

38. 39.
H. P. u. f. 167 (1, 18).

THÈSE DE CHIMIE

Présentée et soutenue à la Faculté des Sciences de Paris
le 9 novembre 1837,

Par M. (GEORGES) AIMÉ, de Metz (dép. de la Moselle), docteur ès-sciences.



DE L'INFLUENCE DE LA PRESSION

SUR LES ACTIONS CHIMIQUES.

Jusqu'à présent les chimistes ont fait peu d'attention au rôle que la pression peut jouer dans les combinaisons, et cependant ce rôle est d'une grande importance, comme je me propose de l'établir dans cette thèse. Quand on cherche les motifs qui justifient un tel oubli de la part des personnes qui cultivent la science, on reconnaît facilement que la cause principale se trouve dans la difficulté des expériences, et principalement dans les dangers fréquens qu'elles présentent aux opérateurs.

Les premiers travaux entrepris dans cette direction sont dus à James Hall, physicien anglais, qui, en 1805, lut à la Société royale d'Edimbourg un mémoire intitulé : *Effets de la compression touchant la modification de l'action de la chaleur*. Comme ce mémoire présente un grand intérêt, sous le rapport géolo-

I



gique, nous croyons devoir en présenter ici une analyse succincte.

Le docteur Black venait de découvrir l'acide carbonique et la nature chimique du carbonate de chaux. Cette découverte était hostile, au premier coup d'œil, aux partisans de la théorie plutonienne ; car la décomposition du marbre par la chaleur, dans chaque four à chaux, étant prouvée, il semblait absurde d'attribuer à l'action du feu la formation du marbre ou des matières qui le contenaient.

Cette difficulté engagea le docteur Hutton à envisager l'action du feu d'une manière particulière, et à former une théorie qui, suivant Hall, a donné au monde la solution d'un des plus beaux problèmes qui aient jamais fixé l'attention des savans.

Hutton suppose :

1° Que la chaleur a agi à quelque époque éloignée sur toutes les roches ;

2° Que pendant l'action de la chaleur toutes ces roches étaient couvertes par des masses d'un poids énorme, et par conséquent soumises à une immense pression ;

3° Qu'en conséquence de l'action combinée de la chaleur et de la pression, les effets produits étaient engendrés différemment de ceux que fournit la chaleur seule ; et en particulier, que le carbonate de chaux était ramené à un état de fusion plus ou moins complet sans calcination.

Ainsi l'essentiel et principal caractère de cette théorie est renfermé dans le mot compression, et par une double hypothèse Hutton entreprend de lever toutes les objections dirigées contre l'action du feu, et d'expliquer comment les minéraux peuvent différer des produits usuels de nos fourneaux.

Hall n'entra pas de suite dans la manière de voir du géologue, et ce n'est qu'après trois ans de discussions journalières, au sujet de cette théorie, qu'il commença à partager ses vues. Il me

parut, dit-il, que la théorie de Hutton pouvait être établie par l'expérience, et je lui communiquai l'intention de la vérifier; mais il rejeta mes projets en disant que la nature avait à sa disposition des moyens immensément plus puissans que les nôtres.

En 1798 Hall commence la série de ses travaux. Mon attention, dit-il, fut presque exclusivement confinée au carbonate de chaux, sur lequel je raisonnai comme il suit : l'acide carbonique quand il n'est pas combiné avec un autre corps existe naturellement sous forme gazeuse à la température ordinaire de notre atmosphère; mais quand il est uni à la chaux, sa volatilité est détruite à cette même température par la force chimique de la substance terreuse qui le retient sous forme solide. Quand la température est portée à la chaleur rouge, l'acide acquiert une volatilité qui surmonte cette force, il s'échappe de la chaux et prend une forme gazeuse; il est évident maintenant que si l'on augmente la force attractive de la chaux, ou si l'on diminue la volatilité de l'acide carbonique, par ces moyens le composé pourra être porté sans décomposition à une température supérieure à celle qu'il atteint dans l'état ordinaire des choses. Or la pression peut produire un effet de cette espèce; car si une force mécanique arrête l'expansion de l'acide, sa volatilité doit à un certain degré être diminuée. Sous la pression alors le carbonate peut, sans décomposition, atteindre une température à laquelle à l'air libre il eût été calciné; mais l'expérience seule peut nous indiquer quelle force comprimante est nécessaire pour le rendre capable de résister à une température donnée.

Une circonstance tirée de la théorie huttonienne me fit espérer que le carbonate serait aisément fusible, et m'indiqua le point exact où la fusion devait avoir lieu. Rien n'est plus ordinaire que de rencontrer des nodules de spath calcaire (*spar calcareous*), enfermés dans la roche basaltique (*whinstone*), et nous

supposons avec Hutton que le spar et le whinstone ont été liquides ensemble, les deux fluides étant d'ailleurs séparés comme l'huile et l'eau. Or, d'après l'examen de ces substances, on reconnaît évidemment que le spar a été solidifié avant le whinstone, et par conséquent la température de fusion de cette dernière substance, que nous pouvons reproduire dans nos laboratoires, doit nous indiquer une limite de température que le spar ne peut atteindre qu'après être entré en fusion. D'où j'en conclus qu'à la température de 28 ou 30 degrés de Wegwood, le spar doit être liquide. En conséquence je me proposai de chauffer le carbonate de chaux à la température de 28°, en le comprimant convenablement.

Je vais donner ici les résultats auxquels j'ai été conduit par l'ensemble de plus de cinq cents expériences, et d'abord je vais indiquer les moyens d'opération que j'ai adoptés pendant mes recherches.

Si nous prenons un tube de fer creux ou canon de fusil, fermé à une extrémité et ouvert à l'autre, long de deux pieds ou davantage ; il est évident que nous pourrions échauffer une extrémité en refroidissant l'autre convenablement. Si nous introduisons dans l'intérieur du tube, du côté fermé, la substance que nous voulons essayer, et si nous remplissons la partie moyenne avec une substance réfractaire, en fermant la partie ouverte par un des nombreux moyens que nous avons à notre disposition, nous pourrions ainsi et chauffer, et comprimer en même temps la substance à essayer.

Sans passer en revue tous les moyens que l'auteur crut devoir essayer, nous nous contenterons d'indiquer la disposition la plus convenable qu'il donna à son appareil.

Pour ne pas être obligé, à chaque expérience, de changer de canon de fusil, Hall prit une baguette de fer, à l'extrémité de laquelle il adapta une espèce de cylindre propre à recevoir le

carbonate de chaux, enveloppé lui-même dans une cartouche de papier, de carton, de fer ou de porcelaine de Réaumur. Il introduisait la baguette ainsi disposée au fond du tube, qu'il remplissait ensuite avec du sable jusqu'aux trois quarts de sa longueur, puis il coulait dans la partie restante de l'alliage fusible qui, en se refroidissant, formait une cloison solide et capable de faire équilibre à la pression exercée par le gaz acide carbonique. En opérant ainsi Hall parvint à fondre le carbonate de chaux et à le transformer en marbre.

Il restait à connaître la température à laquelle la fusion avait eu lieu, et enfin la pression exercée au moment de la fusion.

Pour mesurer la température il fit usage du pyromètre de Wegwood. En introduisant à côté de la cartouche de carbonate de chaux un petit cylindre de terre, il pouvait par le retrait évaluer approximativement la température dégagée.

Pour reconnaître la force élastique du gaz, il opérait comme le comte de Rumfort avait fait pour mesurer la force élastique des gaz provenant de la combustion de la poudre.

Nous n'indiquerons pas les moyens que l'auteur a suivis pour arriver à cette évaluation, nous nous contenterons de présenter le tableau suivant exécuté par lui-même.

<i>Températures indiquées par le pyromètre de Wegwood.</i>	<i>Nombre d'atmosphères indiquant la pression exercée par l'acide carbonique.</i>
21	51
22	51
25	51
25	69
30	172
31	172
41	172
51	172

Hall entreprit aussi une série d'expériences analogues aux précédentes avec les substances animales et végétales, et avec la houille; il les a consignées dans le journal de Nicholson, numéro d'octobre de l'année 1804.

Ces expériences ne méritent pas l'intérêt des premières. L'auteur prétend qu'à plusieurs reprises il transforma des pièces de bois en jais noir (*jet black*), et en substance inflammable généralement très poreuse, dans laquelle on ne découvrirait aucune trace de l'organisation première; que dans d'autres expériences les fibres végétales se trouvaient conservées, mais aussi remplies de cavités pleines de gaz.

Enfin avec les substances animales il croit obtenir des produits analogues à la substance appelée *retinasphaltum*.

L'écorce du bois entrant en fusion, mais retenant encore la forme de ses fibres, lui paraît très semblable à la substance intermédiaire au *bovey cooul* et au *surturbrand* que Hatchett a assimilée à l'un et à l'autre.

Après Hall on ne s'occupe plus guère d'expériences touchant la pression, et malgré la richesse des découvertes que semble présenter un pareil sujet, on ne retrouve plus que quelques faits à ajouter à ceux que je viens de signaler. Sans discuter la valeur de ces observations, je crois cependant devoir les présenter, afin de conserver au moins ici leur ordre chronologique.

Dans ces derniers temps, Houton-Labillardière a découvert que le gaz protophosphoré est spontanément inflammable dans l'air atmosphérique, ou dans le gaz oxigène; mais seulement lorsqu'il se trouve sous une pression un peu moindre qu'à l'ordinaire. Voici le détail de son expérience: on mêle le gaz avec de l'air atmosphérique ou avec du gaz oxigène, dans une éprouvette sur du mercure, on environne l'éprouvette d'un grillage en fil de fer, pour se garantir des éclats, si le vase venait à se casser; ensuite en élevant l'éprouvette de manière que le mer-

cure soit à deux décimètres environ au dessus du niveau de celui du bain, quand on opère à la température de plus vingt degrés il se produit tout-à-coup une détonation dans le vase ; quand la température est au dessous de plus vingt degrés, il faut raréfier davantage le mélange, pour en opérer la combustion.

Van-Bemmelin, entreprend quelques expériences sur la combustibilité du phosphore plongé dans des atmosphères plus ou moins denses; il trouve que dans l'air raréfié, par exemple, sous le récipient d'une machine pneumatique, le phosphore s'enflamme et brûle avec une flamme faible mais longue, lorsqu'il est mêlé avec de la résine et placé sur un peu de coton. L'expérience ne réussit point quand le corps de pompe n'est pas large, et que la raréfaction de l'air ne s'opère pas avec rapidité ; on peut aussi visser un petit vase contenant le phosphore, à un récipient dans lequel le vide a été fait d'avance, puis ouvrir le conduit de communication ; la déflagration a lieu également de cette manière ; on peut encore se servir de soufre en place de résine. Si l'on prend un bâton sec de phosphore, qu'on le saupoudre par places de résine ou de soufre, et qu'on l'introduise ensuite sous le récipient de la machine pneumatique, on remarque qu'à l'instant où l'on pompe l'air, le phosphore commence à devenir lumineux dans les points saupoudrés, et que cet effet croît avec la raréfaction de l'air, jusqu'à ce que le phosphore finisse par s'enflammer.

Berzelius rapporte aussi un fait qui a de l'analogie avec le précédent. Dans le tome premier, page 261, de sa Chimie, il dit : que le soufre se combine plus facilement avec les métaux, quand on diminue la pression atmosphérique.

Galicasala, dans un numéro des Annales de Physique et de Chimie, raconte qu'ayant versé de l'acide sulfurique étendu d'eau sur du zinc, il arrêta la décomposition de l'eau, en comprimant l'hydrogène à trente atmosphères.

J'ai moi-même entrepris quelques expériences, dans le but d'étudier les effets de la pression, et voici les résultats auxquels je suis arrivé. Ayant placé dans un flacon dont le col était usé à l'émeri, un manomètre, des morceaux de marbre et de l'acide hydrochlorique étendu d'une fois son volume d'eau, je remarquai que l'action de l'acide sur le marbre s'arrêta à huit atmosphères, en ouvrant le flacon l'action recommençait, et dès que je le refermais, le manomètre accusait la même pression. Cette expérience réussit avec d'autres acides minéraux et d'autres carbonates que celui de chaux, mais lorsque l'acide est concentré il y a toujours explosion de l'appareil. J'ai ensuite essayé l'action des acides végétaux concentrés sur les carbonates alcalins et en particulier sur le carbonate de soude, mais au lieu d'un simple flacon, j'ai opéré avec un appareil plus commode et dont les indications étaient plus exactes : en voici la description.

Une éprouvette de 7 à 8 pouces de longueur, d'un diamètre extérieur de un pouce et demi environ, et d'un diamètre intérieur de 14 lignes, fut rodée à sa partie ouverte. Deux disques de cuivre recouverts avec des rondelles de cuir, furent placés à ses deux extrémités et maintenus au moyen de trois vis en cuivre parallèles à l'axe de l'éprouvette. D'après cette disposition il était possible de la fermer hermétiquement; mais afin de pouvoir introduire dans son intérieur les substances sur lesquelles on voulait opérer, le disque supérieur fut percé à son centre d'un trou de 10 lignes de diamètre. Un écrou fut ensuite disposé de manière à recevoir un couvercle qui était lui-même muni d'un manomètre solidement construit; enfin le disque appuyé sur la partie fermée de l'éprouvette était lui-même fixé sur un pied ou support de manière à pouvoir maintenir l'appareil vertical.

Pour se servir de l'appareil, il suffisait donc d'enlever le couvercle, d'y placer l'acide, d'y jeter ensuite le carbonate et enfin

de replacer le couvercle. Le manomètre pouvait s'enlever de l'appareil sur lequel il était maintenu au moyen d'une vis ; un robinet empêchait le gaz de s'échapper.

Pour savoir si l'appareil ne perdait pas, j'introduisis dans son intérieur de l'air, au moyen d'une pompe foulante vissée sur l'écrou du manomètre; ayant ainsi constaté que l'éprouvette gardait bien, je commençai la série de mes expériences.

On sait que l'acide acétique concentré et en excès versé sur le carbonate de soude ou de potasse le décompose complètement à l'air libre. Tout l'acide carbonique s'échappe; il semble donc au premier coup d'œil, que si le gaz provenant de la décomposition est retenu dans l'éprouvette, il doit acquérir, s'il est en quantité suffisante, une tension capable de faire équilibre à trente atmosphères, car à la température ordinaire, c'est la force qu'il est nécessaire d'employer pour le liquéfier. Cependant si l'on considère que l'énergie de l'acide carbonique doit croître avec sa densité, on conçoit que sous une certaine pression il pourra acquérir une force d'action sur les alcalis comparable à celle des acides végétaux, et que par conséquent à cette pression la décomposition pourra s'arrêter. C'est en effet ce que l'expérience confirme parfaitement.

Avec le carbonate de soude et l'acide tartrique, la pression n'a pas dépassé sept atmosphères; avec l'acide acétique, la pression a atteint six atmosphères.

Avec l'acide citrique, le manomètre a marqué six atmosphères et demie.

Désirant reconnaître si la décomposition du carbonate était arrêtée par la pression de l'acide carbonique seul ou par la pression d'un gaz quelconque, j'introduisis un acide dans une ampoule en verre, terminée par un tube capillaire ayant à peu près la longueur de l'éprouvette. L'ampoule fut placée dans l'éprouvette; je comprimai de l'air à trois ou quatre atmosphères; je

brisai ensuite l'ampoule, et le manomètre marqua trois ou quatre atmosphères de plus que ceux qu'indiquait le manomètre avec la seule pression de l'acide carbonique. Ce n'est donc que la pression de l'acide carbonique seul, qui peut arrêter la décomposition du carbonate. Cette expérience est importante à noter, comme on le verra plus loin.

Nous avons donc à notre disposition un moyen de représenter numériquement, s'il m'est permis de m'exprimer ainsi, les affinités des différens acides végétaux pour la même base.

Il serait curieux de rechercher si ces nombres n'ont pas quelques rapports simples avec les capacités de saturation des différens acides. Mais je dois l'avouer ici, ma position ne m'a pas permis de compléter des expériences qui semblent présenter quelque intérêt, comme le prétend M. Dumas, qui a bien voulu m'honorer de quelques conseils à ce sujet en 1834, époque à laquelle je lui en fis prendre connaissance.

On pourrait croire que les pressions obtenues dépendaient des quantités relatives des substances employées ou de leur masse individuelle, considérées relativement à la capacité de l'éprouvette. Voici comment je m'en assurai : ayant versé de l'acide acétique en quantité considérable sur du carbonate de soude, j'attendis que le manomètre devînt stationnaire, alors je laissai échapper une partie du gaz et le manomètre revint à la même indication.

Je variaï ensuite les doses d'acide et de carbonate, et quand ces doses étaient en quantité suffisante pour que le gaz qui se serait formé à l'air libre remplît trente ou quarante fois la capacité de l'éprouvette, je retrouvai toujours sensiblement la même pression.

Il semble donc résulter de ces faits, que l'affinité de l'acide carbonique convenablement comprimé, peut devenir égale à celle d'un acide organique quelconque, de manière que la base

se combine indifféremment avec l'acide carbonique ou avec l'acide organique.

Désirant connaître les produits qui devraient se former dans une éprouvette ainsi chargée de gaz d'acide carbonique, j'abandonnai l'expérience à elle-même pendant huit ou dix jours, et je fus fort surpris, au bout de ce temps, de trouver dans l'intérieur une belle cristallisation en aiguilles qui s'étendaient dans toute la longueur de l'éprouvette; le manomètre était redescendu à zéro.

Craignant que le gaz ne se fût échappé, je recommençai l'expérience après avoir vérifié l'exactitude de l'appareil avec l'air; et je retrouvai les mêmes résultats. Là se terminent mes travaux sur ce genre de phénomènes; des circonstances imprévues me forcèrent de les suspendre. Je ne puis donc pas certifier que le gaz carbonique se soit intégralement conservé dans l'appareil, et si par conséquent la cristallisation obtenue était celle d'un composé d'une espèce particulière et qui ne pourrait être engendré que sous l'influence de la pression. Au reste je me propose de reprendre bientôt ce genre de recherches et de décider à quoi l'on doit s'en tenir sur ce sujet.

Il est facile de reconnaître l'utilité que l'on peut tirer du phénomène de la pression dans les laboratoires, je me contenterai d'indiquer à ce sujet une expérience qui m'est propre. Le carbonate d'ammoniaque du commerce perd une grande partie de son poids quand on le distille: une partie d'acide carbonique et l'ammoniaque s'échappent à l'état de gaz pendant l'opération. Pour remédier à cet inconvénient, j'ai essayé d'en distiller dans un tube fermé, l'opération a bien marché, et quand le tube a été suffisamment refroidi, je l'ai coupé pour retirer le carbonate, qui avait distillé presque en entier.

D'après ce que nous avons vu précédemment, il semble résulter que, quand un corps est décomposé par la chaleur,

ce n'est pas la pression d'un gaz ou d'une vapeur quelconque qui peut arrêter sa décomposition; c'est le gaz qui lui-même provient de la décomposition qui peut agir. Je suis donc porté à penser que certains composés qui, pendant qu'on les chauffe, se décomposent, résisteraient à la décomposition et passeraient à la distillation s'ils étaient plongés dans une atmosphère convenable; et qu'ainsi l'indigo, par exemple, passerait à la distillation, s'il était chauffé dans une atmosphère d'azote.

Qu'il me soit permis de dire ici un mot du pétrole ou huile de naphte que l'on rencontre en sources assez abondantes dans certaines contrées de l'Asie.

Généralement on admet que la formation de ce composé a accompagné la formation de la houille. Or la houille existant souvent en couches à de grandes profondeurs au dessous de la croûte du globe, a dû être soumise à des pressions énormes; les produits de transformation du bois à l'état de houille ont dû participer à cette pression et être modifiés en conséquence. Il est donc probable que la pression a dû entrer pour quelque chose dans la formation de l'huile de pétrole, que jusqu'alors on n'a pu reproduire dans aucun laboratoire. C'est pourquoi je crois que des expériences tentées dans le but d'étudier les compositions provenant de la décomposition des matières végétales ou animales soumises à de très fortes pressions, amèneraient nécessairement à la découverte de composés qui peut-être ne peuvent s'obtenir par aucun autre moyen.

RÉSUMÉ.

Je crois avoir établi que la pression joue un grand rôle dans les actions chimiques, qu'elle doit être prise en considération dans l'étude des phénomènes géologiques, et que son emploi

peut conduire non seulement à la découverte d'une série de composés inconnus jusqu'à ce jour, mais encore aux lois qui président à certaines réactions.

*Vu et approuvé par le Doyen
de la Faculté des Sciences.*

BARON THENARD.

Permis d'imprimer.

L'Inspecteur général des études chargé
de l'administration de l'Académie de
Paris,

ROUSSELLE.

PROGRAMME DES QUESTIONS A SOUTENIR.

Sur les actions excitées dans tous les corps par l'influence des courans électriques ou des aimans.

1° Des courans électriques produits par l'influence des courans électriques. — La direction du courant inducteur étant comparée à celle du courant induit, on voit que l'un et l'autre cheminent dans une direction contraire; tandis que le courant produit par la cessation du courant inducteur se dirige dans le même sens que celui-ci.

2° Des courans électriques produits par l'influence des aimans. — Moyen de tirer des étincelles. — Appareil de Pixis, pouvant produire des décompositions chimiques. — Appareil de Clark, plus énergique que le premier.

3° Nouvel état électrique de la matière pendant l'induction. Faraday l'appelle électrotonique.

4° Explication des phénomènes magnétiques de M. Arago, au moyen de l'induction magnétique. — Disposition des appareils pour les rendre indépendans du magnétisme terrestre. — Travaux de MM. Nobili et Antinori — Conséquences auxquelles ils sont conduits.

5° De l'induction magnéto-électrique terrestre. — Comparaison des effets produits sur les différens métaux.

6° De l'influence par induction d'un courant électrique sur lui-même. — Travaux de Henry, repris par Jenkins et ensuite

par Faraday. — Vive étincelle produite par un seul élément.
— Commotions électriques.

7° Expériences d'induction produites par l'électricité statique.

*Vu et approuvé par le Doyen
de la Faculté des Sciences.*

Baron THENARD.

Permis d'imprimer.

L'Inspecteur général des études chargé
de l'administration de l'Académie de
Paris,

ROUSSELLE.