de l'oxyde de carbone, de l'acide carbonique et de l'acétylène.

Le *succinate de soude* donne de l'acide carbonique, de l'oxyde de carbone et de l'oxygène. Si la solution est concentrée et alcaline, il se dégage de l'éthylène et de l'acétylène.

(1) Bourgoïn, *loc. cit.*, p. 17-18; Dictionnaire Wurtz, ÉLECTRICITÉ, p. 1221.

Le tartrate neutre de potasse fournit au pôle positif de la crème de tartre, de l'acide carbonique, de l'oxyde de carbone et de l'oxygène. Si la liqueur est alcaline, il se produit de l'acétate de potasse au pôle positif.

Le malate de potasse, dont l'acide est intermédiaire entre l'acide succinique et l'acide tartrique, puisque sa formule ne diffère de celle de ces deux acides que par  $+ ou - O^2$ , doit donner aussi un produit de décomposition intermédiaire entre celui de l'acide succinique ( $C^4 H^4$ ) et celui de l'acide tartrique ( $C^4 H^4 O^4$ ), c'est-à-dire  $C^4 H^4 O^2$  de l'aldéhyde, ce que confirme la pratique.

§ III. — Electrolyse des alcalis organiques.

Les sels des bases organiques sont aussi décomposés par l'électrolyse. Au commencement de ce siècle, Lassaigne et Feneuille avaient déjà isolé par ce moyen la delphine de ses combinaisons naturelles(1). Lassaigne avait séparé de la morphine d'un macéré d'opium; Pelletier et Couerbe avaient employé cette méthode pour déterminer la nature de la picrotoxine; car on savait déjà à cette époque que les sels organiques soumis à l'influence d'un courant électrique se scindaient en leurs composants: l'acide, qui se rend au pôle positif, la base au pôle négatif. On ignorait toutefois les réactions secondaires qui se manifestent vis-à-vis des alcaloïdes, comme nous l'avons vu pour les acides. Nous allons en passer quelques-unes en revue (2).

(1) *Ann. chim. et phys.*, t. LV, 2<sup>e</sup> série, p. 223.

(2) Voir Bourgoïn, thèse d'agrég., École sup. pharm., Paris, 1869.

*Atropine.* — Quand on soumet à l'électrolyse du *sulfate neutre d'atropine*, il se dégage des bulles gazeuses dans les deux compartiments, et l'électrode négative se recouvre de petits cristaux d'atropine pure. Au pôle positif il se dégage d'abord de l'oxygène, puis de l'acide carbonique, de l'oxyde de carbone et enfin une coloration jaune qui atteste la décomposition de la matière organique.

Avec le *sulfate acide*, la réaction s'effectue avec plus d'énergie, et l'on constate qu'au pôle positif il se produit une odeur manifeste d'amandes amères et qu'il se forme des produits ammoniacaux au pôle négatif. Or, comme il est bien établi que l'atropine donne, entre autres produits d'oxydation, de l'acide benzoïque, on peut en conclure que cet acide ou son aldéhyde est un des générateurs de cet alcaloïde.

*Brucine.* — Le *sulfate neutre de brucine* s'électrolyse aisément. L'hydrogène apparaît au pôle négatif et tout l'oxygène du pôle positif est absorbé par l'alcaloïde, qui sous son influence prend une coloration rouge de sang.

Avec le *sulfate acide* la coloration rouge est instantanée, et au bout de quatre jours il se dépose du sulfate acide sur l'électrode négative.

*Strychnine.* — La solution de *sulfate acide* ne livre qu'un passage difficile au courant ; il se dépose de la strychnine au pôle négatif et le compartiment positif se colore en jaune.

Si l'on *acidule* la solution, la cristallisation au pôle négatif est plus belle et s'effectue plus aisément ; le compartiment positif jaunit plus franchement, puis la cristallisation accusée

plus haut disparaît de l'électrode négative et ne se reproduit que beaucoup plus tard.

*Codéine.* — Avec le *sulfate neutre*, dégagement vif de gaz au pôle négatif et cristallisation de l'alcaloïde; au pôle positif dégagement nul d'oxygène qui se porte sur l'alcali, le jaunit, puis le rougit.

Avec le *sulfate acide*, les phénomènes sont les mêmes, mais plus accentués.

*Quinine.* — Le courant ne chemine bien que dans une solution de sulfate acide; le compartiment positif prend une coloration rouge qui finit par devenir très foncée, et l'oxygène renferme un mélange d'acide carbonique et d'oxyde de carbone. Les autres résultats ressemblent aux précédents.

### CHAPITRE III

#### GALVANOPLASTIE

La galvanoplastie est une application de la décomposition des sels par les courants électriques. Quand le dépôt est fait dans des conditions telles que le métal se moule exactement sur les objets sans y adhérer, on a la galvanoplastie proprement dite ; quand au contraire on produit un dépôt adhérent, on fait de l'électro-chimie. La dorure, l'argenture galvanique rentrent dans le cadre de l'électro-chimie.

La découverte de la galvanoplastie appartient exclusivement au dix-neuvième siècle. Cependant, si l'on dirige les recherches dans le but d'en connaître l'histoire, on voit que son origine n'est pas soudaine, et qu'à différentes époques elle s'est successivement enrichie de nouveaux faits. Brugnatelli, chimiste de Pavie, paraît être le premier qui ait remarqué le phénomène de la réduction des métaux par l'action d'un courant électrique, et ait obtenu plusieurs essais de dorure (1). Mais sa découverte est restée bien longtemps ignorée, et si elle a été reprise plusieurs années après, c'est par des savants qui ignoraient les tentatives de leur devancier.

(1) *Journal de chimie* de Van Mons, 1803, p. 357.

La renaissance, ou, plus exactement peut-être, la véritable origine de la galvanoplastie remonte de fait à la découverte de la pile à courants constants de Daniell. Nous venons bien de dire qu'à cette époque on savait déjà que la pile de Volta décomposait les solutions salines métalliques et déterminait la précipitation des métaux ; mais son action s'affaiblissait rapidement, et les dépôts sans aucune adhérence n'étaient susceptibles d'aucune application industrielle. Pour arriver au but, il fallait un courant régulier et d'une constance parfaite. Ces imperfections avaient été signalées par M. Becquerel ; bien mieux, ce savant avait indiqué les moyens généraux qu'on devait employer pour s'en affranchir ; mais la solution réelle du problème ne fut trouvée par Daniell qu'en 1836.

Dans la pile de Daniell comme dans celle de Volta, l'électricité est bien produite par l'action de l'acide sulfurique sur le zinc. Le zinc prend l'électricité négative, et l'eau se charge d'électricité positive, que l'on recueille sur une lame de cuivre. La principale différence repose en ceci, que la lame de cuivre, au lieu de prendre l'électricité directement dans l'eau acidulée, ne s'en empare que par l'intermédiaire d'une dissolution de sulfate de cuivre, séparée de l'eau acidulée par une cloison poreuse, dont l'épaisseur met les deux liquides en contact. Quant à la dissolution de sulfate de cuivre, elle est maintenue à l'état de saturation par des cristaux de ce sel. C'est à cette disposition que la pile doit de donner un courant toujours constant qui, par cela même, ne détermine que des dépôts homogènes, ductiles, malléables, comme la plupart des métaux purs.

Lorsqu'il fit sa première expérience, Daniell remarqua, en enlevant un fragment de cuivre qui s'était déposé sur une électrode de platine, que des éraillures de ce dernier métal

s'étaient fidèlement empreintes sur le cuivre. Mais, comme toute son attention avait été dirigée sur la construction de la pile elle-même, il n'attacha aucune importance à cette observation.

Peu de temps après la découverte de cette pile, M. de la Rive fit des expériences sur ses propriétés, et dans un article publié par le *Magasin philosophique* il écrivait : « La plaque de cuivre est également recouverte d'une couche de cuivre à l'état métallique, qui y est incessamment déposé par molécules, et telle est la perfection de la couche du métal ainsi formée, que lorsqu'elle est enlevée, elle offre une copie fidèle de chaque éraillure de la plaque métallique sur laquelle elle reposait. » Mais M. de la Rive, pas plus que Daniell, ne songèrent à retirer de cette remarque un résultat pratique quelconque.

Le même cas s'offrit une troisième fois, en 1837, à Jacobi, qui fut plus perspicace que ses devanciers. Voulant construire un moteur électro-magnétique, Jacobi avait commandé une pile de Daniell, avec la recommandation de n'employer que du cuivre très pur. Quand la pile eut servi plusieurs fois, Jacobi remarqua que les lames étaient devenues rugueuses et qu'on pouvait en séparer des lamelles cassantes, qui représentaient un dépôt moulé sur la surface primitive, en reproduisant fidèlement tous les accidents, traits de lime, saillies, coups de marteau, etc... Ce cuivre déposé de sulfate avait assez de ténacité pour qu'on pût le confondre avec le cuivre laminé. Cette observation devait le conduire à des conséquences inattendues. Il remplaça la lame de cuivre par des plaques gravées, et put ainsi, en octobre 1838, présenter à l'Académie des sciences de Saint-Pétersbourg une plaque de cuivre offrant en relief l'em-

preinte des dessins gravés en creux sur la plaque originale (1).

Immédiatement après la publication de cette découverte, un Anglais, M. Spencer, qui ignorait les travaux du physicien russe, arrivait à de semblables résultats. L'appareil dont il se servait était une simple pile de Daniell, et, à son aide, il exécutait des médailles si bien reproduites qu'on eût pu les croire frappées au balancier (2).

*Appareil simple.* — L'appareil simple, véritable pile de Daniell transformée, est employé aujourd'hui encore dans l'industrie tel qu'il est sorti des mains de Jacobi. Le bain dans lequel plongent les objets, représente la solution de sulfate de cuivre de la pile de Daniell, et le circuit est fermé par un système de tringles qui repose au centre sur le cylindre de zinc.

*Appareil composé.* — Quelque temps après, Jacobi constata que le courant de la pile, dirigé dans un bain extérieur de sulfate de cuivre, y produisait un dépôt analogue à celui de l'appareil simple. Mais comme le bain allait sans cesse en s'appauvrissant de cuivre et laissait au contraire en dissolution tout l'acide sulfurique, il devenait bientôt tellement acide que les dépôts n'adhéraient plus. Le physicien russe eut alors l'idée de terminer le pôle positif par une plaque de cuivre qui, incessamment corrodée, cédait à la solution autant de métal qu'il s'en déposait à l'autre pôle. On désigne cette lame de cuivre sous le nom d'anode soluble.

*Propriétés de la plombagine.* — Un second hasard (mais

(1) *Archives de l'électricité*, t. II, p. 452; t. IV, p. 501; t. V, p. 184.

(2) *Bibliothèque universelle de Genève*, t. XXIII, p. 417.

hasard qui n'offre ses faveurs qu'à ceux qui travaillent et sont observateurs) permit à Jacobi de compléter son œuvre. Une série de piles fonctionnait mal ; il les défit, vérifia les vases poreux et marqua au crayon d'un signe ceux qui ne lui paraissaient pas défectueux. Il les mit aussitôt en œuvre et ne fut pas peu surpris, quand il redémonta ses appareils, de trouver les marques qu'il avait faites au crayon reproduites en cuivre. La plombagine était donc un excellent conducteur. Pour s'en assurer, il fit mouler un bas-relief en plâtre, il l'enduisit de plombagine et le plongea dans le bain de cuivre. Le cuivre se moula sur le métal et donna une épreuve exactement semblable à l'original.

D'autres (1) auteurs attribuent cependant la découverte capitale de l'action de la plombagine à Murray, en 1840. Mais Murray n'aurait fait connaître sa méthode que verbalement à l'Institution royale, et elle n'a pas été publiée par la presse. Aussi est-il difficile de décider s'il a droit à la découverte avant Jacobi.

La galvanoplastie devenait ainsi susceptible des applications les plus étendues, puisque toutes les matières plastiques étaient susceptibles de devenir conductrices par l'intermédiaire de la plombagine et de recevoir un dépôt métallique. Le plâtre, la cire, la gélatine, la gutta-percha ont été tour à tour employés. Comme perfectionnement : la gélatine a été ajoutée aux bains par M. Bouilhet pour donner de la ténacité au cuivre ; on a formé des mannequins métalliques dans les pièces pour en soutenir les diverses parties et leur donner de la solidité ; et enfin on a assuré l'homogénéité des dépôts dans les rondes bosses avec des feuilles de plomb. A l'aide de la

(1) Smée, *Encyclopédie Roret, Électro-métallurgie*, p. 3.

galvanoplastie, on a fabriqué des planches unies en cuivre pour les graveurs, on a reproduit les planches gravées; on a gravé même directement sur cuivre en mettant les plaques comme anode soluble au pôle positif, mais après avoir protégé par un vernis les parties qu'on voulait rendre insensibles à l'acide sulfurique et mis à nu au contraire celles qu'on voulait graver. Enfin, on a fait de la gravure en relief sur zinc. Voyons maintenant comment on obtient les dépôts des métaux précieux.

## CHAPITRE IV

### ÉLECTRO-CHIMIE

L'art de recouvrir les métaux communs d'une couche adhérente et protectrice d'un métal peu oxydable, devenait une des conséquences de la galvanoplastie. Aussi la dorure et l'argenture attirèrent-elles dès le début l'attention des savants et des industriels.

Les premiers procédés qu'ils avaient trouvés ne donnaient qu'un dépôt sans solidité, et pour arriver à un résultat satisfaisant il était toujours indispensable d'employer l'amalgame d'or, qu'on détruisait par le feu. L'or restait adhérent, mais le mercure volatil altérait rapidement la santé des ouvriers.

M. de la Rive (1), de Genève, fut le premier qui y apporta remède. En 1840, il parvint à dorer le cuivre et le laiton en décomposant par le seul courant une dissolution de chlorure d'or. Mais l'acide mis en liberté attaquait le métal sous-jacent et rendait l'adhérence de l'enveloppe imparfaite.

Cet inconvénient ne devait plus exister avec les liqueurs alcalines faites avec des cyanures doubles d'or ou d'argent

(1) *Archives de l'électricité*, t. I, p. 615. De la Rive.

et de potasse, comme MM. Elkington (1) en Angleterre, de Ruolz (2) en France, l'ont indiqué les premiers, en 1840, et comme le prouvent maintenant les travaux journaliers de M. Christophle.

*Argenture.* — Pour pratiquer l'argenture on se sert du cyanure double d'argent et de potassium, que l'on place dans de grandes cuves de bois imperméabilisées avec de la gutta-percha. Des anodes solubles d'argent placées au pôle positif assurent la saturation du bain, et le pôle négatif se termine par des tiges de cuivre qui servent de support aux objets à argenter. Ces objets sont en maillechort, alliage d'étain..... Pour que l'argent puisse bien adhérer, on les dégraisse, on les décape, et quand ils ont pris au bain la quantité de métal voulue, on les polit par grattebossage et brunissage.

*Dorure.* — Elle s'effectue comme l'argenture, mais on opère à 70 degrés. En outre, les objets en fer doivent au préalable être cuivrés, ainsi que ceux qui sont mauvais conducteurs, comme les objets en osier, les fruits, les insectes, etc... afin d'assurer l'adhérence première du cuivre.

Le *platinage*, le *laitonage* et l'*étamage* galvaniques sont produits par des procédés analogues.

L'*aciérage*, qui donne aux plaques de cuivre gravées plus de solidité et de dureté, se pratique avec le chlorure double de fer et d'ammoniaque.

Le *nickelage*, mis à la mode depuis qu'on exploite en grand

(1) *Compt. rend. Ac. sc.*, nov. 1841; *Archiv. électr.*, t. II, p. 111.

(2) *Compt. rend.*, 1841; *Archiv. électr.*, t. II.

les mines de la Nouvelle-Calédonie, est pratiqué à l'aide du sulfate double de nickel et d'ammoniaque.

Le *cuvrage* enfin des grands objets de fonte, candélabres à gaz, fontaines, grands animaux, etc., se fait au moyen des tartrates de cuivre contenant un excès d'alcali (1), ou mieux encore, avec ces mêmes objets rendus une première fois inattaquables par les acides à l'aide de vernis, puis bons conducteurs avec la plombagine.

(1) *Ann. chim. phys.*, 4<sup>e</sup> série, t. IV.

## CHAPITRE V

### DOSAGE DES MÉTAUX PAR L'ÉLECTROLYSE

Nous avons vu jusqu'à présent l'électrolyse appliquée par l'industrie à la galvanoplastie et à l'électro-chimie; nous avons montré que, dans les laboratoires, elle était avantageuse pour étudier les produits de décomposition des corps minéraux et organiques, et mettre sur la trace de leur constitution. Il nous reste maintenant à indiquer les services qu'elle peut rendre pour la recherche qualitative des métaux, leur séparation et leur dosage.

Cette application remonte déjà à un certain nombre d'années, mais ce n'est que tout récemment que la question a été reprise et étudiée sur toutes ses faces par M. A. Riche (1): et que ce savant professeur a fait ressortir les avantages qu'on pouvait retirer de cette méthode au point de vue de la rapidité, de la simplicité et de l'exactitude souvent absolue. Des expériences synthétiques l'établissent nettement.

La mise en pratique du procédé ne nécessite pour ainsi dire pas d'outillage spécial, en dehors de celui que l'on trouve dans les plus humbles laboratoires. Quelques élé-

(1) *Annales chim. et phys.*, 5<sup>e</sup> série, t. XIII, 1878.

ments de pile de petite dimension, modèles Bunsen et Leclanché, et les vases ordinaires de platine sont seuls nécessaires; quant aux accessoires, ils ne deviennent utiles qu'aux personnes qui s'adonnent journellement à ces recherches.

La méthode envisage surtout le dosage du manganèse, du plomb, du cuivre, du zinc, du nickel; l'analyse de leurs alliages et la séparation de ces métaux lorsqu'ils sont mélangés à d'autres métaux usuels, à des sels minéraux ou à des matières organiques.

*Manganèse.* — Si ce métal existe seul en solution sulfurique, chlorhydrique ou nitrique, on se sert d'un ou deux éléments Bunsen et on dirige le courant dans la liqueur acidulée jusqu'à ce qu'elle ne précipite plus par le sulfhydrate d'ammoniaque. On continue par précaution une demi-heure; tout le manganèse bioxydé est déposé au pôle positif; on jette la liqueur sur un filtre, on lave et on dessèche, filtre spirale et creuset simultanément. On calcine et on pèse.

Avec de faciles précautions, on obtient d'aussi bons résultats en présence du cuivre, du zinc, du nickel, de sels terreux et alcalins. Si le fer accompagne le manganèse, il est prudent de l'éliminer par le carbonate de baryte.

*Plomb.* — Lorsqu'on électrolyse la dissolution d'un sel de plomb, une partie se dépose au pôle négatif à l'état de métal, et le reste vient au pôle positif sous forme de bioxyde. Si la dissolution est fortement acidifiée par l'acide azotique, on n'obtient que du bioxyde pur, sans aucune perte. La plupart des métaux ordinaires autres que le cuivre n'altèrent pas le résultat (1).

(1) Voyez des exemples dans le mémoire original (*loc. cit.*).

En présence de l'argent, le plomb va toujours au pôle positif, l'argent au pôle opposé; le mercure primitivement mêlé au plomb se conduit comme l'argent sous l'influence d'un élément Leclanché; le bismuth se sépare de même avec un élément Bunsen.

*Cuivre.* — Les chimistes sont d'accord pour reconnaître que l'électrolyse permet de doser très exactement le cuivre, pourvu qu'il soit en dissolution sulfurique. Mais comme le plus souvent il est allié à des métaux qui ne se laissent attaquer que par l'acide azotique, on renonce à le doser de cette façon. M. Riche a trouvé qu'en faisant intervenir une chaleur de 60 à 90 degrés, la totalité du cuivre se séparait aussi bien en solution azotique qu'en solution sulfurique. L'opération ne demande que quelques heures à peine, le cuivre se dépose avec sa couleur naturelle rouge. La présence des sels de fer, zinc, urane, plomb, sels terreux et alcalino-terreux, ne modifie pas le résultat, pourvu que l'on prenne quelques précautions spéciales recommandées par l'auteur.

Si l'on veut séparer le cuivre d'un vinaigre ou de tout autre boisson, l'opération est complète au bout d'une demi-heure en agissant sur 75 ou 100 centimètres cubes de liqueur.

*Zinc.* — Si la liqueur zincique est trop acide, le courant est impuissant à précipiter le métal; si elle est légèrement acide, le dépôt est extrêmement lent à se produire; si elle est ammoniacale, il se précipite sous forme de mousse non adhérente. On réussit, bien au contraire, avec une solution sulfurique légèrement acide contenant une notable proportion de sulfate d'ammoniaque. Deux éléments Bunsen à la

température ordinaire précipitent en quatre ou cinq heures tout le métal, si l'on ne dépasse pas la dose de 15 centigrammes.

*Zinc et argent.* — Si ce dernier métal est en petite quantité, on le sépare, en soumettant la liqueur à l'action d'un élément Leclanché. L'argent seul est précipité au pôle négatif.

*Zinc et Cuivre.* — On rend la liqueur ammoniacale et on sépare le cuivre par un élément Bunsen, il vient seul au pôle négatif. On rend alors la liqueur sulfurique, on ajoute du sulfate d'ammoniaque et on dose le zinc avec deux éléments.

*Zinc et fer.* — Il faut d'abord précipiter le fer par un excès d'ammoniaque.

*Zinc et manganèse.* — On dirige le courant de deux Bunsen dans la liqueur sulfurique des deux métaux préparés comme pour le dosage du zinc seul.

Ce métal se fixe sur le pôle négatif, le manganèse au pôle opposé.

*Zinc et magnésium.* — En présence de la *magnésie* il y a quelquefois surcharge au pôle négatif; mais il suffira pour réparer l'erreur de dissoudre le mélange obtenu dans l'acide sulfurique, d'ajouter du sulfate d'ammoniaque et de faire agir le courant derechef.

*Laitons.* — On dissout l'alliage dans l'acide nitrique, on évapore la majeure partie de l'acide en excès, on étend la liqueur et on la traite à chaud par le courant produit par un

Bunsen. Le cuivre se sépare seul au pôle négatif, le plomb à l'état de bioxyde au pôle positif. Le fer en présence de l'excès d'acide ne s'est pas déposé, on le précipite par l'ammoniaque et on le dose à l'état de peroxyde. Pour avoir le zinc, on évapore, on chasse l'acide azotique par l'acide sulfurique, on sature par l'ammoniaque, on ajoute du sulfate d'ammoniaque et on acidule par trois à cinq gouttes d'acide sulfurique. Cette liqueur, soumise au courant, donnera le zinc au pôle négatif.

Des essais synthétiques indiquent que cette méthode donne des résultats plus précis que la méthode ordinaire.

*Bronzes.* — On traite l'alliage par l'acide azotique, on sépare l'acide métastannique par filtration, et on traite la liqueur comme pour les laitons.

*Nickel.* — On opère à 60–80 degrés en solution légèrement acide avec deux éléments Bunsen. Il est prudent de faire agir le courant une seconde fois.

*Nickel et cuivre.* — La liqueur nitrique ou sulfurique avec un seul élément Bunsen ne donne que le cuivre; la liqueur partiellement neutralisée donnera le nickel dans une seconde action du courant.

*Nickel et plomb.* — On sépare d'abord le plomb en solution acide, puis le nickel comme ci-dessus.

*Nickel et manganèse.* — On agit en liqueur sulfurique et on fait agir deux éléments; le nickel vient au pôle négatif, le manganèse bioxydé au pôle positif.

*Nickel et magnésie.* — Les dosages de nickel sont exacts en liqueur sulfurique avec deux éléments.

On peut également employer cette même méthode pour séparer les métaux toxiques dans les cas d'empoisonnement, ou d'essai des substances alimentaires. C'est à son aide que M. Riche a pu démontrer que le manganèse n'est pas normal, mais accidentel dans le sang et l'économie.

## CHAPITRE VI

### RÉACTIONS ÉLECTRO-CHIMIQUES EXERCÉES PAR INFLUENCE.

#### EFFLUVE ÉLECTRIQUE (1)

L'effluve électrique représente le quatrième mode d'action suivant lequel l'électricité intervient dans les réactions chimiques. Son action se produit sans étincelles bruyantes ni sensiblement lumineuses, capables de porter les corps qu'elle traverse à une température élevée. C'est dans cette différence de température que repose surtout la cause des variations de son action, car ses effets sont généralement les mêmes que ceux de l'étincelle; on désigne aussi quelquefois l'effluve sous le nom de décharge silencieuse ou obscure. Ce dernier terme est impropre, car elle est visible dans l'obscurité. Les phénomènes qu'elle développe ont les plus grands rapports avec ceux que produit sans cesse l'électricité atmosphérique. Sous cette appellation nous ne désignons pas toutefois les décharges violentes qui sous le nom de tonnerre, en temps d'orage, donnent naissance à l'acide nitrique, nitreux; car ce ne sont là que des manifestations

(1) Cet article n'est qu'un résumé, fait à la hâte, d'un chapitre du livre de M. Berthelot, qu'on trouvera p. 162, t. II, *Mécanique chimique*, Paris, 1879.

accidentelles de l'électricité atmosphérique. L'électricité à laquelle nous faisons allusion, est, au contraire, celle qui agit incessamment à la surface du sol avec une tension variable, mais toujours faible et sans brusquerie.

Ses effets principaux se traduisent par des changements isomériques, des décompositions et des combinaisons.

*Changements isomériques provoqués par l'effluve. — Ozone.* — La transformation isomérique de l'oxygène en ozone représente un des résultats les plus intéressants de l'effluve électrique. L'effluve, cependant, n'est pas le seul mode sous lequel l'électricité soit susceptible de produire ce changement, mais c'est celui qui l'opère le plus aisément.

L'ozone, on le sait, a été découvert par Schœnbein : sa densité est égale à une fois et demie celle de l'oxygène, et sa condensation se fait avec absorption de chaleur. On l'a appelé longtemps oxygène électrisé, à cause de son origine, qu'il doit pareillement aux deux espèces d'électricités ; mais l'électricité positive, dans la plupart des cas, le produit en plus grande abondance. C'est un gaz très peu stable : car à la température de 12 degrés, M. Berthelot a pu constater qu'au bout de cinquante jours environ il n'en existait plus dans un flacon d'oxygène, qui, au début, en renfermait 2,2 centièmes. Sa vitesse de destruction est d'autant plus grande que l'oxygène en est plus chargé. M. Berthelot le produit à l'aide d'appareils spéciaux dont nous ne reproduirons pas la description (1), et le dose en déterminant, à l'aide d'une solution de permanganate, quelle est la quantité d'acide arsénieux qu'il a transformée en acide arsénique.

(1) Voir leur description : *Ann. chim. et phys.*, 5<sup>e</sup> série, t. X, janvier, et *Mécanique chim.*, t. II, p. 370.

Ni l'azote ni l'hydrogène ne sont susceptibles, sous l'influence de l'effluve, de subir comme l'oxygène de modification permanente analogue à celle qui transforme ce gaz en ozone.

Le cyanogène cependant, sous l'influence de l'effluve, se transforme en paracyanogène et, selon M. Thénard, l'acétylène donne naissance à des polymères divers au nombre desquels se trouve le styrolène ( $C^4H^2$ )<sup>4</sup> (Berthelot).

*Formation et décomposition des composés binaires par l'effluve. — Azote et hydrogène.* — Selon MM. Chabrier et Thénard, le mélange d'azote et d'hydrogène donne naissance à de l'ammoniaque sous l'influence de l'effluve. La proportion d'alcali formé, dit M. Berthelot, est plus considérable qu'avec l'étincelle.

*Azote et oxygène.* — Ces deux gaz se combinent aussi sous l'influence de l'effluve à très forte tension, mais plus difficilement qu'avec l'étincelle. Ils donnent naissance à de l'acide hypoazotique. Les faibles tensions restent sans résultat. L'azote pur et l'ozone secs ou humides ne se combinent pas pour former des produits nitreux, même avec le concours des alcalis.

Ce résultat est en contradiction avec les expériences de Schœnbein. L'erreur de ce savant aurait été amenée, dit M. Berthelot, par la présence des nitrates dans l'eau de chaux, dans le carbonate de potasse et dans les produits d'oxydation du phosphore que les lavages ne purifient que difficilement. Avec de l'eau de baryte (exempte de nitrates) et de l'air ozonisé par le phosphore également bien purifié des composés

nitreux, la combinaison de l'azote et de l'ozone ne se produit pas (1).

Réciproquement, sous l'influence de l'effluve à haute tension, les composés oxygénés de l'azote sont décomposés, le protoxyde en azote et oxygène; le bioxyde en protoxyde, azote et oxygène; cependant, dans ce dernier cas, une partie de l'oxygène se porte sur le bioxyde pour former des vapeurs rutilantes.

*Azote et eau.* — Avec de fortes tensions, l'effluve fournit avec ce mélange de l'azotite d'ammoniaque. Comme il ne s'en produit pas avec les tensions faibles, on est en droit de penser que les azotites qui ont été constatés dans les pluies ne se forment que sous l'influence des éclairs et du tonnerre.

Nous passons sous silence les combinaisons hydrogénées et l'acide sulfureux, qui ne présentent pas de résultats importants.

*Acide carbonique.* — Les fortes effluves décomposent ce gaz, comme l'étincelle, en oxyde de carbone et oxygène; mais réciproquement ces deux derniers gaz se recombinent avec formation d'acide carbonique et sous-oxyde brun de carbone. Ces deux faits indiquent un certain équilibre entre les deux actions opposées.

Quand on fait agir l'effluve sur un mélange d'acide carbonique et d'oxygène, il se produit une décomposition partielle, dans les produits de laquelle on trouve une dose considérable d'ozone.

(1) *Ann. chim. et phys.*, 5<sup>e</sup> série, t. XII, p. 440.

*Oxyde de carbone.* — Contrairement à l'étincelle, l'effluve à haute tension résout ce gaz en oxygène et sous-oxyde brun  $C^8O^6$  de Brodie. Faisons remarquer que ce composé ne diffère de l'acide tartrique que par les éléments de l'eau ( $C^8O^6 + 6 HO = C^8H^6O^{12}$ ).

*Carbures d'hydrogène.* — L'effluve est impuissante à combiner le carbone avec l'hydrogène ; mais elle transforme plusieurs carbures en hydrogène et polymères, qui rappellent par leur composition chimique ou leurs caractères organoleptiques quelques carbures formés par le règne végétal.

*Réactions de l'hydrogène libre sur les matières organiques.* — L'hydrogène, qui sous l'influence de l'effluve ne se combine pas à l'oxygène, s'unit cependant aux matières organiques dans de pareilles conditions.

La benzine l'absorbe en formant le carbure  $C^{12}H^8$ , solide, résineux.

L'essence de térébenthine l'absorbe aussi en donnant des produits polymérisés.

L'acétylène se condense en en absorbant le cinquième de son volume.

L'oxyde de carbone et le formène à vol égaux se condensent en formant un produit caramélisé insoluble renfermant des traces d'acide butyrique.

*Réactions de l'azote libre sur les matières organiques.* — L'azote libre, qui se combine à l'acétylène et à tous les composés organiques volatils pour former de l'acide cyanhydrique, sous l'influence de l'étincelle, ne donne pas naissance aux mêmes combinaisons avec l'effluve. Mais la combinaison

de l'azote avec les matières organiques a lieu cependant, témoin la combinaison de ce gaz avec les carbures : benzine, essence de térébenthine, gaz des marais, acétylène, qui donne lieu à des polymères, d'où la chaleur dégagée de l'ammoniaque.

Mais la combinaison de l'azote se produit aussi avec les *substances hydrocarbonées renfermant de l'oxygène*. Ces combinaisons sont intéressantes au premier chef, car elles indiquent que la formation de certains composés organiques azotés peut se produire au moyen des principes qui prennent part à la constitution des végétaux.

*Effluve à haute tension.* — Le papier à filtre (qui n'est autre chose que de la cellulose, du ligneux), mouillé et soumis à l'effluve dans une atmosphère d'azote, absorbe ce gaz et s'y combine; car il dégage après de l'ammoniaque lorsqu'on le chauffe avec des alcalis fixes.

Si l'on remplace l'azote par l'air atmosphérique et la cellulose par de la dextrine, si on opère en vase clos ou en contact avec l'atmosphère, le composé azoté indéterminé prend également naissance : car cette dextrine fournit encore de l'ammoniaque par la chaleur et les alcalis, après avoir été soumise à l'effluve. Avec une haute tension, la combinaison se produit en quelques heures.

Cependant une tension élevée n'est pas indispensable; les mêmes phénomènes se produisent avec autant de netteté (mais avec moins de rapidité toutefois) si les tensions sont très faibles, et même si leur ordre de grandeur ne dépasse pas celui de l'électricité atmosphérique.

La dextrine azotée, la cellulose azotée, formées dans ces dernières conditions après huit mois d'effluve, renferment

une proportion d'azote comparable à celle des tissus herbacés, produits par la végétation dans le même temps, avec le concours des influences provoquées par les tensions électriques naturelles.

Cette fixation directe de l'azote est aussi générale que celle de l'oxygène sur les végétaux. Elle s'effectue sans faire intervenir une influence autre que l'action électrique, qui se produit par suite des différences de tension électrique entre le sol et les couches d'air qui l'enveloppent.

Ces expériences indiquent que, dans l'étude des causes naturelles susceptibles d'agir sur le développement des végétaux, il faudra dorénavant faire entrer l'état électrique de l'atmosphère, dont M. Grandeau a fait, du reste, ressortir l'influence directe. On a encore une preuve de cette action électrique dans la fertilité indéfinie des prairies des hautes montagnes qui ne reçoivent jamais d'engrais; dans la fertilité des plaines rétablie par les jachères; et enfin dans l'excès d'azote accusé par certaines récoltes de légumineuses sur la somme des quantités de ce gaz existantes dans la semence, le sol, les engrais, les combinaisons nitrogénées de l'atmosphère.

*Réactions de l'oxygène libre provoquées par l'effluve électrique.* — Quoique l'effluve soit impuissante à combiner l'oxygène avec l'hydrogène, ou ce même oxygène avec l'eau, elle détermine cependant des oxydations que l'oxygène seul ne produirait pas, ou elle active singulièrement celles qu'il a isolément commencées. C'est ainsi que l'on obtient par l'intermédiaire de l'effluve la combinaison de l'oxygène avec l'oxyde de carbone, avec formation d'acide carbonique; qu'avec l'azote on détermine la production des composés

azoteux et azotique ; qu'avec le soufre on donne naissance aux acides sulfureux, sulfurique, persulfurique ; qu'avec l'iode on produit les acides iodeux, iodique, et qu'on oxyde enfin les métaux.

Pour que l'oxygène provoque ces diverses combinaisons, il est essentiel d'avoir recours à l'effluve à haute tension : car dès que la tension s'abaisse, l'azote et les métaux ne s'oxydent plus. Quant aux autres combinaisons, elles s'effectuent avec les tensions les plus faibles.

Dans les conditions que nous étudions, l'effluve, même à très faible tension, donne toujours naissance à de l'ozone. Or, deux cas peuvent se présenter : ou l'ozone isolé est capable de produire les mêmes effets d'oxydation, ou il ne l'est pas. Le premier cas se présente avec l'iode, l'iodure de potassium, les métaux et les solutions d'acide arsénieux, d'acide azoteux, d'acide sulfureux ; au contraire, l'oxydation de l'azote libre, la transformation du chlorure de potassium en chlorate de potasse rentrent dans le second cas.

*Acide persulfurique.* — L'acide persulfurique  $S^2O^7$  est le produit d'oxydation le plus remarquable que l'on ait obtenu. On peut l'avoir pur et anhydre, en soumettant à l'influence de l'effluve à haute tension un mélange à volumes égaux d'oxygène et d'acide sulfureux absolument secs. Il se produit aussi sous la même influence par la combinaison de l'acide sulfurique anhydre et de l'oxygène  $S^2O^6 + O = S^2O^7$ . L'acide sulfurique concentré refuse au contraire, dans les mêmes conditions, de se combiner aussi bien avec l'oxygène qu'avec l'ozone isolé.

C'est ce même acide persulfurique qui existe autour de l'électrode positive lorsqu'on soumet l'acide sulfurique à

l'électrolyse ; et ce sont ces propriétés oxydantes qui avaient fait croire en ce point à la présence de l'eau oxygénée, de l'antozone.

A l'état de pureté, cet acide persulfurique ressemble à l'anhydride sulfurique ; en solution, il donne avec la baryte du persulfate soluble, mais peu stable.

*Acide iodeux.* — En soumettant à l'effluve un mélange d'oxygène et d'iode, il se forme toujours comme produit ultime de l'acide iodique.

Dans certains cas, on trouve aussi une poudre jaune dont les propriétés se rapportent à l'acide hypo-iodique de Millon.

Mais si dans l'appareil à effluve on adopte un dispositif spécial, qui soustrait l'iode dès qu'il a subi le premier degré d'oxydation de l'ozone bien desséché, on obtient une matière jaune, pulvérulente, extrêmement légère, déliquescente, Ce composé donne de l'iode libre au contact de l'eau, la chaleur le décompose et sa composition est celle de l'acide iodeux. Cet acide a été obtenu pour la première fois par M. Ogier (1).

(1) Ogier, *Action de l'ozone sur l'iode* (*Journ. pharm. et ch.*, t. XXVII, page 357)

## CHAPITRE VII

### INFLUENCE DE L'ÉLECTRICITÉ ATMOSPHÉRIQUE SUR LA VÉGÉTATION

*Influence sur la végétation.* — Il suffit de parcourir la campagne de n'importe quelle localité, pour être frappé de l'influence que les arbres de haute taille exercent sur la végétation environnante. Jusqu'à présent on a attribué cet effet à des causes diverses, au nombre desquelles domine la soustraction de la lumière solaire directe. Les expériences de M. Grandeau ont pour but de prouver que cette action nocive doit être attribuée surtout au pouvoir conducteur des végétaux pour l'électricité; et que cette action, maxima dans les grands arbres, se produit aux dépens des plantes environnantes.

Pour l'établir, M. Grandeau a pris deux végétaux qu'il a placés dans des conditions absolument identiques de nutrition, d'éclaircissement, d'aération..... Une seule différence existait : elle reposait dans l'emploi d'une cage métallique à grandes mailles qui avait pour but dans l'esprit de l'auteur de soustraire le végétal à l'électricité atmosphérique.

L'expérience a porté d'abord sur deux pieds de tabac. Celui qui croissait à l'air libre s'est développé comme ceux

qu'on élevait en pleine terre comme témoins. Le plant mis sous cage, au contraire, n'a pas fleuri, sa taille est restée faible. Il a produit, comparé au premier, les résultats suivants :

Matière vivante totale.....	51,28	pour 100
— azotée.....	58,39	—
Substances hydrocarbonées....	55,85	—
Cendres.....	78,02	—

Ces plantes n'ont reçu ni l'une ni l'autre aucun engrais. Dans l'expérience suivante, au contraire, chaque sujet en a reçu une dose semblable, toutes conditions d'expérimentation restant identiquement les mêmes. Les sujets mis en observation étaient deux pieds de maïs, l'un croissant à l'air libre, l'autre sous la cage isolante. Ce dernier comparé à l'autre a donné, après deux mois, les taux centésimaux suivants :

Matière vivante totale.....	58,14
— azotée.....	62,08
— hydrocarbonée.....	64,45
— minérale.....	92,99

Avec des pieds de blé de Chiddam, la différence en faveur des tiges à air libre a été de 30,50 pour 100 en moyenne.

L'électricité atmosphérique a donc une influence prépondérante sur les phénomènes chimiques et physiologiques qui concourent à la nutrition des végétaux.

Dans une autre série d'expériences, M. Grandeau a démontré que les grands arbres comme la cage isolante soutirent aux petits végétaux leur part d'électricité; et que si dans ces conditions on maintient les plantes en observation jus-

qu'au moment de la fructification, on observe, dans la récolte des graines, une différence qui varie de  $\frac{1}{4}$  à  $\frac{1}{3}$  en faveur des plantes qui jouissent de leur part totale d'électricité atmosphérique.

Quant à l'analyse des cendres, elle donne surtout ce résultat curieux, c'est que la soude diminue considérablement dans les plantes hors cage, et qu'elle disparaît même totalement quelquefois, tandis qu'elle est de 8,50 pour 100 dans les végétaux sous cage.

## CHAPITRE VIII

### INFLUENCE DE L'ÉLECTRICITÉ ATMOSPHÉRIQUE SUR LA NITRIFICATION

De ses expériences, qui ne nous paraissent pas exemptes de tout reproche, M. Grandeau conclut :

« Que l'électricité atmosphérique ne semble pas favoriser la combinaison directe de l'azote de l'air avec l'oxygène, ni avec les matières hydrocarbonées du sol (1); mais qu'elle exercerait, au contraire, une notable influence sur la nitrification des matières azotées du sol par l'intermédiaire de la plante, faisant l'office de conducteur de l'électricité atmosphérique. »

(1) On se rappelle que M. Berthelot est cependant arrivé à fixer l'azote sur la cellulose, la dextrine... Il est vrai de dire que ce savant opérait « in vitro ».



## TROISIÈME PARTIE

### CHAPITRE UNIQUE

#### ACOUSTIQUE

Tous les rapports qui existent entre cette branche de la physique et les réactions chimiques nous paraissent résumés dans la note suivante que nous transcrivons telle qu'elle a été produite par M. le professeur Berthelot (1) :

*Stabilité chimique de la matière en vibration sonore.* —  
« Une multitude de transformations chimiques sont attribuées aujourd'hui à l'énergie de la matière éthérée, animée de ces mouvements vibratoires et autres qui produisent les phénomènes calorifiques, lumineux, électriques. Cette énergie, communiquée à la matière pondérable, y provoque des décompositions et des combinaisons. En est-il de même des vibrations ordinaires de la matière pondérable, je veux parler des vibrations sonores, qui se transmettent en vertu des lois de

(1) *Répert. de pharm.*, mai 1880, p. 200.

l'acoustique? La question est fort intéressante et touche spécialement l'étude des matières explosives, dont je m'occupe depuis dix ans.

» D'ingénieuses expériences ont été publiées à cet égard par MM. Noble et Abel, ainsi que par MM. Champion et Pellet, et beaucoup de savants admettent que les corps explosifs peuvent détoner sous l'influence de certaines notes musicales, qui les feraient vibrer à l'unisson. Quelque séduisante que soit cette théorie, les résultats obtenus jusqu'ici ne l'établissent cependant pas sans contestation. Les explosions par l'influence de la dynamite et du coton-poudre s'expliquent plus simplement par l'effet direct du choc propagé par les gaz à de courtes distances, au delà desquelles elles ne se propagent point. Quant à l'iodure d'azote, sujet des principales observations relatives aux explosions par résonance, c'est une poudre tellement sensible au frottement, qu'il est permis de se demander si sa détonation n'a pas lieu par les chocs et frictions des supports, siège véritable de la résonance à l'unisson.

» Il m'a paru utile d'exécuter de nouvelles études, faites sur des gaz et sur des liquides, substances plus convenables qu'une poudre pour la propagation d'un mouvement vibratoire proprement dit. J'ai choisi, d'ailleurs, des substances décomposables avec dégagement de chaleur, afin de réduire le rôle du mouvement vibratoire à provoquer la réaction, sans l'obliger à en effectuer le travail total en vertu de son énergie propre. Enfin j'ai opéré sur des corps instables, et même à l'état d'une décomposition continue, qu'il s'agissait seulement d'accélérer : ce sont là, je crois, les conditions les plus favorables. Toute la question était de faire résonner la substance en transformation chimique. J'y suis parvenu par

deux procédés qui répondent à des vibrations de rapidité fort inégales, savoir :

« 1° Au moyen d'un gros diapason horizontal, mû par un interrupteur électrique, et dont une des branches était chargée avec un flacon de 250<sup>cc</sup> renfermant le gaz ou le liquide, l'autre branche avec une masse équivalente. La vibration effective du flacon a été vérifiée, ainsi que celle du liquide, manifestée d'ailleurs par les apparences optiques ordinaires. Ce procédé a fourni 100 vibrations simples par seconde environ.

» 2° Au moyen d'un gros tube de verre horizontal, scellé aux deux bouts, jaugeant près de 400<sup>cc</sup>, long de 60<sup>cm</sup> et large de 3<sup>cm</sup>, par exemple, enfin mis en vibration longitudinale par la friction d'une roue horizontale pourvue d'un feutre mouillé. Cet appareil très simple, que M. Kœnig a eu l'obligeance de disposer, exécutait, dans mes essais sur l'ozone, 7,200 vibrations simples par seconde, d'après les comparaisons faites par ce savant constructeur.

» L'acuité de cette note est presque intolérable.

» Voici les résultats observés sur l'ozone, l'hydrogène arsénié, l'acide sulfurique en présence de l'éthylène, l'eau oxygénée, l'acide persulfurique.

» *Ozone.* — L'oxygène employé renfermait des proportions d'ozone telles que 58<sup>msr</sup> par litre : richesse facile à assurer avec mes appareils. Avec le diapason (100 vibrations), l'état vibratoire ayant été maintenu pendant une heure et demie, le titre du gaz en ozone est demeuré constant, tant avec l'ozone sec qu'avec l'ozone mis en présence de 40<sup>cc</sup> d'eau.

Celle-ci n'a ni abaissé le titre de l'ozone, ni fourni d'eau oxygénée (1).

» Avec le tube et la roue (7,200 vibrations), l'état vibratoire étant maintenu pendant une demi-heure, le titre du gaz sec n'a pas varié. Pour préciser, je dirai que, l'absorption de l'ozone étant effectuée après coup par de l'acide arsénieux titré, la diminution du titre a été trouvée équivalente à 171 divisions de permanganate; tandis que cette diminution était précisément de 171 sur un volume égal du même gaz, analysé avant l'expérience.

» L'ozone est un gaz transformable en oxygène ordinaire avec dégagement de chaleur ( $-14^{\text{cal}}$ , 8 pour Oz =  $24^{\text{gr}}$ ); il s'est transformé spontanément, d'une manière lente et continue, de façon à passer de  $53^{\text{mgr}}$  à  $29^{\text{mgr}}$  en vingt-quatre heures, lorsqu'on l'a abandonné à lui-même dans les conditions ci-dessus. Cependant on voit que sa transformation n'a pas été accélérée par un mouvement qui le faisait vibrer 7,200 fois par seconde, pendant une demi-heure. Sa décomposition spontanée ne saurait donc être attribuée à ces vibrations sonores, qui traversent incessamment tous les corps de la nature.

» Une telle absence de réaction n'est pas explicable d'ailleurs par une influence inverse; car un tube semblable et rempli d'oxygène pur n'a pas modifié d'une seule division le titre de la solution arsénieuse, après avoir vibré de la même manière et pendant le même temps.

» *Hydrogène arsénié.* — Un mouvement vibratoire analo-

(1) Dans ces essais, il convient de se mettre en garde contre l'alcalinité du verre, qui détruirait rapidement l'ozone. On est surtout exposé à cet accident avec le verre pulvérisé.

gue, communiqué à un tube rempli de ce gaz, puis scellé, ne l'a pas altéré. Cependant, dans l'espace de vingt-quatre heures, le tube a commencé à se recouvrir d'un enduit d'arsenic métallique; comme le fait d'ailleurs un tube rempli du même gaz et qui n'a subi aucune vibration. Ce gaz se réduit en ses éléments en dégageant  $+ 36^{\text{cal}},7$  d'après M. Ogier; ce qui en explique l'instabilité : on voit qu'elle n'est pas accrue par les vibrations sonores.

» *Ethylène et acide sulfurique.* — J'ai cherché à accélérer par le mouvement vibratoire la combinaison lente de ces deux corps, si facile à réaliser sous l'influence d'une agitation continue et avec le concours des chocs produits par une masse de mercure. Elle est d'ailleurs exothermique.

» Un flacon de  $240^{\text{cc}}$  renfermant l'éthylène pur avec  $5^{\text{cc}}$  à  $6^{\text{cc}}$  d'acide sulfurique et du mercure, a été mis en vibration au moyen d'un diapason (100 vibrations par seconde) : l'acide vibrait et se pulvérisait à la surface. Cependant, au bout d'une demi-heure, l'absorption du gaz était faible et à peu près la même que dans un flacon pareil, demeuré immobile dans une pièce éloignée.

» Ajoutons ici quelques essais sur l'influence de la compression sur le même système. Cette influence, si efficace sur un mélange d'hydrogène sulfuré et de gaz chlorhydrique dans l'expérience de M. Ogier, a été peu sensible sur l'éthylène comprimé jusqu'à  $80^{\text{atm}}$  et liquéfié au contact de l'acide sulfurique monohydraté pendant quelques minutes.

» L'oxyde de carbone a pu aussi être comprimé jusqu'à  $400^{\text{atm}}$  et maintenu un quart d'heure au contact de solutions concentrées de potasse (dans l'eau et dans l'alcool), sans donner lieu à une absorption sensible. Il est probable cepen-

daut que ces réactions seraient accélérées, si l'on prolongeait la compression pendant plusieurs heures. Mais revenons à l'influence du mouvement vibratoire sur la décomposition chimique.

» *Eau oxygénée.* — 10<sup>cc</sup> d'une solution renfermant 9<sup>mgr</sup>,3 d'oxygène actif, placés dans un flacon de 250<sup>cc</sup>, n'ont pas changé de titre, par l'effet du mouvement du diapason (100 vibrations par seconde) soutenu pendant une demi-heure. Cependant le liquide vibrait réellement et il perdait en ce moment 0<sup>mgr</sup>,9 d'oxygène par vingt-quatre heures. 10<sup>cc</sup> d'une solution renfermant 6<sup>mgr</sup> d'oxygène actif, mis en vibration (7,200 vibrations) dans un tube de 400<sup>cc</sup> plein air, pendant une demi-heure, ont fourni ensuite 6<sup>mgr</sup>,25.

» *Acide persulfurique.* — Mêmes résultats. Avec le diapason (100 vibrations), titre initial 13<sup>mgr</sup>; titre final 12<sup>mgr</sup>,6. Avec le tube (7,200 vibrations), titre initial 3<sup>mgr</sup>,0; titre final 2<sup>mgr</sup>,8. L'écart semble surpasser ici un peu la vitesse de décomposition spontanée, vitesse plus grande d'ailleurs qu'avec l'eau oxygénée; mais il ne sort guère des limites d'erreur.

» Les résultats observés sur ces liquides méritent d'autant plus l'attention qu'on aurait pu, *a priori*, assimiler de tels systèmes à des liquides retenant de l'oxygène à l'état de dissolution sursaturée, dissolution que l'agitation et surtout le mouvement vibratoire ramènent à son état normal. En fait, les liqueurs précédentes contiennent bien quelque dose d'oxygène sous cet état, comme il est facile de s'en assurer; mais cette portion d'oxygène n'agit ni sur le permanganate ni sur l'iodure de potassium employés dans les dosages, et

elle doit être envisagée à part. En effet, elle n'intervient ici dans aucun équilibre de dissociation, capable d'être influencé par la séparation de l'oxygène de l'eau oxygénée. Il en serait sans doute autrement dans un système à l'état de dissociation, et dont l'équilibre serait maintenu par la présence d'un gaz actuellement dissous; mais alors il ne s'agirait plus d'une influence directe du mouvement vibratoire sur la transformation chimique.

» Les expériences faites sur les gaz, tels que l'ozone et l'hydrogène arsénié, ne sont pas sujettes à cette complication; elles tendent à écarter l'hypothèse d'une influence directe des vibrations sonores, même très rapides, des particules gazeuses sur leur transformation chimique (1).

» En d'autres termes, la matière est stable sous l'influence des vibrations sonores; tandis qu'elle se transforme sous l'influence des vibrations éthérées. Cette diversité dans le mode d'action des deux classes de vibrations n'a rien qui doive surprendre, si l'on considère à quel point les vibrations sonores les plus aiguës sont incomparablement plus lentes que les vibrations lumineuses ou calorifiques. »

(1) On a dit quelquefois que parmi les chocs incessants et réciproques des particules gazeuses en mouvement dans une enceinte, il en est un certain nombre qui sont susceptibles de porter à des températures très élevées les particules qui les éprouvent. S'il en était réellement ainsi, un mélange d'oxygène et d'hydrogène, éléments combinables vers 500 degrés, devrait se transformer peu à peu en eau; le gaz ammoniac, décomposable vers 800 degrés, devrait se changer lentement en azote et hydrogène, etc. Je n'ai rien observé de semblable sur ces systèmes gazeux, conservés pendant dix années. Si cet effet n'a pas lieu, c'est probablement parce que la perte de force vive de chaque particule gazeuse, envisagée individuellement, et même sa force vive totale demeurent comprises entre certaines limites.

Il faut être en garde contre une erreur qui a été commise dans un grand nombre de dissertations, à savoir, que la séparation de l'oxygène de l'eau oxygénée, si elle a lieu sans doute naturellement dans un système à l'état de dissolution, et dont l'équilibre serait maintenu par la présence d'un gaz également dissous, mais qu'il ne s'agit plus d'une influence directe du mouvement vibratoire sur la transformation chimique.

Les expériences faites sur les gaz, tels que l'oxygène et l'hydrogène, ont été sujettes à cette complication ; elles tendent à établir l'existence d'une influence directe des vibrations sonores, même les plus faibles, sur les réactions chimiques, et leur transformation en produits.

En d'autres termes, la nature est faite sans l'influence des vibrations sonores ; tandis qu'elle se transforme sous l'influence des vibrations artificielles. Cette distinction doit être faite, et elle est la base de la classification que nous avons établie, à cet égard, dans nos ouvrages. Les plus faibles vibrations sont généralement plus utiles que les plus fortes pour un calculateur.

(1) On a dit quelquefois que l'eau est un composé et non un élément. Cette assertion est fautive, car l'eau est un composé de deux éléments, l'hydrogène et l'oxygène, et non un élément simple. Elle est donc un composé chimique, et non un élément chimique.

## INDEX BIBLIOGRAPHIQUE

### 1° SUR LA LUMIÈRE

- E. BAUDRIMONT. Phosphore blanc (*Compt. rend.*, novembre 1865).
- BAYARD. Actions sur AgI et matières organiques (*Compt. rend.*, t. X, p. 337).
- E. BECQUEREL. Traité de la lumière, ses causes et ses effets, 1870. — Héliochromie (*Ann.* [3], t. XXII p. 451; t. XXV, p. 447). — Verre bleu de cobalt (*Ann.* [3], t. XXXII, p. 192. — Action sur AgCl (*Compt. rend.*, 1848-1849; *Traité de la lumière*, t. II, p. 84). — Mesure des actions photochimiques (*De la lumière*, t. II, p. 122). — Action sur les sels de cuivre, p. 97. — Sulfate de quinine (sur le) (*Ann.* [3], t. XLII, p. 85).
- BELLANI. Oxydation du phosphore (*Bull. de pharm.*, t. V, p. 489).
- BERTHELOT. Action de la lumière sur la formation des composés qui se produisent avec absorption de chaleur (*Ann.*, septembre 1869). — Énergies lumineuses et *passim* (*Mécanique chimique*, t. II). — Sur l'essence de térébenthine (*Ann. de chim. et phys.* [3], t. LVIII, p. 426; *Ann.* [4], p. 165; *Ann.* [3], t. LXI, p. 462. — Essence de térébenthine et eau (*Journ. de phys.*, t. XXIX, p. 28. — Influence de la pression dans les combustions (*Bull. de la Soc. chim.*, 1870, t. XIII, p. 99). — Carburés térébenthéniques (leçons professées à la Soc. chim., 1863).
- BERZÉLIUS. Santonine (sur la), 1849 (*Traité de chim.*, t. V, p. 495).
- BIXIO. Altération d'une solution faible d'acide oxalique (*Bull. de la Soc. chim.*, t. XIII, p. 429).
- BODIN. Cause de la résistance opposée par certains corps à l'action lumineuse (*Les Mondes*, 1863, t. III, p. 417).

CARLES.

18

- BETTGER. Action de la lumière sur le chloroforme (*Journ. pharm. et chim.*, 3<sup>e</sup> série, t. XLV, p. 368).
- BOISSENOT. Essence de citron (*Journ. de pharm.*, t. XV, p. 324). — Essence de térébenthine (*Journ. de pharm.*, t. XII, p. 214).
- BOISSENOT et PERSOZ. Essence de térébenthine (*Ann.* [3], t. XXXI, p. 442).
- BOUIS. Chlore et CyH. au soleil (*Ann.* [3], t. XXII, p. 446).
- BOULLAY (P.). Altération du Cy H. — Acide azulmique (*Journ. de pharm.*, t. XVI, p. 182. Voir aussi : *Journ. de pharm.*, t. IX, p. 377; *Ann. der Chem. u. Ph.*, t. XXII, p. 280; t. XXVI, p. 63; *Journ. für prak. Chem.*, t. XXXI, p. 228; t. XLI, p. 61).
- BREWSTER. Nouvelle propriété de la lumière (*Journ. pharm. et chim.*, t. XI, p. 385).
- BUNSEN et ROSCOE. Eau chlorée (*Pogg. An.*, t. XCVI, p. 597; t. XCXVIII, p. 304). — Mesure d'action photochimique (*Ann.* [3], t. XXXVII, p. 500).
- BUSSY et BUIGNET. Acide cyanhydrique (*Journ. de chim. et de pharm.*, 1863; *Ann.* [4], t. III, p. 232; *Bull. de la Soc. chimique*, 1864, t. I, p. 274).
- CAILLETET. Action de la lumière sur les végétaux (*Ann. chim. phys.* [4], t. XIV, 1868).
- CAREY LEA. Sur l'iodure d'argent (*Ann. Journ. de Silliman* [2], t. XXXXII, p. 98).
- CARLES. Étude sur les quinquinas (thèse pour l'École de pharm. de Paris, 1871). — Action de la lumière sur les écorces.
- CARTHEIGE. Sirop ioduré de fer (conservation du) (*Journ. de pharm.* juillet 1869).
- CHASTAING. Action de l'air et de la lumière sur les médicaments chimiques. Paris, 1879. — Du rôle de la lumière dans les actions chimiques et en particulier dans les oxydations (thèse de la Faculté des sciences de Paris, juin 1877). — Étude sur la part de la lumière dans les actions chimiques (thèse de l'École sup. de pharm. de Paris, juin 1878).
- CHEVREUL. Des forces d'où émanent les actions chimiques (in *Traité de chimie générale*, Pelouze et Frémy, t. I, p. 144). — Recherches sur la teinture, et action sur les corps colorés (*Mémoires de l'Acad. des sc.*, t. XVI, p. 53).
- CLASSEN. Sucre (*Journ. für prak. Chem.*, t. CIII, p. 449).
- CLAUDET. Action photo-chimique inverse (*Compt. rend.*, t. XXIII, p. 679).
- CLOEZ. Huile d'Elæococca (*Repert. de pharm.*, juin 1876, p. 328; *Compt. rend.* (nouv. série), t. III, p. 635). — Influence de la lumière et de la chaleur sur l'oxydation des matières grasses exposées à l'air (thèse de l'École sup. de pharm. de Paris, 1866, p. 48 et suiv., et *Compt. rend. de l'Acad. des sc.*, LXI, p. 321 et 918).

- CLOEZ et CAILLETET. Action des rayons verts sur les végétaux (*Journ. pharm. et chim.*, t. VII, p. 293).
- COMAR. Sur le chloroforme (thèse de l'École sup. de pharm. de Paris, p. 55).
- COMAILLE. Teinture d'iode (altération de la) (*Journ. de pharm.* [3], t. XXXV, p. 409).
- DAUBENY. Action de la lumière sur les végétaux (*Philosophical Transactions*, 1836).
- DAVANNE et GIRARD. Sur AgCl insolé (*Bull. de la Soc. chim.*, 1864, t. I, p. 395).
- DE LUCA. Action de la lumière sur le fulmi-coton (*Comptes rendus*, 1864, juin).
- DESERTINE. Bestuchef (note sur la teinture de) (*Bull. de pharm.*, t. II, p. 276).
- DE VRIJ. Quinidine (*Journ. de pharm.* [3], t. XXXI, p. 183 et 369).
- DRAPER. Action chimique de la lumière (*Journ. pharm. et chim.*, t. XIX, p. 253). — Allotropie du chlore (*Journ. de pharm.* [3], t. IX, p. 398). — Action du spectre sur le phosphore (*Bull. de la Soc. phot.*, t. VIII, p. 17). — Bleu de prusse et oxalate d'ammoniaque (*Bull. de la Soc. chim.*, t. VII, p. 209). — Perchlorure de fer et acide oxalique (*Phil. mag.*, septembre 1857). — Note sur les actions chimiques de la lumière (*Journ. de pharm.* [3], t. XXVIII, p. 253).
- DUPASQUIER. Iodure de fer (conservation de la solution) (*Journ. de pharm.* [3], t. II, p. 224).
- FIZEAU et FOUCAULT. Action photo-chimique inverse des rayons rouges (*Compt. rend.*, t. XXIII, p. 679).
- FLUCKIGER. Quinine (modification de la) (*Pharm. Journ.*, mai 1878, p. 885; *Répert. de pharm.*, août 1878, p. 360).
- FORDOS et GÉLIS. Chlorites (Hypochlorites transformés en) (*Journ. de pharm.* [3], t. XXVIII, p. 75).
- GAUTIER (A.). Sur Cy H (*Ann. de chim. et de phys.*, 1866).
- GAY-LUSSAC. Oxydation de l'éther (*Ann.*, t. II, p. 98).
- GAY-LUSSAC et THÉNARD. Combinaison du Cl et H (t. II, p. 128, 186). — Recherches physico-chimiques, t. II, p. 128-186.
- GERHARDT. Santonine (sur la) (*Traité de chim.*, t. III, p. 843; t. IV, p. 808). — Solution de tannin (*Traité de chim.*, t. III, p. 846-852). — Oxydation de l'essence de térébenthine et des isomères, t. III, p. 619).
- GUIBOURT. Bestuchef (sur la teinture de) (*Pharm. rais.*, t. II, p. 91).
- HAGER. Sur les altérations du chloroforme (*Union pharm.*, 1868, p. 111).
- HELDT. Santonine (sur la) (*Ann. der Chem. u. Ph.*, t. XLIII, p. 10).
- HERSCHELL. Action sur les tartrates et les citrates de fer ammoniac (*Phil. Trans.* [2], 1842, p. 181). — Action photo-chimique inverse des rayons rouges (*British Assoc.*, 1839).

- O. HESSE. Formation de la quinicine par la chaleur (*Ber. der Deut. chem. Gesell.*, 1877; *Ann. Journ.*, juin 1878, p. 299; *Répert. de pharm.*, t. VI, p. 441).
- HOLLOWAY. Conservation du sirop ioduré de fer (*Pharm. Journ.*, décembre 1868).
- HUMBERT. Iodoforme (lumière sur) (*Journ. de pharm.* [3], t. XXIX, p. 352).
- JEANNEL. Iodure de fer (conservation de la solution) (*Mém. de méd. et de pharm. milit.*, mars 1868).
- JODIN et PASTEUR. Action de la lumière sur la chlorophylle (*Journ. pharm. et chim.*, 4<sup>e</sup> série, t. I, p. 58).
- KOLBE. Hypochlorites transformés en chlorites (*Journ. de pharm.* [4], t. VI, p. 353).
- E. KOPP. Phosphore rouge, 1844 (*Compt. rend.*, t. XVIII, p. 871).
- KREUSLER. Sur le sucre (*Deut. chem. Gesell.*, t. VIII, p. 93).
- KUHLMANN. Action de l'essence de térébenthine aérée sur la solution de  $\text{SO}^2$  (*Compt. rend.*, t. XLI, p. 470, 538).
- LALLEMAND. Essence de romarin (*Ann.* [3], t. 57, p. 404).
- LECANU.  $\text{CyH}$  (sur la décomposition) (*Traité de pharm.*, t. II, p. 355). — Essences (*Traité de pharm.*, t. I, p. 258. — Oxydation des sulfures, t. II, p. 131, 134, 136. — Perchlorure de fer (altération du), t. II, p. 164. — Iodure de potassium (altération par l'oxygène), t. II, p. 193).
- LEMOINE (G.). Action de la lumière sur  $\text{HI}$  gaz et sur sa solution (*Ann.* [5], t. XII, octobre 1877). — Sur le phosphore (*Ann.* [4], t. XXIV, p. 129; t. XXVII, p. 289).
- LEPAGE. Hydrogène sulfuré (conservation de la solution) (*Journ. de pharm.* [4], avril 1867).
- LEREBOURS. Action photo-chimique inverse des rayons rouges (*Compt. rend.*, t. XXIII, p. 634, 28 septembre 1846).
- LESCOT. Action de la lumière sur certains médicaments (*Recueil périod. de médéc.*, t. XI, p. 34).
- LEVOL. Air humide et lumière sur l'oxyde de plomb (*Ann.* [3], t. XLII, p. 196).
- MALAGUTTI. Chlore insolé (leçons de chimie, p. 196).
- MARCHAND. Mesure de l'intensité des actions photochimiques (*Ann.* [5], 1876).
- MÉHU. Action de la lumière sur l'érythrocentaurine (thèse de l'École sup. de pharm. de Paris, p. 16 et suiv.). — Étude sur l'érythrocentaurine et la santonine (thèse pour le doct. en médéc., Paris, décembre 1865).
- MILLON et REISET. Sur la santonine (*Annuaire de chimie*, 1848, p. 307).
- MORELOT. Cours élémentaire de pharmacie chimique, 1803, t. I, p. 60.
- MORREN. Gaz sulfureux (action de la lumière sur le) (*Ann.* [4], t. XXI, 1870; *Compt. rend.*, t. XLIX, p. 699).

- NIEPCE DE SAINT-VICTOR. Activité persistante des corps insolés (*Journ. pharm. et chim.*, 5<sup>e</sup> série, t. VI, p. 335).
- PAROLI. Iodure de fer (conservation de l') (*Bull. de thérap.*, 1866).
- PARVESI. Sulf. ferreux (conservation du) (*Journ. de pharm.*, juin 1866).
- PASTEUR. Sur le sulfate de quinine (*Compt. rend.*, t. XXXVIII, p. 110).
- PATERSON. Action de la lumière sur les tartrates cupro-alkalins (*Chemic. News*, t. XXV, p. 149).
- PAYEN. Sur le coton-poudre (*Compt. rend.*, t. LIX, p. 415).
- PELOUZE. Action de la lumière sur certains verres (*Ann.* [4], t. X, p. 194).
- PERSONNE. Altération du chloroforme (*Compt. rend. de l'Acad. de méd. et thèse pour le doctorat*, Paris, 1875; *Soubeiran*, t. II, p. 802).
- PETIT (A.). Solution d'acide cyanhydrique (*Bull. de thérap. méd. et chirurg.*, 1873).
- PHIPSON. Sur les sels de molybdène (*Bull. de la Soc. photochim.*, t. IX, p. 286).
- PRINCEPS et PREISSER. Dissertation sur la nature des matières colorantes organiques (*Journ. pharm. chim.*, 3<sup>e</sup> série, t. V).
- RADAU. Les radiations chimiques du soleil (Gauthier-Villars), 1877.
- RAOULT. Sucre (action de la lumière sur le) (*Ann.* [4], t. XXIII, p. 291).
- RICHE. Action de la lumière sur le chlorure d'argent (*Journ. pharm. et chim.*). — Chlorite (Hypochlorite transformé en) (*Journ. de pharm.* [4], t. VI, p. 354).
- ROSE. Le passage d'un sel à un état isomérique peut dégager de la lumière (*Journ. de pharm.* [3], t. I, p. 42).
- SAUSSURE (TH. DE). Observation sur quelques substances huileuses (*Ann.*, t. XIII, p. 259 et 357).
- SCHIEBLER. Action de la lumière sur du sucre interverti (*Journ. de pharm.* [3], t. XLIV, p. 452).
- SCHIFF. Préparation au soleil de paraconicine (*Ann.*, janvier 1873).
- SCHENBEIN. Influence de l'oxygène sur la lumière (*Journ. pharm. e. chim.*, t. XX, p. 258). — Sur l'iodure de potassium (*Journ. de pharm.* [3], t. VII, p. 369). — Essence de térébenthine (*Journ. für prak. Chem.*, t. LXXX, p. 257; t. CXIX, p. 11; t. C, p. 469; t. CII, p. 145).
- J. SCHORAS. Décoloration des solutions de tartrate ferreux (*Deut. chem. Gesell.*, t. III, p. 11).
- SCHROETTER. Modification du phosphore (*Journ. de pharm.* [3], t. XIX, p. 316).
- F. SESTINI. Santonine (*Bull. de la Soc. chim.*, 1864, t. II, p. 21, 1865 t. III, p. 271; t. V, p. 202).
- SIEMENS. Action de la lumière électrique sur les végétaux (*Journ. pharm. et chim.*, p. 529, juin 1860).
- SOBRERO. Essence de térébenthine humide et lumière (*Compt. rend.* t. XXXIII, p. 66).

- SOUBEIRAN. Bestuchef (teinture de), 1875, t. II, p. 604.
- STASS.  $SO^2$  insolé ou préparé dans l'obscurité (*Jahresb.*, 1867, p. 150).
- TALBOT. Influence des composés organiques dans les réactions photo-chimiques (*Phil. Mag.*, t. XIV, p. 196).
- TANRET. Sur l'ergotinine (*Comp. rend.*, t. LXXXI, p. 896; *Répert. de pharm.*, t. III, p. 708; t. V, p. 531; t. VI, p. 197).
- THÉNARD. Phosphore, t. I, p. 233; t. I, p. 122.
- TILDEN. Sirop ioduré de fer (conservation du) (*Journ. de pharm.*, décembre 1867).
- TROOST et HAUTEFEUILLE. Phosphore (*Compt. rend.*, t. LXXVII, p. 76; *Ann. sc. de l'École supér.*, 2<sup>e</sup> série, t. II, p. 253).
- TUNNY. Sur les sels d'urane (*Bull. de la Soc. chimique*, 1865, t. III, p. 320).
- TYNDALL. Décomposition photo-chimique de certaines matières organiques (*Rev. des cours scient.*, 1869, t. VI, p. 242).
- ULOTH. Tentative d'utilisation de la lumière dans un procédé de préparation du calomel (*Year Book of pharm.*, 1871, p. 185).
- VAN TIEGHEN. Action de la lumière sur les végétaux (*Comp. rend.*, 1867, t. LXV).
- VAUQUELIN. Solution de  $CyH$  (*Journ. de pharm.*, t. IX, p. 496).
- VIREY. Traité de pharmacie, 1823, t. I, p. 448, 449, 556; t. II, p. 170, 171.
- VOGEL. Action de la lumière sur quelques corps simples et sur quelques composés chimiques (*Journ. de pharm.*, t. I, p. 193). — Action des rayons solaires sur  $AgOAzO^3$ , dissous dans l'eau (*Journ. de pharm.*, t. XV, p. 124).
- VOGEL (H.).  $AgBr$ . et matières organiques (*Ber. der deut. chem. Gesell.*, t. VI, p. 1302; t. VII, p. 545; *Bull. de la Soc. chim.*, 1874, t. XXI, n<sup>o</sup> 5). — Photographie et chimie de la lumière (Germer-Baillièrre), 1876.
- WEFFEN et KOLB. Essence de térébenthine (*Ann. der Chem. u. Ph.*, t. XLI, p. 294).
- WERTHEIM. Sur la conicine (*Journ. für prak. Chem.*, 1862, t. XLXXVI).
- WITTSTEIN. Décoloration des solutions de tartrate ferrique (*Répert.*, t. LXXXVI, p. 362; t. XCI, p. 2).
- WÈHLER. Solution aqueuse de cyanogène (*Pogg. Ann.*, t. XV, p. 627).
- WURTZ. Dictionnaire. Articles LUMIÈRE, ASSIMILATION, AFFINITÉ, FEUILLES.
- YVON. Conservation de l'iodure d'éthyle (*Union pharm.*, décembre 1878).

## 2<sup>e</sup> SUR L'ÉLECTRICITÉ ET L'ACOUSTIQUE

- Archives de l'électricité*, t. I, II, IV, V, *passim*.
- BERTHELOT. Énergies électriques (*Essai de mécanique chimique*, t. II, p. 325, Paris 1879). — Stabilité chimique de la matière en vibration sonore (*Répert. de pharm.*, mai 1880).

- BOURGOIN. Théorie générale de l'électrolyse des acides, des sels, de l'eau, etc. (*Compt. rend. de l'Acad. des sc.*, 1867). — Nouvelles recherches électrolytiques (thèse de l'École sup. de pharm., Paris, 1868). — Électrolyse des alcalis organiques (thèse d'agrégation de l'École de pharm., Paris, 1869).
- CHEVREUL. Des forces d'où émanent les actions chimiques (*Traité de chimie générale*, Pelouze et Frémy, t. I, p. 145).
- DRION et FERNET. Phénomènes électriques et magnétiques (*Traité phys. élément.*, 6<sup>e</sup> édit., p. 822).
- GAVARRET. Phénomènes électro-chimiques, etc. (*Traité d'électricité, passim*).
- GRANDEAU. De l'influence de l'électricité atmosphérique sur la nutrition des végétaux (*Ann. chim. et phys.* [5], t. XVI, p. 145).
- LASSAIGNE. Lettre à Pelletier sur la préparation de la morphine par le courant galvanique (*Ann. phys. et chim.* [2], t. LV, p. 223).
- LE ROUX. De l'induction et des appareils électro-médicaux (thèse de l'École de pharm., Paris, 1869).
- RICHE. Recherches sur l'action du courant électrique sur certains métalloïdes et quelques-uns de leurs composés en dissolution dans l'eau (thèse de l'École de pharm., Paris, 1858). — Dosage des métaux par l'électrolyse et alliage des métaux (*Ann. chim. et phys.* [5], t. XIII, 1878; [4], t. XXX, p. 351; *Compt. rend. de l'Acad. des sc.*, t. LXXXV, et *Journ. pharm. et chim.* [3], t. XXVI). — Dosage de petites quantités de manganèse dans le sang, le lait (*Journ. pharm. et chim.*, 1878).
- RORET. Encyclopédie. Article GALVANOPLASTIE.
- WURTZ. Dictionnaire. Article AFFINITÉ, p. 81 (*Galvanoplastie*).



## TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION.....	3
PREMIÈRE PARTIE	
ACTION DE LA LUMIÈRE SUR LES RÉACTIONS CHIMIQUES.	
CHAPITRE PREMIER. — Lumière blanche. Décomposition et recomposition...	5
CHAP. II. — Histoire de la photochimie (Schelle, Virey, Petit, etc.).....	7
CHAP. III. — Histoire de la photographie (Daguerréotype, photographie sur papier).....	10
CHAP. IV. — Suite de l'histoire de la photochimie (Becquerel, Berthelot)...	16
CHAP. V. — Action de la lumière sur les corps en général.....	21
§ 1 <sup>er</sup> . Corps minéraux et combinaisons minérales.....	21
Chlore et hydrogène (Gay-Lussac, Thénard, Favre, Bunsen et Roscoé)...	21
Chlore allotropique (Draper, Favre, Fremy).....	24
Chlore et combinaisons organiques (Gay-Lussac).....	25
Eau chlorée (Gay-Lussac et Thénard).....	25
Hypochlorites (Fardos, Riche, Kolb, Chastaing).....	25
Chlorures métalliques divers.....	26
Brome, iodé et leurs combinaisons.....	26
Soufre (Berthelot, Lallemand).....	27
Acide sulfureux gazeux (2 variétés de Stass).....	27
Solution d'acide sulfureux.....	28
Hydrogène sulfuré.....	29
Sulfures et polysulfures alcalins.....	29
Azote et ses combinaisons oxygénées.....	30
Phosphore blanc, rouge, allotropie.....	30
Arsenic et arsénites (Chastaing).....	31
CARLES.	19

Sels d'argent. — Chlorure. — Activité persistante de la lumière (Niepce). — Bromure d'argent, son emploi actuel.....	32
Iodure d'argent (Becquerel, Herschell).....	37
Sels d'or.....	39
Sels de platine.....	39
Sels de mercure : oxydes, iodures, chlorures (S. van Swieten).....	39
Sels de plomb : oxydes, iodures.....	42
Sels de cuivre : chlorure, bromure, iodure.....	42
Sels de fer. — Sels ferriques, expériences de M. Poitevin.....	43
Bleu de Prusse Teint. de Bestucheff.....	44
Sels ferreux, sulfate, iodure.....	46
Inaltérabilité de la solution d'iode de fer (P. Carles).....	47
Sels de bismuth, purs et argentifères.....	47
Sels de chrome (Talbot, Poitevin).....	47
Sels de molybdène (Phipson).....	48
Sels d'urane (Tunny).....	48
§ II. — Composés organiques.....	48
Essence de térébenthine (Schœnbein, Berthelot).....	48
Essence de citron.....	49
Essence de romarin, sa facile oxydation.....	49
Essence de lavande.....	50
Essence d'amandes amères et de cannelle.....	50
Pétroles (Grotowsky).....	50
Bitume de Judée (Nicéphore Niepce).....	51
Résine de gaïac (Herschell, E. Becquerel).....	51
Huiles grasses. Expériences de M. Cloëz.....	52
Huiles d'élaëococa. Expériences de M. Cloëz.....	58
Chloral, hydrate de chloral, chloroforme (Personne).....	58
Éthers : ordinaire (Planche, Chastaing).....	60
Iodures alcooliques.....	61
Nitrite d'amyle. Expériences de Tyndall.....	61
Acide cyanhydrique (A. Gautier, Pessina, Buignet).....	64
Tannin. Solution aqueuse et alcoolique.....	65
Fulmicoton. Observation de de Luca.....	65
Sucre (Raoult, Kreussler).....	65
Erythro-centaurine. Expériences de M. Méhu.....	66
Santonine. Expériences de M. Méhu, Berzélius, Sentini.....	68
Quinine. Expériences de Broughthon, Pasteur, Carles, Van Gorkom. Hesse, Fluckiger.....	69
Nicotine.....	72
Ergotinine de Tanret. Observation Chastaing.....	72
Matières colorantes en général (Herschell, Preisser).....	72
Acide oxalique (Bixio, Carles).....	73
Chlorophylle (Jodin et Pasteur).....	73
Prussiates jaune et rouge.....	75
CHAP. VI. § 1 <sup>er</sup> . — Influence de la lumière sur les végétaux (Daubeny, Guil- lemin, etc.).....	76

§ II. — Influence de l'obscurité (Van Tiegen).....	77
§ III. — Influence des divers rayons du spectre (Draper, Cailletet).....	78
§ IV. — Action de la lumière électrique (Siemens).....	79
CHAP. VII. — Théories photo-chimiques (Berthelot, Draper, Chasting).....	80

**DEUXIÈME PARTIE**

**ACTION DE L'ÉLECTRICITÉ SUR LES RÉACTIONS CHIMIQUES.**

CHAPITRE PREMIER. — Pourquoi les influences de l'arc électrique et de l'é-tincelle ne rentrent pas dans le cadre du sujet (Berthelot, Gavarret).....	80
CHAP. II. — <i>Electrolyse</i> . — Théorie de Grothius, de Faraday.....	86
§ I <sup>er</sup> . — Electrolyse des corps simples.....	89
Composés binaires.....	89
Hydracides, préparations de l'acide perchlorique (Riche).....	89
Sels haloïdes, applications à la chimie organique.....	91
Eau, de l'ammoniaque.....	92
Acide sulfurique (Bourgoing, Leblanc, Berthelot).....	93
Acide azotique (Bourgoing, Riche).....	93
Acides phosphorique, arsénique, borique (Bourgoing).....	94
Acides phosphoreux, sulfureux, arsénieux.....	95
Alcalis minéraux, sels alcalins et alcalino-terreux.....	95
§ II. — Acides organiques (Bourgoing, Wurtz). Acide formique.....	96
Acides oxalique, acétique, benzoïque, succinique, tartrique, maliq..	96
§ III. — Alcalis organiques (Lassaigne, Pelletier, Bourgoing). Atropine, brucine, strychnine, codéine, quinine.....	97
CHAP. III. — Galvanoplastie. — Historique (Brugnatelli, Daniell, Becquerel, de la Rive, Jacobi, Spencer, Murray, Bouilhet).....	100
CHAP. IV. — Electro-chimie (de la Rive, Elkington, Ruolz, Christophle). Argenture, dorure, platinage, aciérage, nickelage, cuivrage.....	106
CHAP. V. — Dosage des métaux par l'électrolyse (Riche). Manganèse seul et uni au cuivre, zinc, nickel, fer, sels terreux; plomb seul, avec argt., mercure, bismuthé, etc. Cuivre seul et métaux ci-dessus; dosage dans les aliments. Zinc seul et uni aux métaux ci-dessus. Laitons, bronzes, Nickel seul et uni au cuivre, plomb, manganèse, magnésie.....	109
CHAP. VI. — Effluve (Berthelot).....	115
Changements isomésiques, ozone.....	116
Formation et décomposition des composés binaires. Azote et hydro-gène.....	117

117	Azote et oxygène.....	117
118	Azote et eau.....	118
118	Acide carbonique.....	118
119	Oxyde de carbone.....	119
119	Carbures d'hydrogène.....	119
119	Hydrogène sur matières organiques.....	119
119	Azote sur matières organiques.....	119
121	Réaction de l'oxygène libre.....	121
122	Acide persulfurique.....	122
123	Acide iodeux.....	123

CHAP. VII. — Influence de l'électricité atmosphérique sur la végétation expérimentale de M. Grandeau..... 124

CHAP. VIII. — Influence de l'électricité atmosph. sur la nitrification (Grandeau)..... 127

### TROISIÈME PARTIE

#### ACOUSTIQUE.

129	Stabilité chimique de la matière en vibration sonore (Noble, Abel, Champion, Pelet, Berthelot).....	129
131	Action de vibration sur ozone, hydrogène arsénié, acide sulfurique, eau oxygénée, acide persulfurique.....	131

#### FIN DE LA TABLE DES MATIÈRES.