

ANALYSE CHIMIQUE
DES
EAUX MINÉRALES

D'AIX-EN-SAVOIE,

Par J. Bonjean,
PHARMACIEN A CHAMBERY



CHAMBERY,
DE L'IMPRIMERIE DE PUFOD, AU VERNEY

—
1858

A M^r: le Chevalier Bonafous.

Docteur en Médecine, à Curzon,

Hommage de l'auteur.

J. Bonjean
gph

Donc

...
...
...

21

483

...

...
...

ANALYSE CHIMIQUE

DES

EAUX MINÉRALES

D'AIX - EN - SAVOIE.

1

ANALYSE CHIMIQUE
DES
EAUX MINÉRALES
D'AIX-EN-SAVOIE.

PAR J.^H BONJEAN,

PHARMACIEN A CHAMBÉRY,

EX-ÉLÈVE DE LA PHARMACIE CENTRALE DES HOPITAUX DE PARIS, MEMBRE
CORRESPONDANT DE LA SOCIÉTÉ ROYALE ACADÉMIQUE DE SAVOIE, DES
SOCIÉTÉS DE PHARMACIE DE PARIS ET DE LYON, DE CELLE DU MUSÉUM
D'HISTOIRE NATURELLE DE STRASBOURG, DE CELLE DES SCIENCES PHYSI-
QUES ET CHIMIQUES, ARTS INDUSTRIELS ET AGRICOLES DE FRANCE, ETC.



A CHAMBÉRY,

DE L'IMPRIMERIE DE PUTHOD, AU VERNEY.

—
1838.

A

M. L. Berthier,

Membre de l'Institut, etc., etc.

Hommage de respect et de reconnaissance.

J.^b Bonjean.

TABLE DES MATIÈRES.

PRÉLIMINAIRES.

Des Eaux minérales en général	1
---	---

PREMIERE PARTIE.

Source des Eaux de soufre.

CHAPITRE I^{er}.

Statistique de la ville d'Aix.

Situation topographique , Promenades , Environs , Antiquités , Médecins d'Aix , Cercle des étran- gers , Théâtre , etc.	13
Maladies principales auxquelles ces Eaux convien- nent.	20
Description de l'établissement	22
Nombre et nom des Sources.	26
Intérieur de la grotte où sourdent les Eaux de soufre.	28
Cause de la chaleur des Eaux thermales. . . .	51

CHAPITRE II.

Analyse qualitative des Eaux de soufre.

Propriétés physiques	56
Changement qu'elles éprouvent dans leur mélange avec les eaux pluviales.	59
Expériences comparatives sur leur refroidissement.	41
Propriétés chimiques.	42
Observations générales sur l'usage des réactifs . .	45
Action des réactifs.	48
Dépôt de la concentration des Eaux de soufre. . .	74

VIII TABLE DES MATIÈRES.

Moyens de constater la présence du fer, du fluor et des phosphates de chaux et d'alumine . . .	74
Recherches de l'iode, du brôme, des azotates, de la strontiane, de la lithine et du manganèse. .	81

CHAPITRE III.

Vapeurs acidifiantes des Eaux de soufre.

I ^{er} PROBLÈME. — Que devient l'acide sulphydrique quand il se répand à l'état de gaz dans l'air hu- mide?	95
Appareil condensateur. (Pl. 2).	99
Liquide acide produit par la condensation des va- peurs des Eaux de soufre	105
Distillation du liquide acide.	107
Acide sulfurique pur.	108
Eau provenant de la distillation du liquide acide. .	110
II ^e PROBLÈME. — Que devient le gaz acide sulphydri- que quand il est en dissolution dans l'Eau? .	111
Dépôt de soufre.	112
III ^e PROBLÈME. — Action des vapeurs sulfureuses sur les métaux oxidables et les métaux non oxi- dables	115

CHAPITRE IV.

Efflorescences, sels, matières végéto-animales, etc.

Sels de cuivre	125
Sels de fer	126
Sulfate de chaux formé dans l'intérieur de la grotte des Eaux de soufre.	<i>Ibid.</i>
Sulfate de chaux dit <i>acide</i>	128
Efflorescence saline de l'intérieur de la grotte des Eaux de soufre.	131

TABLE DES MATIÈRES. IX

Des glaires minérales en général.	136
Glairine.	140
Glairidine	152
Zoïdine.	154

CHAPITRE V.

Analyse quantitative des Eaux de soufre.

Notions préliminaires, précautions à prendre, etc.	157
Traitement, par l'eau distillée, du résidu de l'éva- poration de 10 kil. d'Eau.	165
Matières fixes solubles dans l'eau.	
Dosages de l'acide sulfurique, de l'acide chlorhy- drique, de la magnésie et de l'alumine. . .	163
Matières fixes insolubles dans l'eau.	
Dosages du fer, de la chaux, de la magnésie, du sulfate de chaux, de la silice, du fluorure de calcium et des phosphates de chaux et d'alu- mine	173

CHAPITRE VI.

Analyse gazeuse.

*Expériences préliminaires pour servir à connaître la
nature des gaz.*

Distillation de l'Eau de soufre	185
Recherches des acides sulfureux, chlorhydrique et du carbonate d'ammoniaque	190
Gaz qui se dégage par bulles le long du canal de la source des Eaux de soufre.	191
Détermination quantitative des gaz.	
Des précautions à prendre et de quelques manipula- tions particulières dans l'analyse des gaz. . .	195

X

TABLE DES MATIÈRES.

Détermination de l'azote et de l'acide carbonique.	198
Détermination de l'oxygène	203
Détermination de l'acide sulfhydrique.	209
A quel état de combinaison se trouvent les élémens contenus dans l'eau minérale ?	213
Tableau analytique des principes gazeux contenus à différentes époques, dans les deux sources principales d'Aix-en-Savoie.	219

DEUXIÈME PARTIE.

*Source dite d'Alun.*CHAPITRE I^{er}.

Considérations particulières sur cette Eau. — Hypo- thèses sur l'origine des deux sources.	221
---	-----

CHAPITRE II.

Excursion souterraine et description des cavernes où arrivent les Eaux d'alun.	229
---	-----

CHAPITRE III.

Description du réservoir des Eaux d'alun, <i>dit</i> Ther- mes-Berthollet	241
--	-----

CHAPITRE IV.

Analyse des Eaux d'alun.

Propriétés physiques	243
Propriétés chimiques.	246
Principes gazeux	250

CHAPITRE V.

Dépôts, matières organiques, sels, etc.

Dépôt calcaire de l'Eau d'alun dans son réservoir. . .	253
Efflorescence saline des Thermes-Albertins . . .	254
Boues d'alun.	258
Dépôt organique des cavernes Saint-Paul. . . .	259

CHAPITRE VI.

Observations sur la nature de l'Eau d'alun et sur quelques propriétés qui lui sont attribuées. . .	263
---	-----

APPENDICE.

Source sulfureuse froide dite Chevillard	271
Propriétés physiques et chimiques.	<i>Ibid.</i>
Source Fleury	278
Conclusions.	281
Tableaux.	

ERRATA.

pages.	lignes.	
8	27	les Eaux d'Aix-en-Savoie ; lisez : <i>les Eaux sulfureuses d'Aix-en-Savoie.</i>
80	26	(CaO,F) ; lisez : (CaF).
163	2	de 4 gram. 280 de résidu ; lisez : <i>de 4 gram. 300 de résidu.</i>
229	6	(Pl. 3 , fig. 3 , 4 et 5) ; lisez : (<i>Pl. 3 , fig. 3 et 4</i>).

ANALYSE CHIMIQUE
DES
EAUX THERMALES D'AIX
EN SAVOIE.

PRÉLIMINAIRES.

DES EAUX MINÉRALES EN GÉNÉRAL.



Les Eaux minérales sont celles qui contiennent assez de substances étrangères pour produire sur l'économie animale une action dépendante de la nature et de la proportion de ces principes. Leur température varie environ de 9 à 85 degrés centigrades. Celles qui sont chaudes sont appelées Thermales, du mot grec *thermos*, qui veut dire *chaud*. A Aix dans les Pyrénées, les habitans se servent de la source du Rossignol pour faire cuire leurs alimens. Toutefois, une Eau minérale n'est réputée chaude que lorsqu'on peut y prendre des bains sans qu'il soit nécessaire de la réchauffer.

Le nombre et la diversité des substances que l'on a jusqu'ici rencontrées dans les Eaux minérales en

auraient rendu la classification impossible, s'il avait fallu varier le nom de chacune d'elles d'après leur composition. Mais il n'en est pas ainsi; et il importe peu qu'une même source renferme à la fois du fer, du soufre, des sels et des gaz; il suffit que l'une de ces substances y soit prédominante, pour lui en donner le nom, et que ses propriétés s'y trouvent en rapport avec ces principes et leurs proportions. De là quatre classes d'Eaux minérales généralement adoptées par la science au moment actuel:

- 1° Les Eaux *Sulfureuses* ;
- 2° Les Eaux *Ferrugineuses* ;
- 3° Les Eaux *Acidules* ou *Gazeuses* ;
- 4° Les Eaux *Salines* (1).

1° Les Eaux *sulfureuses*, les plus importantes de toutes, sont très-répandues dans la nature. On entend par Eaux *sulfureuses*, non pas celles qui contiennent de l'acide sulfureux, ce qui est fort rare; mais celles qui tiennent en dissolution de l'acide sulfhydrique libre ou combiné. Elles se décomposent toutes au contact de l'air, en donnant lieu, dans certaines circonstances, tantôt à de l'acide *sulfurique* libre, tantôt à du *soufre* qui se dépose (voy. chap. 3); elles laissent dégager une odeur désagréable ayant beaucoup d'analogie avec celle des œufs couvis, noircissent les dissolutions de plomb et d'argent, et fournissent une matière particu-

(1) Quelques Auteurs admettent une cinquième classe d'Eaux minérales, qu'ils appellent *iodurées*.

lière désignée sous les noms de *Barégine* ou de *Glairine*, ce qui les rend onctueuses et douces au toucher.

Presque toutes les Eaux sulfureuses connues sont chaudes; quelques-unes même, comme celles d'Aix, de Chaudes-Aigues, etc., qui le sont à un très-haut degré et font monter le mercure du thermomètre centigrade jusqu'à 76 et 79 degrés, de même que celles de Louesche, Carlsbad, Olette, Acqui, etc., trop brûlantes pour pouvoir être immédiatement employées, sont refroidies au contact de l'air; à Enghien, l'Uriage, Allevard, Harrogate, etc., leur température se trouvant inférieure à celle qui convient au bain, il faut les chauffer artificiellement. Dans l'un et l'autre cas, elles sont exposées à perdre une portion de leurs principes actifs, et surtout les gaz qu'elles contiennent. Celles d'Aix, dont la chaleur moyenne est de 44 degrés centigr. (35 Réaum. 110 Fahrenheit), présentent, avec la température la plus convenable à l'économie animale, le grand avantage de pouvoir être employées telles quelles, avec toutes leurs propriétés.

2° Les Eaux *ferrugineuses* sont les plus communes. La plupart sont froides et doivent leurs propriétés à la présence du carbonate de fer qu'elles tiennent en dissolution à la faveur d'un excès d'acide carbonique libre. Quelques-unes d'entre elles renferment du sulfate de fer. Le contact de l'air les altère; elles déposent à la longue, sur les corps qu'elles baignent, de l'oxide rouge de fer: phénomène dû à ce que le fer se sur-oxide et se précipite en abandonnant l'acide

carbonique avec lequel il était combiné, parce qu'il n'existe pas de carbonate de per-oxide. Les plus célèbres de ce genre sont celles de Spa : d'après Bergmann, dix kilogr. de cette Eau renferment 0,gr.77 de carbonate de fer (1).

3° Les Eaux *acidules gazeuses* sont celles qui contiennent une forte proportion de gaz acide carbonique libre, indépendamment de quelques sels qui peuvent s'y rencontrer, pourvu que ces sels ne soient pas ferrugineux. Elles sont caractérisées par une saveur aigrelette et piquante, qui se perd promptement par l'évaporation. Quand elles contiennent un carbonate alcalin (c'est toujours celui de soude à l'état de bicarbonate), on les appelle *alcalines-gazeuses*; telles sont les célèbres Eaux de Vichy.

4° Les Eaux *salines* se rencontrent dans presque tous les pays. On donne ce nom à celles qui renferment beaucoup de sels qui ne sont ni ferrugineux ni sulfureux, sans parler toutefois d'une petite quantité d'acide carbonique. La nature des sels qui y sont dissous leur donne une saveur âcre, amère ou salée ;

(1) A une petite demi-heure de Chambéry, sur la route d'Yenne, est une source d'eau *ferrugineuse* froide dite de la *Boisse*, dont, je ne sais trop pourquoi, on a presque complètement abandonné l'usage aujourd'hui. Le petit trajet qui y conduit par des chemins ombragés doit favoriser l'action thérapeutique de ces Eaux, qui ont eu une grande vogue il y a quelques années. L'analyse en a été faite en 1830 par M. F. Salucc, pharmacien à Chambéry, membre de la Société Royale Académique de Savoie. Cet estimable confrère a trouvé que dix kilogr. des Eaux de la Boisse contiennent 1, gr. 187 de carbonate de fer.

quelques-unes sont purgatives, comme celles de Brides en Tarentaise; il y en a qui sont chaudes et d'autres froides.

On voit par ce qui précède que cette dernière classe d'Eaux fait exception aux trois autres; mais elles peuvent s'en rapprocher par leur température. Nous possédons à Moutiers une source saline thermale qui fournit une grande quantité de sel marin (1).

Outre les Eaux minérales proprement dites, il existe encore des Eaux minérales *accidentelles*. Ainsi, certains lacs de l'Inde renferment du Borate de soude, dont on ignore complètement l'origine; les Eaux du *Rio-Vinagre*, en Amérique, renferment assez d'acide sulfurique libre pour avoir une saveur acide, etc. (2).

Les matières salines ou gazeuses qui font partie constituante d'une Eau minérale, ne sont pas les seules causes de sa manière d'agir sur l'économie animale; l'électricité, la température de la source, la pression atmosphérique, et même l'état hygrométrique de l'air sont d'autres causes d'action souvent très-puissantes. M. Longchamps n'a trouvé que des atômes dans les Eaux-Bonnes dont rien ne saurait approcher pour la guérison des affections chroniques de la poitrine. Selon M. Anglada, qui a jeté un si grand jour sur l'analyse des

(1) M. Berthier, qui en a fait l'analyse, a trouvé deux kil. de ce sel sur cent. kil. d'eau.

(2) M. Guibourt a fait une classe nouvelle pour ce genre d'Eaux minérales, sous le nom d'*Eaux acides non gazeuses*. (Voy. son *Hist. abrégée des Drogues simples*, 3^e édit., t. 1, p. 245.)

Eaux minérales en général, presque toutes celles de Bagnères-de-Bigorre sont d'une complète nullité sous le rapport du peu de principes qu'elles renferment, et pourtant leur efficacité dans bien des maladies n'est nullement contestée. On se garderait bien d'envoyer indifféremment un malade à St-Sauveur ou à Barèges; cependant l'analyse n'a reconnu qu'une bien légère différence entre ces deux sources. Cela prouve que beaucoup d'Eaux minérales ont des vertus à elles spéciales : les unes sont excitantes, tandis que d'autres ont un effet contraire. Ce qu'il y a de certain, c'est qu'on a vu très-souvent des maladies réputées incurables, céder complètement à l'influence bienfaisante de ce genre de médication.

AIX-EN-SAVOIE, connu depuis long-temps par les merveilleuses propriétés de ses Eaux thermales, jouit d'une trop grande célébrité pour n'avoir pas été, jusqu'à ce jour, le sujet d'une foule de publications. Aussi, sont-elles fort nombreuses; mais chaque auteur a écrit dans son sens et selon ses goûts. Les uns se sont occupés de ses sites charmans, de ses promenades, de ses plaisirs, etc. (1); d'autres l'ont considéré sous le rapport d'analyse médico-thérapeutique (2)

(1) Le comte Fortis (1829), *Lettres à Amélie*.

M^{lle} J. Bernard (1854), *Luth des Alpes*.

Le baron de Chasseloup (1854), *Guide pittoresque aux Eaux d'Aix-en-Savoie*.

(2) Cabias (1525). Dacquín (1775-1808). Despine Joseph, *Journal de Lyon*, cinquième année.

seulement; d'autres, sous les rapports d'archéologie (1), d'histoire naturelle, de sa statistique et de son histoire (2); d'autres enfin se sont occupés spécialement de l'analyse de ses Eaux (3) sous le rapport chimique et scientifique.

Les ouvrages de ces divers auteurs laissent peu à désirer sous ces différens points de vue. Mais parmi les analystes qui ont cherché à nous faire connaître la composition chimique de ces Eaux, la plupart se sont contentés de recherches générales ou d'un point spécial de leur composition (4).

Nous devons à MM. Bonvoisin, Dacquín et Socquet des travaux exécutés sur une plus grande échelle; mais leur analyse, tout en offrant des faits plus satisfaisans, laissait encore beaucoup à désirer, à cause

(1) Le général de Loche. (Divers Mémoires insérés dans les Recueils de l'Académie Royale de Turin, 1803-1808; de la Société Académique de Savoie, 1825-28-31, et dans le Journal hebdomadaire de M. Raymond. Pictet, professeur à Genève. (*Journal de Genève*, 1780).

De Saussure. (*Voyage dans les Alpes*, vol. 3; Neuchâtel, 1745). Albanis-Beaumont (1805).

(2) André Baccius (Venise, 1588). Despine père Ch. H. A. Médecin-directeur actuel de l'Etablissement royal des Bains (1802). Despine fils C. J. (1854). Francœur (1824).

(3) Fantoni (1745). Bonvoisin (1784). Socquet (1805); et les divers auteurs modernes qui ont traité des Eaux minérales en général.

(4) Tels sont : MM. le professeur Cantù, de Turin; le chevalier Gimbernati (1822); les chevaliers Michelotti (1827); Griffa (1828), et Daubény (1828), professeurs de Chimie, les deux premiers à l'Université de Turin, le troisième à celle d'Oxford. De la Planche (1852), professeur de Chimie à Genève. Le docteur Dupasquier, de Lyon (1852), et enfin le docteur Davat fils, ancien élève interne des hôpitaux de Paris.

de l'imperfection des moyens analytiques en usage de leur temps.

Pénétré de l'importance qu'il y aurait pour la thérapeutique de ces Eaux de donner une plus juste idée de leur composition chimique, j'ai cherché à pouvoir prononcer sur l'existence ou l'absence de certains corps susceptibles d'y jouer un grand rôle pour la guérison des malades, et à résoudre différens problèmes curieux, qui étonnèrent plus d'un chimiste. Telles sont les principales questions qui se présentaient et qui m'ont déterminé à entreprendre ce travail.

Cet ouvrage est divisé en deux parties.

I^{re} Partie. SOURCE DES EAUX DE SOUFRE.

II^{re} Partie. SOURCE DES EAUX dites d'ALUN.

La première partie, à laquelle se rattachent les principaux phénomènes, se subdivise en six chapitres.

Le premier comprend : une description de l'Etablissement thermal d'Aix-en-Savoie, et celle de la Grotte où sourdent les Eaux de soufre; la statistique d'Aix; le nombre et le nom des Sources, et enfin un article sur la cause présumée de la chaleur des Eaux minérales

Le deuxième : l'Analyse *qualitative* ou d'indication.

Le troisième traite d'une des plus importantes questions qui puisse se rencontrer dans un Etablissement de ce genre; je veux parler de l'étude des *vapeurs acides* que fournissent les Eaux d'Aix-en-Savoie.

Le quatrième traite de l'examen des Sels, Incrus-

tations, Efflorescences, Dépôts, etc., provenant de l'action directe ou indirecte de ces Eaux.

Le cinquième, de l'Analyse *quantitative*.

Et le sixième enfin, qui traite de l'Analyse gazeuse, est exclusivement consacré aux expériences eudiométriques.

La deuxième partie, celle qui concerne la source d'Alun, se termine par un petit appendice qui traite, 1^o de la source sulfureuse froide dite *Chevillard*; 2^o de la source dite *Fleury*, qui paraît être une branche de celle d'Alun.

Je dois prévenir avant tout que les détails minutieux dans lesquels je suis entré n'ont point été écrits pour les gens de la science, et que je n'ai nullement eu la prétention d'enseigner des choses nouvelles; seulement il m'a paru utile de faire profiter les jeunes chimistes qui se trouveront dans le même cas que moi, du résultat des recherches que j'ai été dans la nécessité de faire. Si cet ouvrage, en développant pour eux les principes actuels de la science, peut leur être de quelque utilité, et plus encore s'il en peut résulter quelque avantage pour l'Etablissement des Eaux d'Aix, Etablissement tout à la fois précieux à mon pays et utile à l'humanité, je croirai avoir répondu en partie aux encouragemens flatteurs donnés à mes premiers essais (1), et pouvoir obtenir l'indulgence des savans qui voudront bien me lire.

(1) Voy. le Bulletin des Eaux d'Aix-en-Savoie, par le docteur Constant Despine fils (1857).

PREMIÈRE PARTIE.



SOURCE DES EAUX DE SOUFRE.



CHAPITRE PREMIER.



§ 1.

DESCRIPTION STATISTIQUE DE LA VILLE D'AIX.

AIX-EN-SAVOIE, appelé dans ces derniers temps par quelques personnes AIX-LES-BAINS, remonte à la plus haute antiquité. André Baccius, au quinzième siècle, l'appelle *Ais in Sabaudia*; Guichenon, Cabias, *Aquæ Gratianæ* (1), d'après l'opinion que les principales constructions étaient dues à l'empereur Gratien. D'autres constructions sont attribuées généralement aux premiers Césars. Un temple romain encore sur pied, l'arc de *L. Pompeius Campanus* et des vestiges

(1) Quant au nom *Aquæ Gratianæ*, attribué à Aix-en-Savoie par les Chartes ecclésiastiques des 11^{me}, 12^{me} et 13^{me} siècles, il paraît que l'expression a été tronquée et que ces mêmes Chartes, au lieu d'*Aquæ Gratianæ* tout court, indiquaient au contraire Aix-en-Savoie par ces mots : *Aquæ Gratianæ* (ou *Gratianopolitanæ*) *diocesis*, parce que Aix-en-Savoie appartenait au diocèse de Grenoble, qui s'étendait jusqu'à la rivière du *Sierroz*.

considérables d'anciens thermes , indiquent assez qu'Aix-en-Savoie fut jadis habité par une population nombreuse , riche et industrielle . De fréquens incendies , arrivés dans les trois derniers siècles , pendant lesquels la ville n'offrait que des toits recouverts en chaume ou en bardeaux , ont détruit à peu près tous les documens historiques . Mais la tradition et les monumens qui ont échappé à la faux du temps , nous apprennent qu'Aix était déjà un lieu considérable chez les Allobroges , avant la conquête des Gaules par les Romains ; qu'après cette conquête , Aix appartient à la province romaine dite Gaule Narbonnaise , puis au royaume de Bourgogne , et enfin à la Savoie , dont il a suivi pendant huit ou dix siècles les phases et les révolutions .

La population de cette petite ville était à peine de quinze à dix-huit cents ames à la fin du siècle dernier . Les derniers recensemens l'ont portée à trois mille cinq ou six cents ; et dans la belle saison , on la voit quelquefois doubler par suite du grand mouvement des baigneurs , qui importent annuellement dans nos Etats une assez grosse masse de numéraire (1) .

(1) Avant 1792 , le nombre des étrangers qui venaient aux Bains d'Aix était de cinq à six cents . Sous l'Empire , de mille à douze cents , et depuis la restauration , de deux à trois mille . Depuis cette époque , il s'est construit à Aix près de mille à douze cents chambres ou pièces à louer ; la ville s'est agrandie , par l'extension de ses faubourgs , du double au moins de ce qu'elle était en 1814 ; toutes ces constructions ne

Sa situation topographique entre la Suisse , la France et l'Italie , est des plus heureuses (1) . Placé sur l'une des routes les plus fréquentées , Aix offre un point de rendez-vous facile et commode aux étrangers de tous les pays .

Au milieu d'une vallée charmante , ne s'élevant qu'à 792 pieds (264 mètres) au-dessus de la mer , sa position est riante et très-saine . Son ciel est magnifique et son climat doux et tempéré . Si parfois l'été y élève la température atmosphérique jusqu'à 25 , 30 ou 38 degrés centigrades , le soleil couchant y ramène presque tous les soirs une brise du nord qui procure une fraîcheur douce et agréable .

L'absence totale à Aix de maladies endémiques , du goître , du crétinisme , des scrophules , est encore une preuve de la salubrité de son climat . Les épizooties y sont aussi fort rares , et l'on ne se souvient pas d'y avoir vu d'épidémies pestilentiellles . Le docteur Cabias assure même qu'en 1564 , lorsque la peste étendait ses ravages sur les vallées environnantes , Aix fut préservé de ce fléau , et la tradition est d'accord avec lui .

Ses environs offrent de fort belles promena-

pourront qu'augmenter lorsque les routes entreprises dans la Chautagne et par le Mont-du-Chat seront achevées : communiquant avec les départemens de l'Ain et du Jura , et toutes répondant à Aix , qui en serait comme un point central .

(1) Aix est à douze lieues de Genève , vingt de Lyon , quatorze de Grenoble , quarante de Turin et deux de Chambéry .

des, dont les plus remarquables sont : le *Gigot*, à 3 minutes d'Aix ; le *Port de Puer*, point de départ pour les promenades sur le lac, à 45 min. ; le *Hameau de St-Simon*, et la *Tour-Eustache* tout près de là, à 20 min. ; la *Terrasse-Chevallay*, à 10 min. ; le *Bois-Martin*, à 20 min. ; la *Colline de Tresserves*, à 30 min. ; la *Maison-du-Diable*, à 30 min. ; le *Château de St-Innocent*, à une heure ; la *Cascade de Grésy*, à 45 min. (1) ; le *Mont-du-Chat*, à 2 heures 1/2 ; *Haute-combe*, à 2 heures ; la *Grotte de Bange*, à 4 heures ; *St-Germain*, à 2 heures ; enfin, *Chambéry*, à 2 heures, et tout près de Chambéry, la *Cascade du Bout-du-Monde*, les *Charmettes*, long-temps habitées par J.-J. Rousseau, etc., etc. (2).

(1) En 1815, ces lieux furent témoins d'un malheur dont un marbre est destiné à perpétuer le souvenir. La reine Hortense visitait cette cascade, accompagnée de madame de Broc, dame du palais. Forcée de passer sur une planche que la mousse et le frottement des eaux avaient rendue glissante, et répugnant à s'appuyer sur le bras officieux du meunier qui la guidait, madame de Broc glissa et disparut dans les flots. Tous les secours furent inutiles. Voici l'inscription gravée sur la pierre qui rappelle ce triste événement :

ICI
MADAME LA BARONNE DE BROC
AGÉE DE XXV ANS, A PÉRI SOUS LES YEUX DE SON AMIE,
LE X JUIN MDCCCXIII.
Ô VOUS QUI VISITEZ CES LIEUX,
N'AVANCEZ QU'AVEC PRÉCAUTION SUR CES ABYMES,
SONGEZ A CEUX QUI VOUS AIMENT !

(2) Voy. pour plus de détails sur ces promenades, le Manuel du docteur Despine fils ; et pour les promenades des environs de Chambéry, le *Guide de l'Etranger à Chambéry, etc.* par M. l'avoc. Chappéron (1857).

La végétation est belle et vigoureuse. Les productions du sol sont saines, savoureuses et abondantes ; la chère, presque recherchée, est bonne, plus que suffisante, et les tables des hôtels y sont abondamment servies.

Aix n'ayant aucune manufacture, ses BAINS doivent être généralement considérés comme sa seule branche productive et industrielle ; la seule qui procure à la classe ouvrière quelque aisance et lui donne de la vie et de l'activité.

LES BAINS d'AIX remontent à une haute antiquité. Dans les fouilles qui eurent lieu pour la construction du grand édifice actuel, appelé Bâtiment Royal, on reconnut l'existence de trois âges ou époques de constructions, toutes trois superposées les unes aux autres. L'hôtel que le gouvernement acheta alors pour bâtir le nouvel édifice, possédait un grand bassin central ou piscine. Au-dessous de ce bassin on trouva des restes assez considérables de thermes romains, et au-dessous de ceux-ci d'autres bains encore, qui remontaient à une époque bien plus reculée. Toutes ces *assises* de bains se distinguaient entre elles par leur genre de construction, par leurs divers enfouissemens, et la différence qu'offrait leur direction. Plusieurs restes précieux d'un ancien bain de vapeurs existent encore près de la source d'Alun ; et la profondeur où ils se trouvent enfouis ne permet pas de douter que le sol de cette ville ne se soit considérablement exhaussé

par l'effet de quelque circonstance locale dont le souvenir s'est perdu. Cette circonstance avait tellement fait oublier les anciens bains, que, dans les quatre ou cinq derniers siècles, on a construit, bâti et élevé au-dessus, à côté et au milieu de ces anciens thermes, sans trop se douter ni s'inquiéter de ce qui y avait été fait jadis, et de ce qu'on pouvait encore rencontrer dans cette couche du sol, pleine de débris et d'alluvions (1).

Parmi les restes d'anciens bains, les plus remarquables sont ceux que l'on a découverts sous la maison Perrier-Chabert, et qu'on désigne sous le nom de *Vaporarium Romain*. Ce vaporarium, de même que plusieurs autres bains trouvés sous les maisons voisines, étaient alimentés par la source d'Alun.

L'un de ces bains, le mieux conservé de tous, est appelé *Bain de César*. Sa forme est celle d'un octogone irrégulier, qui offre environ quinze mètres carrés de surface. Tout autour sont des gradins revêtus de marbre blanc (2). Entre autres remarques faites sur

(1) M. Francœur attribue cet exhaussement du sol à des sables abondants charriés, à certaines époques, par les débordements accidentels de la rivière d'Aix qui auraient encombré la ville : et comme, pendant les guerres et les temps de calamité du moyen âge, on a négligé d'enlever ces dépôts, ils s'y sont accumulés.

(2) Ce marbre, d'une blancheur parfaite, est composé de :

Argile ou Silicate d'alumine	0,009
Carbonate de Magnésie	0,010
Carbonate de Chaux	0,981
	1,000

Le ciment de ces bains ressemble à un tuf calcaire gâché avec de

ce bain et ceux qui l'entourent, on a observé dans leur partie inférieure que les pieds des piliers qui plongeaient dans l'eau sont demeurés presque intacts, tandis que la portion la plus élevée, au contact des vapeurs seulement, a été fortement corrodée. Je me suis assuré que cette altération n'est point due à une sulfatation du carbonate calcaire, car les acides énergiques en dégagent partout de l'acide carbonique avec effervescence.

En outre, il existe à Aix divers restes d'antiquités romaines : le *Temple de Diane*, l'*Arc de Campanus*, et une infinité d'inscriptions funéraires ou votives.

L'Administration des Bains d'Aix est confiée par le gouvernement à M. l'Intendant-Général de la division. Par ordonnance du 15 février 1817, ce magistrat a créé, pour le suppléer sur les lieux dans cette branche de service, une délégation spéciale, qu'il a nommée *Commission administrative des Bains*. Ce Conseil d'administration est composé de sept membres, dont trois le sont de droit, savoir : M. le syndic, M. le curé et le médecin-directeur de l'Etablissement, inspecteur des Eaux ; les quatre autres membres sont au choix et à la nomination de M. l'Intendant-Général, pris parmi les notables de la ville. Les fonctions de cette Commission, purement gratuites, sont de veiller à l'exécution des dispositions

la brique grossièrement pilée, en forme de *stuc*. Il contient beaucoup de Carbonate de chaux, un peu de Carbonate de Magnésie, du Fer, de la Silice et de l'Alumine.

prises par M. l'Intendant ; de s'assurer de l'exactitude de la comptabilité et du zèle des employés, et de prendre l'initiative pour les diverses réparations à faire à l'Etablissement. La Commission a près d'elle un économe et un secrétaire-caissier.

On trouve à Aix des médecins dont la réputation justement acquise, les soins et les lumières méritent la confiance des étrangers, à la reconnaissance desquels ils doivent avoir une bonne part. Voici leurs noms par ordre d'ancienneté : MM. Despine père, médecin-directeur, Vidal, Forestier, Dardel, Despine fils et Davat.

Il y a en ville trois pharmacies : celles de MM. Davat et Bocquin, et celle des Sœurs de St-Joseph.

Si l'on trouve d'une part un grand nombre d'hôtels et de maisons garnies, des tables d'hôte à toute heure du jour, des pensions à tout prix, qui peuvent satisfaire les désirs de la classe aisée ; d'un autre côté, le pauvre trouve des logemens à prix fixe, à la fois commodes et à bon compte. On peut sans trop se gêner, et d'une manière agréable, passer un mois à Aix pour 200 francs. Les hôtels et les maisons bourgeoises offrent des logemens et des pensions à tout prix.

On voit aussi depuis quelques années des hommes bons et généreux, quoique entièrement étrangers à Aix, à la Savoie et aux Etats sardes, s'empresse, par leurs dons philanthropiques, d'accroître les établissemens que fait le Prince pour les pauvres du lieu et pour les étrangers que la réputation des Eaux y

attire, contens eux-mêmes, pour tout correspectif, des vœux et des bénédictions du pauvre qu'ils ont secouru. C'est ainsi qu'on y a élevé un hôpital, des écoles pour les enfans du peuple de l'un et de l'autre sexe, et que d'amples secours à domicile y sont distribués tous les ans à la population malheureuse.

Aix réunit à tous ces avantages de nombreux moyens de distraction pour les baigneurs. Ainsi, une société s'est réunie en 1824 pour former un *Cercle* ou *Casino*, où les étrangers peuvent à tous les instans du jour trouver, moyennant une légère rétribution (1), un moyen de passer agréablement leur temps, soit dans un cabinet de lecture, soit en se livrant à des jeux de société, soit enfin dans une conversation instructive et agréable. Dans ce vaste Etablissement se trouvent encore des salles de billard, de jeu, de concert et de danse, des cafés et un petit théâtre où vient jouer deux fois par semaine la troupe des acteurs de Chambéry ; enfin de vastes jardins et des bosquets où se réunit chaque jour la société la plus brillante.

Une compagnie d'artistes attachés au Conservatoire de Paris, engagés pour la saison des Eaux, depuis le 15 juin jusqu'au 15 septembre, donne journellement

(1) L'abonnement pour la saison est fixé comme il suit : pour un homme, 20 fr. Une dame, 10 fr. Une mère et sa fille non mariée, 15 fr. Une 2^{de} demoiselle et un plus grand nombre d'enfans, pour chacun 4 fr. Un père et son fils, 50 fr. Un 2^d fils et un plus grand nombre, pour chacun 5 fr. Les enfans au-dessous de dix ans présentés par les parens abonnés, ne payent pas.

des concerts et fournit l'occasion de danser presque tous les soirs. Dans le plus fort de la saison des Eaux, il y a chaque dimanche des bals d'invitation, où les habitans de Chambéry et d'autres lieux voisins viennent augmenter le nombre des étrangers et partager leurs plaisirs.

Si l'on ajoute à tout ce qui précède un bureau de poste aux lettres régulièrement servi, et un relais de poste pour les voyageurs; le grand courrier de Genève à Turin, des diligences pour Lyon, Grenoble et Genève, qui passent tous les jours; des calèches et des chars pour la promenade; des guides, des montures à ânes et à cheval pour les courses de montagne, et des bateaux pour les parties sur le lac du Bourget (1), par où l'on va visiter l'Abbaye d'Hautecombe... l'étranger aura une idée de tout ce qu'il peut se procurer pour passer d'une manière agréable le temps qui n'est pas employé à prendre des bains ou des douches.

Sans entrer dans de trop longs détails sur les maladies auxquelles ces Eaux conviennent particulièrement, je me bornerai à dire que les deux sources sont

(1) Le lac du Bourget a quatre lieues de long sur une lieue et quart de large, et plus de 80 mètres de profondeur près d'Hautecombe et du château de Bordeaux. Sa hauteur au-dessus du niveau de la mer est de 695 pieds (251 mètres); celle du lac d'Annecy de 1362, et celle du lac de Genève de 1159. La proximité du lac du Bourget, qui est très-poissonneux, est pour Aix un véritable trésor. Les meilleures qualités de poissons sont le lavaret, la truite, l'umblé-chevalier, le brochet, la brème, la lotte, la perche, l'anguille, l'alose et la carpe.

résolutives, diurétiques, expectorantes, apéritives, emménagogues, et que les sels neutres qu'elles renferment ne sont point en quantité suffisante pour produire un effet sensiblement purgatif. En conséquence, elles rétablissent le ton du système musculaire, et la sensibilité détruite ou émoussée; elles facilitent les digestions laborieuses, combattent le catarrhe chronique, fondent les engorgemens lymphatiques, dissipent la chlorose, la jaunisse et les scrophules. Elles sont utiles dans les engorgemens abdominaux, l'asthme sec, l'hypocondrie, l'hystérie, les douleurs néphrétiques, les paralysies, les anciennes cicatrices, suite de plaies d'armes à feu, les vieux ulcères, les tumeurs blanches, les fausses anchyloses, les maladies cutanées, les affections syphilitiques compliquées ou masquées, et surtout dans les affections rhumatismales; en un mot, dans toutes les maladies où il n'existe ni inflammation ni fièvre aiguë.

M. Despine père, médecin-directeur de l'Etablissement, inspecteur des Eaux, a observé dans sa pratique, qui date depuis plus de quarante ans, ainsi que l'avait déjà fait M. J. Despine son père, qui l'avait précédé dans les mêmes fonctions, qu'on pouvait diviser toutes les maladies où les Eaux d'Aix peuvent être utiles, en huit catégories principales, qu'il range dans l'ordre suivant, d'après l'affluence de ces sortes de maux dans cet Etablissement : 1^o le rhumatisme; 2^o les maladies de la peau; 3^o les affections strumeuses et lymphatiques; 4^o les maladies

chroniques des os ; 5° les syphilides ; 6° les paralysies de toute espèce , 7° les névralgies ou affections nerveuses ; 8° enfin , les maladies anormales qui résultent d'un état général de faiblesse ou d'énervation.

§ 2.

DESCRIPTION DE L'ÉTABLISSEMENT.

1. Il existe à Aix deux bâtimens distincts dans lesquels on administre les Eaux thermales. L'un appelé *Etablissement Royal* ou *Grand-Bâtiment* ; l'autre appelé *Thermes-Berthollet*, du nom de l'illustre chimiste dont la Savoie a été le berceau, mort beaucoup trop tôt, et pour le bien de la science et pour la gloire de son pays. Le premier de ces bâtimens reçoit l'Eau des deux sources ; le second n'est alimenté que par celle d'Alun.

1° *Etablissement Royal* (1).

2. Le grand édifice appelé *Etablissement Royal* a été construit près de la source de Soufre , sous le Roi Victor-Amé III (1779-83), d'après les dessins du comte Robilan , qui avait visité , pour cela , les Etablissements thermaux les plus célèbres de l'Europe (2).

(1) Voyez pour plus de détails à ce sujet, le *Manuel de l'Etranger aux Eaux d'Aix*, par M. le docteur Constant Despine fils (1854).

(2) Achevé en 1785, ce ne fut que deux ou trois ans après que les Bains d'Aix eurent l'honneur de recevoir la visite de nos Princes ; et ce

L'ensemble du *Bâtiment Royal* ressemble assez bien à un hémicycle aux extrémités duquel sont des ailes latérales. C'est au milieu de la circonférence de ce demi-cercle que se trouve la source de Soufre destinée à alimenter les cabinets. Sous le vestibule ou portique que l'on trouve en entrant , sont la loge de l'économe et celle du contrôleur des Bains , etc.

3. Dans la cour centrale sont placés circulairement six cabinets de Bains. Chacun d'eux contient une baignoire en zinc , dont la forme est en tout semblable à celles dont on fait usage à Paris , et chaque baignoire est alimentée par trois robinets fournissant des Eaux de Soufre et d'Alun et de l'eau ordinaire.

4. Un corridor demi-circulaire occupe la partie centrale du demi-cercle et ouvre dans les cabinets destinés aux *Douches* et *Bouillons*. Chacune de ces pièces de Bains a deux robinets qui donnent constamment de l'eau. Une moitié de ces cabinets est réservée aux hommes , et l'autre moitié est destinée aux femmes. Ils sont numérotés et portent ainsi , soit à cause de leur destination , soit à cause de leur position , les noms de *Douches du centre* ; *Division des hommes* ; *Division des femmes*, etc.

5. A chacune des extrémités du fer à cheval so

ne fut qu'en 1787 que le gouvernement jugea l'œuvre assez importante pour y établir un médecin directeur des Eaux , et y nomma M. Joseph Despine , déjà médecin honoraire du Roi et de la Famille Royale , mort en 1850.

trouvent de vastes salles d'attente où sont les buvettes et les chaises à porteur. Ces salles communiquent, l'une avec le salon de compagnie, l'autre avec le cabinet du médecin-directeur. C'est encore là que sont les huissiers chargés de régler l'ordre pour le service de la douche, et d'appeler les porteurs pour ceux qui en ont besoin.

6. Après ces salles de service commencent les ailes latérales qui portent à gauche le nom de *Division d'Enfer*, et à droite celui de *Division des Princes*. On descend à la *division d'Enfer* par une rampe de seize marches. Cette division se compose de quatre pièces : une dite *douche locale*, où se prennent les douches sur une seule partie du corps ; une dite *verticale*, à cause de la chute de l'eau qui s'y précipite verticalement de douze pieds de haut ; et deux dites *d'Enfer*, à cause de leur situation souterraine et de leur haute température.

7. La *division des Princes*, composée de trois cabinets, est à l'opposé de celle d'*Enfer*. On la nomme ainsi, parce qu'originellement elle fut uniquement destinée à nos Princes. Là, il n'y a presque pas de vapeurs. On y trouve à sa disposition l'Eau d'Alun, l'Eau de Soufre et l'eau ordinaire. Chacun de ces cabinets renferme une multitude d'appareils propres à administrer la douche, dont la forme détermine le nom.

8. A côté de cette division on a fait une nouvelle construction à laquelle S. M. CHARLES-ALBERT a per-

mis de donner son nom. De là les *Thermes-Albertins*, dont l'ouverture fut faite en 1832. Cette addition au Bâtiment royal est en briques et de forme quarrée ; elle renferme, 1^o une *Piscine*, grande pièce éclairée par le haut, où l'on descend par deux rampes de cinq marches chacune. Son usage est de servir à l'exercice de la natation, à l'instar de la pièce que les Romains nommaient dans leurs thermes *Natatio*, *Piscina* ; 2^o cinq cabinets de douche ; 3^o une *grande locale* ; et enfin une *Etuve* ou *Vaporarium*, salle circulaire de cinq mètres environ de diamètre, faite sur le modèle des étuves d'Ischia, surmontée d'un dôme vitré et autour de laquelle sont rangés dix cabinets ou loges formant des étuves isolées où le malade, assis sur un grillage et les pieds dans l'Eau chaude sans cesse renouvelée, reçoit les vapeurs qui se répandent dans l'air ambiant. Les sources qui alimentent les *Thermes-Albertins* sont celles de Soufre, d'Alun et de l'eau ordinaire. Cependant la *grande locale* et la *Piscine* sont entretenues par l'Eau d'Alun seule (1).

2^o Thermes-Berthollet.

9. Ces thermes sont exclusivement alimentés par la source d'Alun, et forment une cinquième division

(1) Derrière les Thermes-Albertins, en escarpant la roche dans les constructions faites pour cela, on trouva un banc de roche calcaire rempli de pyrites isolées ; plus, un banc de terre grise plus ou moins molle et friable, garnie également de pyrites de la même nature. Le reste de la roche était du calcaire plus ou moins compacte.

à l'Etablissement des Bains. Ils se composent de trois parties distinctes , savoir : 1° d'un vaste cabinet voûté construit en 1678 , destiné aux douches locales et aux étuves gratuites ; 2° d'un appartement divisé en plusieurs loges ou cabinets secondaires situés au – dessus de la pièce précédente , et spécialement destinés aux douches locales de vapeur (1) ; 3° d'un grand bassin nommé Bain–Royal , où la jeunesse d'Aix se baignait publiquement autrefois et s'exerçait à la natation. Aujourd'hui , ce bassin est divisé en plusieurs compartimens , dont un sert à doucher et à baigner les chevaux , tandis que les autres sont employés aux bains des pauvres et à ceux de l'hôpital.

§ 3.

NOMBRE ET NOMS DES SOURCES.

10. Les Eaux thermales d'Aix forment deux sources principales : l'une dite *de Soufre* , renfermée toute entière dans le Bâtiment royal , est située à environ soixante mètres de l'autre , qu'on appelle source d'*Alun* ou de *St–Paul*. Toutes deux jaillissent avec

(1) La vapeur peut atteindre facilement 41 degrés centigrades , quand l'Eau d'Alun est à son maximum de température , c'est-à-dire à 46 degrés. Le 17 avril 1858 , l'eau étant à 41 degr. centigr. , la vapeur en avait 56 1/2. J'ai fait cette observation avec M. le docteur Rousset , de Montpellier , médecin-inspecteur des Eaux de Balaruc , à son passage aux Eaux d'Aix.

une abondance extraordinaire. D'après M. Francœur , qui en a fait approximativement le calcul , la première produit vingt litres par seconde , ou douze hectolitres par minute , et un million sept cent vingt-huit mille litres pas vingt-quatre heures. La source d'Alun , qui en produit beaucoup moins , sort d'un autre banc calcaire , à une élévation de près de dix mètres , élévation dont on a su tirer les plus grands avantages dans l'usage des Eaux.

11. Dans presque tous les Etablissements thermaux on est obligé d'élever l'Eau à l'aide de machines dont le plus léger dérangement peut arrêter tout-à-coup sa distribution. Les Eaux d'Aix , au contraire , jaillissent à mi-côte , et , sans nécessiter des moyens mécaniques , elles peuvent être administrées à tous les degrés de pression , depuis 0^m,30 jusqu'à 10 mètres.

12. Les sources de Soufre et d'Alun ne sont pas les seules Eaux minérales qui existent à Aix. Il s'en trouve encore une chaude dans le jardin *Fleury* , à quelques pas de celle d'Alun , et qui paraît être une branche de cette dernière.

13. Une autre fontaine sulfureuse et froide jaillit sur l'ancienne propriété de feu M. le colonel Chevillard , au hameau de *Marlitz* , distant d'Aix de vingt-cinq minutes , sur la route de Chambéry.

Enfin , près du petit village de *St–Simon* , à vingt minutes d'Aix , se trouvent des filets nombreux d'Eau minérale ferrugineuse froide.

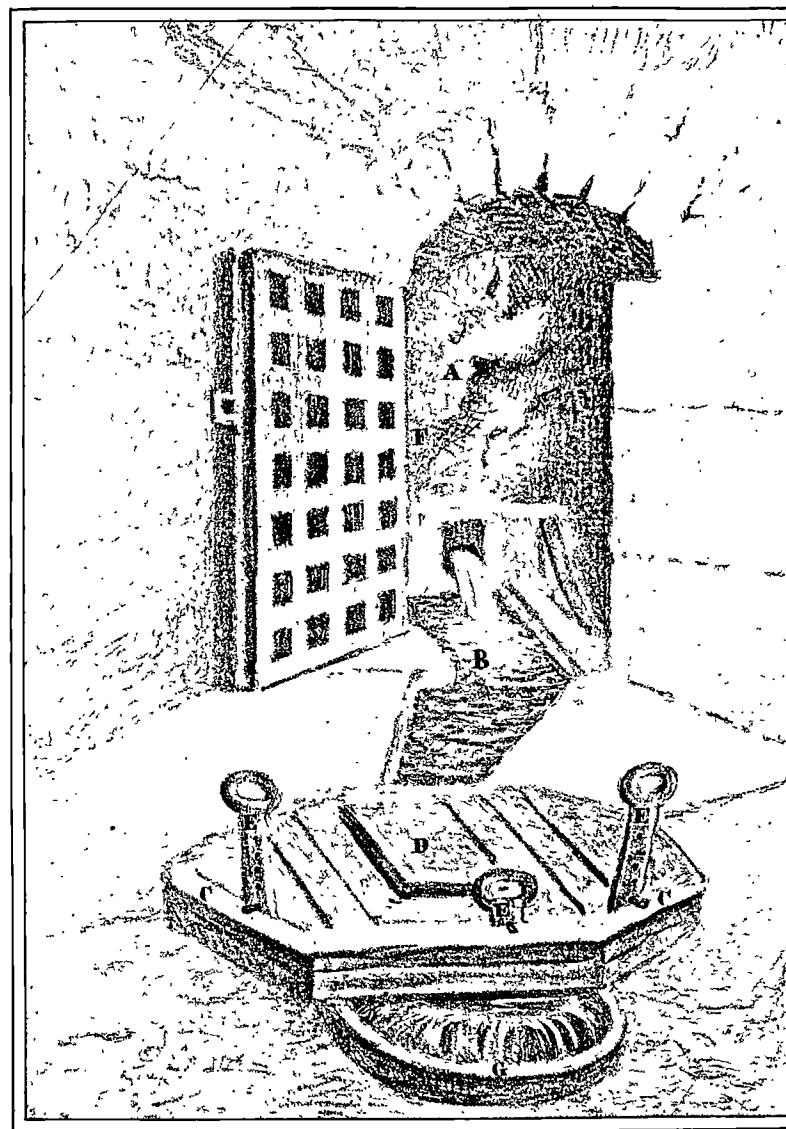
§ 4.

INTÉRIEUR DE LA GROTTE OU SOURDENT LES
EAUX DE SOUFRE.

(Voy. la planche N° 1.)

14. Cette grotte, située au centre de l'Etablissement royal, de forme carrée, a près de quatre mètres de largeur sur trois de profondeur. Sa hauteur est de 2^m,20 environ. Dans le fond et sur la droite est une ouverture oblongue A de 1^m,30 à 1^m,60 de profondeur. A gauche de cette ouverture et contre le mur est un conduit en pierre B de 0^m,66 de profondeur, large de 0^m,34 à 0^m,66, destiné à recevoir l'Eau qui sort du pied de la montagne par une ouverture de 0^m,36 à 0^m,45 carrés. Cette Eau se rend dans un réservoir C profond de 0^m,66, de plomb laminé, ainsi que son couvercle D, et situé au centre de la grotte. De ce réservoir partent trois tuyaux de 0^m,15 à 0^m,18 de circonférence, qui conduisent l'Eau dans les divisions. Le couvercle du réservoir, dont l'intérieur n'est exposé qu'aux vapeurs de l'Eau sulfureuse, sans jamais être atteint par elle, contient un enduit grisâtre de sulfure de plomb mêlé à une petite quantité de matière organique qui lui donne une odeur très-fétide.

15. A la partie antérieure du réservoir sont adaptées trois vannes ou coulisses EEE en cuivre, garnies originairement de clous de fer, servant à la distribu-



Dessiné par M. de Lamoignon et gravé par M. Chancelier.

INTÉRIEUR DE LA GROTTE

où sourdient les Eaux de Soufre.

tion des Eaux, et sur lesquelles on trouve une couche amorphe assez épaisse de sels de fer et de cuivre (153).

16. La grotte est calcaire et pyriteuse (169). Sa surface entière est recouverte d'une couche de sulfate de chaux cristallisé ou amorphe, et dont l'épaisseur varie de trois millimètres à six centimètres. Un très-petit nombre de ces cristaux sont légèrement acides et astringens; quelques-uns sont colorés; d'autres, au contraire, sont en pâte molle et blanche (160).

17. Dans le fond de l'ouverture de cette grotte on trouve, un peu au-dessus de l'Eau F, une efflorescence saline parsemée à sa surface de petits points jaunes et brillans ressemblans à du soufre, mais qui ne renferment pas un atôme de ce métalloïde (165).

18. Le long du conduit en pierre B dont j'ai parlé, depuis le pied de la montagne où il commence jusqu'à son entrée dans le réservoir, on voit constamment à la surface de l'Eau une grande quantité de gaz qui s'échappe sous forme de bulles plus ou moins grosses, et la font paraître dans un bouillonnement continu. Ce gaz est en grande partie formé d'Azote (1)

(1) Le dégagement du gaz Azote paraît avoir été observé d'abord dans quelques Eaux sulfureuses, et quelques chimistes étaient portés à croire qu'il était particulier à ces sortes d'Eaux; mais il se remarque aussi dans des sources non sulfureuses. Suivant M. Longchamp, le gaz qui se dégage des Eaux de Plombières est un air vicié contenant 6 d'oxygène pour 100. Celui que fournissent les Eaux de Nérès est de l'Azote presque pur, et celui qui se dégage des Eaux de Bourbonne-les-Bains est de l'Azote pur.

et d'une petite quantité d'Acide carbonique (244, 245, 265, 266).

19. On voit aussi de temps en temps passer dans l'eau du conduit B des flocons de matière blanchâtre qui s'écoulent avec elle et s'accumuleraient sur le pavé des douches, si l'eau qui y arrive y était laissée en repos. C'est ce qu'on appelle à Aix la matière végétominérale des Eaux de Soufre, qui n'est autre chose que la Glairine d'Anglada et le Batraco-Sperme de quelques naturalistes, à cause de sa ressemblance avec le frai de grenouilles. Pour se la procurer, on peut la ramasser avec une cuiller percée ou écumoire, et on la fait égoutter sur un filtre (170).

20. L'entrée de cette grotte est fermée par une porte en fer de fonte, grillée, de façon que l'air y pénètre librement. Cette porte, à ses parties supérieures et extérieures surtout, est attaquée avec la plus grande force par les vapeurs qui se dégagent de la source. Il se forme des écailles couleur de rouille, que l'on détache facilement avec les doigts, et qui renferment, outre le per-oxide de fer, des traces de sulfures et de sulfates de ce métal (151) (Voy. la planche 3, fig. 1).

§ 5.

CAUSE DE LA CHALEUR DES EAUX THERMALES.

21. La cause de la chaleur des Eaux thermales a, pendant long-temps, excité l'attention des géologues, et donné lieu à une foule d'hypothèses, basées sur des théories plus ou moins vagues, sur des faits plus ou moins vraisemblables. Aujourd'hui l'on est à peu près d'accord pour attribuer la cause de ce phénomène au feu central, dont la température augmente régulièrement avec la profondeur. Cette opinion adoptée par le célèbre de Laplace, se trouve d'ailleurs confirmée par les observations de Humboldt, Cordier, William, Fox, Daubuisson, Debuch, etc.; par la distribution générale des Eaux chaudes sur toute la surface du globe; enfin, par la rapidité avec laquelle agissent sur un grand nombre d'elles à la fois, les tremblemens de terre et les éruptions des volcans.

D'Omalius d'Halloy a aussi recours à la chaleur centrale pour expliquer ce même phénomène, et dit (*Elém. de géologie*, p. 428) : « On conçoit qu'au milieu de l'amas de décombres qui composent la croûte du globe, il se trouve non-seulement des interstices suffisans pour laisser passer des courans de matière liquide, mais qu'il doit y en avoir d'autres plus resserrés qui ne laissent passer que des gaz plus ou moins échauffés. Or, dès qu'un de ces tuyaux naturels sera en communication, sous des

« conditions favorables, avec de l'eau, il la transformera en Eau thermale ou minérale, selon la nature et la température du fluide mis en contact ; de même que dans nos laboratoires, on fait des Eaux minérales factices, au moyen des gaz que l'on introduit dans l'eau ordinaire, par des tuyaux artificiels. »

Voici le raisonnement de la plupart des physiciens et géologues modernes qui, reconnaissant avec ce dernier, l'insuffisance des causes énumérées par les anciens pour expliquer l'uniformité de la chaleur des Eaux thermales, ont recours, comme lui, à la théorie du feu central :

1° Le foyer des sources thermales est à une grande profondeur, puisque les Eaux les plus chaudes sont souvent entourées de glaciers ; telles sont celles de Louèche dans les Alpes, celles du Jumnotri et autres sources chaudes des monts Himalaya.

2° Le plus grand nombre d'elles existent dans des contrées qui ont subi autrefois l'action du feu, telles que les Cordillères, les Pyrénées, les montagnes de l'Auvergne ; ou qui la subissent encore aujourd'hui, comme celles de Naples et de la Sicile.

3° La recherche de leur composition chimique y a fait découvrir, en général, les carbonates de chaux, de magnésie et de fer ; les chlorures de sodium, de calcium et de magnesium ; les sulfates de soude, de chaux et de magnésie ; enfin, des traces de silice. Les gaz qu'elles charient sont d'ordinaire les gaz

carbonique, azote, sulfhydrique et oxygène (1), c'est-à-dire les mêmes que dégagent les cratères des volcans en activité.

4° La matière végétale ou Glairine, qu'on trouve dans presque toutes les Eaux sulfureuses, se rencontre aussi dans les Eaux d'Ischia et dans les vapeurs de la Solfatara, de Pouzzole et du Vésuve.

Quelques auteurs ont émis à ce sujet une opinion contraire. Ainsi Bari et Lemaire expliquent la cause de la chaleur des Eaux souterraines, par la fermentation ; Steffens, par l'action des grandes piles voltaïques, produites par l'alternat des couches qui forment l'enveloppe corticale du globe.

Rullman, dans sa description de Wisbaden, exagérant le système de Kepler, imagine que le globe est un animal doué de vitalité, et que les Eaux minérales appartiennent à ses sécrétions.

Martinet pense que cette chaleur est due à l'électricité ; Paul Dubé et Verner, à la combustion lente des mines de charbon fossile ; Davy, à la décomposition de l'eau et à l'oxydation, dans l'intérieur du globe, des métaux qui forment la base des terres et des alcalis. Enfin, Etmuler, Valmont-de-Bomare et Godefroi l'attribuent à la décomposition des pyrites qui, lorsqu'elles se trouvent amoncelées dans le sein de la terre, et que l'humidité peut arriver à leur amas,

(1) Le gaz oxygène ne se rencontre que dans les Eaux qui ne sont point sulfureuses.

produisent les feux souterrains dont les grands effets nous sont représentés par les volcans, et les moindres effets par la chaleur des Eaux thermales et par les sources de bitume fluide que cette chaleur élève par distillation.

En faisant connaître l'opinion généralement admise aujourd'hui sur la cause de la chaleur des Eaux thermales, j'ai cru devoir rappeler celles des divers auteurs qui se sont occupés du même sujet, et que j'emprunte presque mot pour mot au Manuel de M. le Docteur Despine fils.

Malgré toutes les apparences de probabilité, la cause de la chaleur des Eaux thermales attribuée au feu central ne serait-elle point susceptible d'objections, si l'on considère que les Eaux de Brig-Baden, en Vallais, restent neuf mois de l'année à 34 et 35 degrés centigrades, et acquièrent tout-à-coup une température de 45 à 50 degrés, lorsque la fonte des neiges du glacier de l'Yung-Frau permet d'arroser les pâturages immenses qui en entourent la base, au-dessous de laquelle on voit sourdre, au niveau du lit du Rhône, la source thermale dont il s'agit?



CHAPITRE II.

ANALYSE QUALITATIVE.

22. L'ANALYSE QUALITATIVE ou d'INDICATION est une suite d'opérations à l'aide desquelles on recherche toutes les matières dont on a lieu de soupçonner la présence dans le corps qu'on veut analyser; elle ne doit point se borner là: il faut prouver en outre que celui-ci n'en contient pas d'autres. En conséquence, je ne me suis pas seulement appliqué à retrouver dans les Eaux d'Aix les substances que l'on rencontre ordinairement dans presque toutes les Eaux minérales, mais j'ai fait encore la recherche plus minutieuse de celles qui n'existent que dans un petit nombre d'entre elles.

L'Analyse qualitative peut former trois divisions principales:

1^o PROPRIÉTÉS PHYSIQUES de l'Eau minérale.

2^o Ses PROPRIÉTÉS CHIMIQUES.

3^o La recherche des corps dont la faible proportion exige, pour être reconnue, des moyens particuliers à chacun d'eux.

§ 1.

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DES EAUX DE SOUFRE.

23. ODEUR.

Une Eau sulfureuse peut devoir ses propriétés ou à du gaz *acide sulfhydrique* libre tenu en dissolution dans l'Eau, ou bien à ce même gaz combiné à l'état de *sulfure*, ou encore à un *sulphhydrate*, c'est-à-dire à un sulfure combiné avec le gaz sulfhydrique. Ces deux derniers cas sont les plus fréquents; je dirai même que jusqu'ici les Eaux d'Enghien étaient les seules dans lesquelles on ait reconnu la présence d'une petite quantité de gaz sulfhydrique libre; celles qui nous occupent offrent cela de particulier qu'elles ne renferment que de ce gaz libre sans sulfure.

24. En entrant dans le Bâtiment royal, on ne peut se défendre, quand on n'y est pas habitué surtout, d'une première impression plus ou moins désagréable produite par les vapeurs sulfureuses dont l'atmosphère se trouve imprégnée. Cette odeur a la plus grande analogie avec celle des œufs couvis; et bien qu'elle soit occasionnée par un dégagement continu d'acide sulfhydrique, j'avouerai qu'elle est loin d'être aussi repoussante que celle de ce gaz obtenu artificiellement dans nos laboratoires. Cette différence ne proviendrait-elle point du mélange de ce même gaz avec la vapeur d'eau?

25. SAVEUR.

L'Eau de soufre prise à sa source, c'est-à-dire chaude, a un goût bien prononcé d'œufs gâtés, et fait éprouver des rapports nauséabonds dont la fréquence est en raison directe de la quantité d'eau avalée. Elle est ensuite un peu nauséabonde et laisse dans l'arrière-bouche une impression douceâtre.

Selon M. Despine fils, la saveur de cette Eau varie avec l'état de l'air; ainsi, elle est très-sensible dans les temps d'orage, et lorsque l'atmosphère est chargée d'électricité; elle devient moindre dans les temps chauds et lorsque la pression atmosphérique diminue.

26. LIMPIDITÉ. COULEUR.

Si l'on remplit un verre d'Eau de soufre à sa source, on voit de suite une multitude de bulles d'air partir du fond du vase, traverser le liquide et venir crever à sa surface. Ici la transparence de l'Eau se trouve momentanément troublée, et les parois internes du verre se trouvent tapissées d'un grand nombre de ces petites bulles, semblables à de petits points brillants, qui disparaissent en partie en s'élevant rapidement à la surface de l'eau, au fur et à mesure qu'on l'agite avec un tube de verre. Tous ces phénomènes se passent dans quelques minutes; après quoi l'Eau est d'une limpidité parfaite.

27. Ces bulles de gaz ne peuvent être que de la nature de celles que l'on observe en dégagement le long du conduit de la source (14), c'est-à-dire un mélange de gaz azote et de gaz acide carbonique, en-

trainant avec elles une portion de gaz sulfhydrique qui se dégage sans cesse de toute la surface de l'Eau. Elles ne peuvent être de l'air atmosphérique, comme l'a avancé M. Socquet (p. 144), attendu que la nature sulfureuse de cette Eau en exclut la présence de l'oxygène.

28. PESANTEUR SPÉCIFIQUE.

Comme l'aréomètre n'est bon à rien dans ces sortes d'expériences, il est indispensable de se servir d'un flacon à densité. A cet effet, après avoir entièrement rempli d'Eau de soufre refroidie un grand flacon à l'émeri, je l'ai bouché de manière à ce qu'il n'y restât point d'air, et l'ai fait ensuite sécher à l'extérieur. Le poids du flacon étant connu, de même que la quantité d'eau distillée qu'il pouvait contenir, et comparant ensemble les poids des deux liqueurs, j'ai trouvé que la pesanteur spécifique de l'Eau de soufre, comparée à celle de l'eau distillée, était de 100,01.

29. TEMPÉRATURE.

La température des Eaux de soufre change selon le lieu où elle est prise. A leur source, le mercure du thermomètre centigrade s'élève presque toujours à 44 et 45 degrés, lorsqu'elles sont dans leur plus grand état de pureté.

30. La chaleur de ces Eaux est partout moindre qu'à leur source. Ainsi, les Bouillons (4) et les cabinets de l'Enfer (6) donnent de 43 à 44 degrés. La division du Centre (4) fournit l'Eau à 43°, et dans la division des Princes (7), qui est mieux aérée et

plus vaste, leur température dépasse rarement 41°.

31. Toutefois, il n'en est pas de même à certaines époques de l'hiver et même de l'été, où, après de longues pluies, leur chaleur diminue de plusieurs degrés, et leur principe sulfureux s'affaiblit aussi d'une manière variable. Ce changement provient, sans nul doute, de leur mélange avec les eaux étrangères ou pluviales.

Pendant un séjour que je faisais à Aix pour y analyser les principes gazeux des sources, j'ai été témoin d'un de ces phénomènes, le plus remarquable qui se soit présenté jusqu'ici. C'était en novembre 1836. Le 6 de ce mois, l'Eau de soufre était descendue à 38 degrés centigrades, et n'avait presque pas conservé de caractères sulfureux. Ainsi, elle était complètement inodore, et du papier de Saturne (40) ne se colora que très-légèrement après une demi-heure d'exposition au-dessus de sa surface à la source même; une lame d'argent resta seize heures à moitié plongée dans un verre de cette Eau sans rien perdre de son brillant métallique, tandis qu'elle devient noire en peu d'instans, ainsi que le papier de Saturne, quand l'Eau est dans son état naturel. L'acétate de plomb, l'azotate d'argent, le sulfate de protoxide de fer et le sulfate de bi-oxide de cuivre n'ont pu y déceler la moindre trace de soufre; les deux premiers de ces réactifs n'ont donné lieu qu'à des précipités très-blancs qui n'avaient pas changé après seize heures.

Le 7 novembre au matin, l'Eau était à peu près

la même; elle ne répandait pas encore d'odeur à sa source, mais le précipité formé par l'acétate de plomb était légèrement coloré; le même jour à trois heures, elle avait déjà une assez forte odeur hépatique, et trois jours après, elle était sensiblement revenue à son état normal quant à sa nature, mais sa température n'était encore remontée qu'à 41 degrés.

A la même époque, l'Eau d'alun était descendue à 34 degrés centigrades, et était rapidement remontée à 40°, le jour où celle de soufre n'avait encore regagné que deux degrés et demi. En 1829, les pluies d'août et de septembre avaient abaissé la température de la première de ces sources de 45 à 30 degrés, et de la seconde, de 44 à 35 1/2. Elles gagnèrent ensuite, celle d'alun, jusqu'à 37 degrés 1/2, et celle de soufre, jusqu'à 40 degrés; mais au 10 octobre, celle-ci était descendue de nouveau à 36 degrés et celle-là à 31° (1). Cette observation nous prouve que si l'Eau de soufre s'abaisse de quelques degrés après de longues pluies, il lui faut un certain temps pour revenir à sa chaleur normale; tandis que celle d'alun, qui perd promptement un plus grand nombre de degrés dans les mêmes circonstances, remonte avec rapidité dès que les causes du refroidissement ont cessé.

Depuis long-temps M. Despine père attribuait la

(1) Dans tous les cas, la fontaine *Fleury* a toujours présenté une chaleur de 1 1/2 à 2 degrés centigr. au-dessus de celle d'alun, ainsi qu'on l'a observé depuis plus de trente ans.

cause de ce phénomène à quelque filtration plus ou moins considérable survenant dans la montagne lors de la fonte des neiges ou par suite de grandes averses. Pour apprécier ses conjectures à leur juste valeur, M. Despine fit une petite excursion dans la montagne, accompagné de M. le Docteur Vidal, pour en explorer les lieux. D'après leurs observations, ces messieurs sont portés à croire que le refroidissement des Eaux d'alun, beaucoup plus prompt que celui des Eaux de soufre, tient à un phénomène de cette nature qui se passe près des soupiraux à vapeurs de la montagne de Mouxy, connus depuis Cabias sous le nom de *Puits d'Enfer*, ces ouvertures donnant aux eaux pluviales plus de facilité à filtrer au travers du massif sous lequel passent ces Eaux chaudes.

M. l'abbé Paramelle a émis la même opinion dans une excursion qu'il fit à ce sujet le 5 juillet 1836, accompagné du médecin-directeur de l'Etablissement et de plusieurs membres de l'Administration économique des Bains.

32. Parmi les auteurs qui ont écrit sur les Eaux d'Aix, quelques-uns s'accordent à dire que l'eau commune, portée au même degré de chaleur que ses Eaux thermales, se refroidit plus rapidement que celles-ci. L'un d'eux assure même que l'eau ordinaire, portée à 80 degrés Réaumur, perd en deux heures 60 degrés, tandis que l'Eau thermale n'en perd que 15 en douze heures.

Des expériences que j'ai faites à ce sujet en plaçant

des thermomètres marchant ensemble , dans des vases de verre d'égale dimension et où se trouvait de l'Eau de soufre , de l'Eau d'alun , de l'eau ordinaire et de l'eau distillée , toutes à la température de 45 degrés centigrades , il résulte que ces quatre eaux se refroidissent à peu près également dans un temps donné , en offrant toutefois une légère différence , qui est loin d'être aussi considérable qu'on a voulu le dire. L'eau ordinaire est , de toutes , celle qui se refroidit le plus vite ; vient ensuite celle d'alun , celle de soufre et enfin l'eau distillée. L'eau ordinaire , portée à 45 degrés centigrades , n'exige que 118 minutes pour descendre à 25 ; l'Eau d'alun 127 , l'Eau de soufre 131 et l'eau distillée 135 , toutes circonstances égales d'ailleurs.

On voit par ce qui précède que le refroidissement de l'eau ordinaire , portée au degré de chaleur des Eaux thermales d'Aix , est un peu plus rapide que celui de ces dernières , et que l'eau distillée est celle des quatre qui se refroidit le plus lentement.

§ 2.

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES DES EAUX DE SOUFRE.

—

Changement qu'elles éprouvent au contact de l'air.

33. L'Eau de soufre , prise à sa source , perd non-seulement toute son odeur par une courte exposition à l'air , mais elle y abandonne encore , au bout de

quelques heures , jusqu'à la dernière trace de son principe sulfureux. Ainsi , après avoir été exposée à l'air dans un vase ouvert , pendant six à huit heures , elle n'avait plus ni odeur ni saveur ; l'azotate d'argent y décelait à peine la présence d'un reste de combinaison de soufre , et l'acétate de plomb n'y produisait qu'un précipité blanc très-pur. Après douze heures d'exposition , une lame d'argent bien décapée ne se trouvait que faiblement ternie après un séjour de vingt-quatre heures dans un verre de cette Eau ; et une pareille lame , mise dans de la même Eau , qui avait été exposée à l'air pendant quarante-huit heures , n'avait rien perdu de son brillant métallique après un contact de cinquante heures.

34. Du papier de Saturne (40) exposé au-dessus de la surface de l'Eau de soufre , noircit complètement en quelques minutes , de même que le cuivre , l'argent , etc. A huit heures du matin , un morceau de ce papier , placé sur un verre aux trois quarts plein de l'Eau minérale , a noirci au bout de cinq minutes. Un nouveau papier exposé pendant vingt-cinq minutes a noirci encore ; un troisième , exposé à huit heures et demie jusqu'à dix heures , s'est légèrement bruni ; un quatrième , placé à onze heures jusqu'à une heure , a pris encore une teinte sensible ; enfin , un cinquième morceau de papier placé sur le même verre à deux heures , c'est-à-dire six heures après l'exposition de l'Eau à l'air , ne s'est plus coloré.

35. Quelque longue que soit cette exposition à l'air ,

il ne se forme jamais de pellicules à la surface de l'Eau, et sa transparence n'en est pas troublée, phénomènes que nous présentent celles qui renferment des sulfures.

36. Outre la perte de son principe sulfureux, l'Eau de soufre, dans son contact avec l'air, éprouve encore un changement dans la quantité relative de ses autres principes volatils dont il importe de tenir compte. En effet, cette Eau exposée à l'air, absorbe une assez grande quantité d'oxygène, ainsi qu'une petite portion d'acide carbonique, et perd du gaz azote (258). J'ai reconnu par expérience que la quantité d'acide carbonique absorbé était d'autant plus grande que l'exposition de l'Eau à l'air avait été plus prolongée.

37. Un grand flacon bouché en verre, exactement rempli à la source, fut débouché au bout de vingt-quatre heures; après quoi l'Eau conservait encore une forte odeur hépatique. Cette odeur se trouva moins forte le lendemain, et se dissipa d'autant plus vite qu'on ouvrit plus souvent le flacon.

On voit qu'en privant cette Eau du contact de l'air après l'avoir recueillie, il serait possible de lui faire conserver pendant assez long-temps les propriétés sulfureuses qui la caractérisent, et de la faire parvenir ainsi à une certaine distance aux personnes qui ne peuvent se transporter sur les lieux pour y recevoir leur influence salutaire. Mais de tels moyens de transport seraient trop coûteux et par là même impossibles. On se contente à cet effet de remplir à la source même de petites pièces de bois arrondies, de

forme oblongue, de les boucher immédiatement avec une vis en fer, et de les faire arriver sans retard à leur destination. J'ai vu arriver à Chambéry de semblables pièces qui avaient été remplies trois heures auparavant, et dont l'Eau conservait encore, avec une odeur sulfureuse bien prononcée, une température de 30 à 32 degrés centigrades.

OBSERVATIONS GÉNÉRALES

SUR L'USAGE DES RÉACTIFS.

38. En chimie, on donne le nom de *réactifs* à des corps qui, en réagissant sur d'autres dont on recherche la nature, produisent des phénomènes particuliers et caractéristiques qui servent à la faire reconnaître.

A la rigueur, tous les corps sont des réactifs; car, il n'en est aucun qui n'agisse sur un certain nombre d'autres, et de l'action duquel on ne puisse tirer quelques inductions sur la nature du corps soumis à son contact; mais on en borne ordinairement le nom à ceux qui sont d'un usage habituel, et dont l'effet ne demande ni beaucoup de temps, ni appareils particuliers pour être produit.

Non-seulement les anciens ne connaissaient pas les effets des réactifs qu'ils employaient, mais encore le nombre de ceux dont ils se servaient alors était très-borné. Ce ne fut que vers la fin du 17^{me} siècle, en 1663, que Boyle en indiqua plusieurs dans son *Traité des couleurs*, et surtout le sirop de violettes et le suc

de bluets , comme étant propres à faire distinguer les acides des alcalis en verdissant par ceux-ci et virant au rouge par ceux-là ; la dissolution d'argent , susceptible d'être précipitée par l'acide chlorhydrique , qu'il appelait alors *acide marin*. En 1667 , Duclos proposa la noix de galle et son infusion , le tournesol et le vitriol de mars (*sulfate de fer*). Boyle publia en 1685 un ouvrage particulier sur l'usage des réactifs dans l'analyse des Eaux ; il recommanda le foie de soufre volatil ou sa liqueur fumante (1) pour reconnaître les sulfates de zinc , de fer et de cuivre. Boulduc se servait de l'eau de chaux et du *vinaigre de Saturne* (sous-acétate de plomb liquide) au commencement du siècle passé. Alors déjà le nombre des réactifs était très-multiplié , mais les conséquences que l'on tirait de leur action n'étaient pas exactes. Ce ne fut que d'après la juste appréciation qu'en firent successivement Shaw , Cartheuser et Monnet que l'on fut conduit à

(1) La liqueur fumante de Boyle est un liquide jaunâtre , répandant des vapeurs à l'air et provenant de la distillation , dans une cornue de verre ou de grès , d'un mélange intime de parties égales de sel ammoniac et de chaux vive , et d'une demi-partie de soufre. C'est un sulphydrate d'ammoniaque plus ou moins sulfuré , et c'est avec cette liqueur et l'acétate de plomb que les charlatans disent la bonne aventure. Ils font tirer d'une roue de petits morceaux de papier sur lesquels des caractères invisibles ont été tracés par eux avec l'acétate de plomb en dissolution ; ils les jettent dans un bocal où se trouvent quelques gouttes de liqueur fumante , et à l'instant même les caractères apparaissent : c'est que la liqueur , en agissant sur le sel , produit de l'acétate d'ammoniaque et du sulfure de plomb , qui est noir.

restreindre leur usage , à faire douter des inductions qu'on tirait sur les effets de plusieurs d'entre eux , et par conséquent à être très-réservé sur les résultats qu'ils pouvaient offrir. Bientôt on en rejeta plusieurs et on en diminua de beaucoup le nombre.

Depuis quelques années , les découvertes nombreuses sur les fluides élastiques , sur les sels et sur leur décomposition , nous ont fait connaître plusieurs effets qu'on n'avait point auparavant appréciés dans leur action.

Aujourd'hui , le nombre des réactifs employés dans l'analyse qualitative n'est pas considérable. Cependant , l'intention où j'étais de faire des recherches aussi exactes que possible sur la nature des sources minérales d'Aix , m'a engagé à user de tous les moyens d'analyse , sans craindre de les essayer par une trop grande quantité de réactifs de tout genre. Je dois aux expériences nombreuses souvent répétées à la source même et à toutes les époques de l'année , la connaissance de plusieurs faits importants qui pourront avoir de l'utilité pour la science et doivent contribuer beaucoup à donner une juste idée de la nature de ces Eaux.

Enfin , j'observerai que , si d'une part ces mêmes réactifs nous offrent , dans leur emploi , le moyen de découvrir , les uns des bases terreuses ou alcalines , les autres des acides , d'autres des métaux ; d'un autre côté , tout en démontrant , comme cela a lieu le plus souvent , l'existence de deux ou trois bases et de deux acides , ils n'apprennent pas toujours à quel acide telle

base est unie, et par conséquent le véritable état de combinaison des matières dissoutes dans les Eaux. Nous verrons que la connaissance des affinités électives doubles, qui répand de si grandes lumières sur ce sujet, tout en facilitant la solution de cet important problème, nous permettra de déterminer, dans plusieurs cas, l'union réciproque de deux bases et de deux acides (274).

ACTION DES RÉACTIFS

SUR L'EAU DE SOUFRE PRISE A SA SOURCE, CONCENTRÉE
ET BOUILLIE (1).

39. ACÉTATE DE PLOMB.

L'Acétate de plomb versé dans de l'Eau de soufre prise à sa source, y produit instantanément un précipité brun foncé dont la majeure partie se redissout par l'addition de quelques gouttes d'acide azotique, avec effervescence et dégagement d'acide sulfhydrique mêlé d'acide carbonique.

39 bis. Ce réactif, essayé sur la même Eau concentrée, n'y occasionne qu'un précipité blanc très-

(1) 1° J'ai jugé à propos de décrire le nom des réactifs d'après leur ordre alphabétique, étant ainsi plus faciles à trouver.

2° L'Eau de soufre concentrée sur laquelle j'ai opéré avait été réduite au tiers de son volume dans une capsule de porcelaine, à 80 degrés cent. de température, et filtrée ensuite.

3° La même Eau bouillie avait subi une heure d'ébullition dans un matras de verre muni d'un tube recourbé, l'un et l'autre pleins d'eau; le tube se rendait dans une cloche également pleine d'eau.

pur, assez abondant et qui n'avait pas changé après quarante-huit heures.

40. L'Acétate de plomb est précipité en noir par tous les corps liquides ou gazeux qui contiennent de l'acide sulfhydrique libre ou combiné. On peut l'employer dissous dans l'eau, à l'état humide, ou imprégné dans un papier qui noircit par le contact de ce gaz. Ce papier, que l'on prépare tout simplement en le plongeant dans une dissolution de ce sel et le faisant sécher, sera désigné dorénavant sous le nom de *papier de Saturne*, par abréviation. C'est le meilleur réactif pour reconnaître les plus petites quantités de gaz sulfhydrique, car il se colore sensiblement dans un air qui n'en contient que $\frac{1}{1600}$.

41. Ce sel est en outre décomposé par un grand nombre d'acides minéraux ou végétaux combinés, tels que les sulfates, carbonates, borates, phosphates, arsénates, tartrates, citrates, malates, oxalates, succinates, mucates, benzoates, etc., avec lesquels il forme des précipités blancs tous décomposables par l'acide sulfhydrique qui met à nu l'acide, que l'on reconnaît ensuite à ses caractères propres.

42. Enfin, l'acétate de plomb précipite aussi presque toutes les matières colorantes avec lesquelles l'oxide de plomb forme une sorte de *laque* diversement colorée, qui peut servir à faire reconnaître la matière précipitée.

43. ACIDE ARSÉNIEUX.

L'Acide arsénieux fait prendre à l'Eau de soufre

une teinte jaune très-faible , qui devient d'un jaune plus décidé par l'addition de quelques gouttes d'acide chlorhydrique.

43 bis. Cet acide ne produit aucun changement sur l'Eau concentrée et bouillie , même avec addition d'acide chlorhydrique.

44. Selon quelques auteurs , l'acide arsénieux dénote si , dans une Eau sulfureuse , l'acide sulfhydrique s'y trouve libre ou combiné , en la jaunissant dans le premier cas et non dans le second , à moins qu'on n'ajoute quelques gouttes d'acide chlorhydrique , qui s'empare de la base du sulfure et en dégage l'acide. On serait tenté de croire d'après cela que l'Eau de soufre renferme tout à la fois du gaz sulfhydrique libre et un sulfure , si des expériences plus positives ne venaient lever tous les doutes à cet égard (39 bis , 51 , 53 bis , 75 , 236).

Je me suis d'ailleurs convaincu par expérience que l'acide chlorhydrique fonce toujours la couleur jaune formée par l'acide arsénieux , dans une liqueur qui ne contient que du gaz sulfhydrique libre sans sulfure ; le premier de ces acides agit ici mécaniquement en donnant plus de cohésion au sulfure d'arsenic formé , dont il facilite la précipitation.

45. ACIDE AZOTIQUE.

Un grand excès de cet acide fait prendre à l'Eau de soufre une teinte d'un gris brun. Par l'addition d'un peu de chlore liquide , la liqueur reprend sa transparence et sa limpidité.

J'attribue la cause de ce phénomène particulier à la présence d'une petite quantité de matière organique que l'Eau tient en dissolution. Cette opinion tendrait à être confirmée , d'une part , par l'action destructive qu'exerce l'acide azotique sur les substances organiques , et de l'autre , par la propriété que possède le chlore de détruire les couleurs végétales. Ce qu'il y a de sûr du moins , c'est que l'Eau de soufre fournit beaucoup de glairine (170) que le contact de l'air seul y fait développer , et que cette matière organique s'y trouve dissoute en petite quantité ; on en trouve la preuve dans la coloration qu'éprouve le résidu de son évaporation par l'action de la chaleur , et dans tous les produits formés par les vapeurs qu'elle laisse sans cesse dégager.

45 bis. Les acides chlorhydrique , sulfurique , phosphorique et acétique n'altèrent en rien la transparence de cette Eau , et ne peuvent reproduire le phénomène de coloration qu'elle éprouve de la part de l'acide azotique (45).

46. ACIDE SULFUREUX.

La dissolution de ce gaz acide ne produit sur l'Eau de soufre aucun changement sensible.

Si l'on mêle deux dissolutions , l'une d'acide sulfureux , l'autre d'acide sulfhydrique , le soufre des deux acides se précipite , et il se forme de l'eau par la combinaison de l'hydrogène de l'un avec l'oxygène de l'autre. Mais pour qu'il en soit ainsi , il est nécessaire d'agir sur des dissolutions très-concentrées , sans

quoi la précipitation du soufre n'a pas lieu ; c'est ce qui arrive ici, où le gaz acide sulfhydrique est dissous dans une grande quantité d'eau.

47. ALCOOL.

L'Alcool à 36 degrés occasionne dans l'Eau de soufre un faible louche, après avoir opéré le dégagement de quelques bulles de gaz.

47 bis. Ce réactif essayé sur l'Eau concentrée et bouillie, y fait naître, au bout de quelques heures, un léger précipité blanc.

L'Alcool, dont l'usage particulier est plutôt un moyen d'isoler certaines substances, précipite complètement le sulfate de chaux de ses dissolutions. Dans l'analyse quantitative, nous aurons occasion de mettre cette propriété à profit pour séparer ce spath calcaire des autres sels qui sont solubles dans ce véhicule (199).

48. AMMONIAQUE LIQUIDE.

Cet alcali, versé par goutte, ne produit d'abord qu'un trouble peu abondant ; en abandonnant la liqueur au repos, un léger précipité blanc floconneux ne tarde pas à se déposer.

48 bis. Si l'on concentre de l'Eau de soufre et qu'on la sursature d'ammoniaque après l'avoir acidulée au moyen de l'acide chlorhydrique, pour prévenir la précipitation de la magnésie, il se forme bientôt un précipité blanc, non plus floconneux, mais gélatineux, volumineux en apparence, et qui, recueilli sur un filtre, lavé et séché, se trouve réduit à très-

peu de chose, ayant subi un retrait assez considérable. A ces caractères physiques, qui n'appartiennent qu'à l'alumine, si l'on ajoute que j'ai obtenu une belle couleur bleue après avoir chauffé au chalumeau ce précipité séché et imbibé d'une goutte de dissolution d'azotate de cobalt, on aura la preuve certaine de l'existence de cette terre dans l'Eau de soufre.

49. L'Ammoniaque sert à distinguer les dissolutions des sels alcalins, de la baryte, de la strontiane et de la chaux, de celles des sels de magnésie, d'alumine et d'autres terres, celles-là n'étant point précipitées par elle, tandis que celles-ci le sont, mais avec des modifications qui lui sont particulières et qui peuvent servir à reconnaître un certain nombre de ces oxides. Ainsi, le précipité formé par les sels d'alumine est soluble dans la potasse caustique, tandis que celui formé par les sels magnésiens est insoluble dans ce même alcali ; ensuite, ces derniers sels ne sont précipités qu'en partie par l'ammoniaque, et ne le sont pas du tout si la liqueur est acide ou si on ajoute préalablement une solution de sel ammoniac.

50. L'Ammoniaque sert encore à reconnaître de petites quantités de cuivre par la belle couleur bleue qu'il forme avec lui, et à dissoudre le chlorure d'argent, propriété qui permet de séparer ce dernier de l'iodure d'argent, que cet alcali ne dissout pas.

51. ARGENT MÉTALLIQUE.

Une lame d'argent bien décapée et plongée à moitié dans un verre d'Eau de soufre, se recouvre de

suite de bulles d'air ; au bout de quelques minutes , la lame se trouve déjà ternie dans la partie immergée , et une demi-heure après elle est d'un brun noir. La portion de la lame qui se trouve hors du liquide ne change pas , à l'exception de celle qui est le plus près de la surface de celui-ci , qui jaunit légèrement.

Du reste , tous les objets d'argent , de cuivre , etc. , noircissent avec la plus grande rapidité dès qu'on les expose à l'action des vapeurs sulfureuses de cette Eau (Voy. 145 et suiv. pour l'action de ces vapeurs sur les différens métaux).

52. L'Argent métallique sert à découvrir de petites quantités de gaz sulfhydrique libre par la teinte noirâtre de sulfure qu'il produit. Toutefois, le contact de l'air est nécessaire pour que l'argent , ainsi que le mercure , puisse noircir dans l'Eau ; sans cette condition le soufre de l'hydracide ne saurait s'unir à ces métaux.

53. AZOTATE D'ARGENT.

La dissolution neutre de ce sel forme dans l'Eau de soufre un précipité brun foncé qui ne tarde pas à se déposer. Si l'on ajoute ensuite de l'ammoniaque , la majeure partie du précipité se redissout ; la liqueur reste brune et opaque , et bientôt il se rassemble au fond du verre un précipité noir de sulfure d'argent.

53 bis. Ce réactif ne produit sur l'Eau concentrée qu'un précipité blanc très-pur , qui était le même après huit jours. Avec l'Eau bouillie , même résultat.

Ces deux expériences , pour ne pas être induit en erreur , doivent être faites dans un flacon bouché en

verre et entouré de papier noir. Sans cette précaution , le précipité formé par le sel d'argent pourrait bien être noir ou tout au moins coloré , ce qui serait dû à la décomposition partielle du chlorure d'argent sous l'influence de l'air et de la lumière.

54. L'Azotate d'argent précipite avec le principe sulfureux de l'Eau de soufre , et à l'état de chlorure d'argent , toutes les combinaisons de chlore que celle-ci renferme. Ce chlorure mêlé au sulfure en altère la couleur , voilà pourquoi le précipité qui se forme d'abord est brun au lieu d'être noir. Ce n'est qu'après avoir été traité par l'ammoniaque , qui dissout le chlorure sans toucher au sulfure , que celui-ci se précipite enfin avec la couleur noire qui lui est propre.

55. Ce réactif est employé avec le plus grand succès dans l'analyse des Eaux sulfureuses , pour déterminer la quantité de soufre qu'elles renferment (on doit s'en servir le moins acide possible). Par leur action réciproque , il se forme du sulfure d'argent et de l'eau provenant , l'un , de l'union du soufre avec le métal réduit , l'autre , de la combinaison de l'oxygène de celui-ci avec l'hydrogène de l'acide sulfhydrique. Le sulfure d'argent est noir , insoluble dans l'ammoniaque , converti en sulfate par l'acide azotique et en chlorure par l'acide chlorhydrique bouillant , avec dégagement de gaz sulfhydrique.

56. L'Azotate d'argent précipite en outre plusieurs dissolutions métalliques en s'emparant de leur acide pour former un sel d'argent insoluble. La nature des

précipités se reconnaît ensuite aux caractères qui leur sont propres. Il précipite aussi la plupart des sels à acides organiques et un grand nombre de matières organiques, telles que l'albumine, la gomme, etc.; en donnant lieu, dans les deux cas, à des précipités qui sont tous décomposés par la chaleur, et dont il est facile, pour le premier cas seulement, d'en séparer les acides par le moyen de l'acide sulfhydrique.

57. CARBONATE DE POTASSE.

Le Carbonate de potasse produit d'abord un trouble léger dans l'Eau de soufre; quelques heures après, il se forme un précipité peu volumineux. Si l'on ajoute un grand excès de ce réactif, on voit se reproduire le même phénomène de coloration qu'avec l'acide azotique (45). Ici encore, le chlore rend à la liqueur sa transparence, et la décolore complètement.

58. Le Carbonate de potasse précipite presque tous les sels connus, excepté ceux de potasse, de soude et d'ammoniaque, qui sont les seules bases dont les carbonates soient solubles.

59. CARBONATE DE SOUDE (V. Soude caustique).

60. CHAUX (Eau de).

L'Eau de chaux, versée par gouttes, forme dans l'Eau de soufre un précipité blanc, qui disparaît sur le champ par l'agitation, et devient permanent par l'affusion d'une plus grande quantité de réactif.

60 bis. La dissolution de cette terre produit encore un louche très-sensible sur la même Eau concentrée et bouillie.

61. L'eau de chaux absorbe l'acide carbonique gazeux et forme un carbonate insoluble dans l'eau, mais soluble dans un excès d'acide carbonique, ce qui arrive toutes les fois que l'eau sur laquelle on opère contient une portion de ce gaz à l'état de liberté. Ainsi, lorsqu'en versant une goutte d'eau de chaux dans une Eau minérale quelconque, il se forme un précipité que l'agitation du liquide fait sur le champ disparaître, cette Eau renferme de l'acide carbonique libre; si au contraire le précipité qui se forme d'abord devient permanent par un excès du réactif, il n'y a que de l'acide carbonique combiné.

L'eau de chaux précipite encore la magnésie, l'alumine et la plupart des autres oxides métalliques de leurs dissolutions salines.

62. CHLORURE DE BARIUM.

Le Chlorure de barium en dissolution, versé dans l'Eau de soufre, y produit un précipité blanc que l'acide azotique ne dissout qu'en partie.

62 bis. Ce réactif forme également un léger précipité blanc dans l'Eau concentrée et bouillie, moins abondant dans celle-ci que dans celle-là, et moins encore dans cette dernière que dans l'Eau prise à sa source.

63. Le Chlorure de barium décèle la présence de la plus petite quantité d'acide sulfurique libre ou combiné, en formant un précipité blanc dont $\frac{1}{910}$, suivant M. Brande, serait insoluble dans l'acide azotique. Ce réactif ne sert pas seulement à découvrir

l'acide sulfurique et les sulfates dissous, mais il sert encore à précipiter un grand nombre d'acides, qui forment avec la baryte des sels insolubles dans l'eau : tels sont les sulfites, phosphates, phosphites, carbonates, borates, tartrates, citrates solubles, etc. ; tous ces précipités sont solubles dans les acides azotique ou chlorhydrique, ce qui les distingue du sulfate de baryte, qui est insoluble dans les acides.

64. CHLORURE D'ANTIMOINE.

Le Chlorure acide d'antimoine produit dans l'Eau de soufre un abondant précipité blanc, et la liqueur qui le surnage reste jaune. En abandonnant le mélange au repos jusqu'au lendemain, le précipité blanc se trouvait recouvert d'une belle lame dorée de sulfure d'antimoine, et l'eau surnageante, quoique très-limpide, tenait encore en suspension quelques flocons de sulfure très-divisé. Le surlendemain, la liqueur était tout-à-fait incolore, tout le sulfure d'antimoine s'était déposé, et six jours après, le précipité blanc qu'il recouvrait s'était transformé en belles végétations cristallines, qui ne tardèrent pas à devenir diaphanes.

65. Les sels d'antimoine sont précipités en jaune orangé par le gaz sulfhydrique et les sulfures ; le précipité est soluble dans l'acide chlorhydrique, d'où il se précipite de nouveau par l'eau en une poudre blanche ou jaunâtre. Comme j'ai opéré sur une petite quantité d'Eau de soufre, le peu de sulfure d'antimoine qui s'est formé est d'abord resté en suspension

dans la liqueur, d'où il ne s'est ensuite précipité que par le repos.

Le précipité blanc formé par l'action de l'eau sur le chlorure d'antimoine, est un oxido-chlorure que l'on connaissait autrefois sous le nom de *poudre d'Algaroth*, d'où l'on voit que l'eau et le chlorure ont été décomposés. Ce précipité entraîne avec lui un peu de chlorure non décomposé, et de l'acide chlorhydrique, pour former un sous-chlorhydrate insoluble. La liqueur acide séparée par le filtre de l'oxido-chlorure, est un chlorhydrate acide d'antimoine soluble, qui portait autrefois le nom d'*esprit de vitriol des philosophes*, et avait aussi des usages en médecine.

66. CHLORURE DE MERCURE (Bi-).

La dissolution de ce sel ne produit d'abord qu'un léger trouble dans l'Eau de soufre ; vingt-quatre heures après, il s'y forme un léger précipité d'un jaune brun.

67. Le bi-chlorure de mercure, connu dans le commerce sous le nom de *sublimé corrosif*, est décomposé par les Eaux sulfureuses, dont il s'approprie le soufre pour former du sulfure noir de mercure.

Ce réactif est surtout excellent pour découvrir dans un liquide des traces d'ammoniaque ou de son carbonate par le précipité blanc qu'il produit. Il est également très-sensible pour indiquer la présence de l'albumine dans une liqueur animale, en y formant

un coagulum insoluble et imputrescible qui contient le sel métallique à l'état de combinaison (1).

68. CHLORURE D'OR.

Le Chlorure d'or ne change pas d'abord l'Eau de soufre, mais au bout de quelques heures, elle finit par prendre une teinte brune très-sensible.

Cette couleur provient de l'action du gaz acide sulfhydrique, qui produit un précipité noir dans les dissolutions neutres et acides du chlorure d'or. Cette réaction pourrait bien être aussi due en partie à la précipitation d'une petite quantité d'or métallique, occasionnée par la présence des sels de fer que cette Eau renferme. Car, d'après Ficinus, ce phénomène a lieu même avec les Eaux dans lesquelles le cyanure ferroso-potassique et la noix de galle ne produisent aucun effet. Nous verrons d'ailleurs (93) que les Eaux de soufre, de même que celles d'alun, renferment, outre le carbonate de fer, un autre sel de fer soluble, qui ne peut être qu'un sulfate.

69. CHLORURE DE PLATINE.

Le Chlorure de platine ne produit aucun changement sur l'Eau de soufre prise à sa source, non plus que sur l'Eau concentrée. Cette dernière expérience a été faite sur trois kilogr. d'Eau réduits à quatre onces par l'évaporation. Après deux jours de contact,

(1) M. Orfila a mis à profit cette propriété de l'albumine, pour employer le blanc d'œuf comme antidote dans l'empoisonnement par le sublimé corrosif. (Voy. sa Toxicologie, 3^e édit., p. 510).

le réactif précité n'avait apporté aucun changement dans la nature de cette Eau.

70. Le Chlorure de platine sert uniquement à reconnaître la potasse, qu'il précipite en jaune clair à l'état de chlorure platinico-potassique. Il doit être employé en dissolution alcoolique et en soluté un peu concentré.

71. Outre les sels de potasse, ce réactif précipite également en jaune les sels ammoniacaux; mais ceux-ci se reconnaîtront toujours à l'odeur qui s'en dégagera s'on vient à les mêler avec de la chaux ou un autre alcali.

72. CURCUMA (Papier de).

Le papier de Curcuma est un réactif assez sensible pour reconnaître de petites traces d'alcali par la teinte rouge que ceux-ci lui font prendre immédiatement. Essayé sur l'Eau de soufre à sa source et sur l'Eau concentrée, il a toujours conservé sa couleur jaune naturelle.

73. CYANURES JAUNE ET ROUGE DE POTASSIUM ET DE FER.

La dissolution de ces deux sels ne produit aucun changement dans l'Eau de soufre prise à sa source, ni dans l'Eau concentrée.

Le Cyanure jaune de potassium et de fer est précipité en bleu par les sels de fer per-oxidés, et, par ceux de protoxide, en blanc qui devient bleu par le contact prolongé de l'air ou du chlore. Le Cyanure rouge, au contraire, précipite de suite en beau bleu les sels de protoxide, et ne précipite pas ceux

de per-oxide ; seulement la couleur de ceux-ci se fonce légèrement.

Parce que ces deux réactifs ont eu une action tout-à-fait négative sur l'Eau de soufre relativement au fer qu'elle renferme , il ne faut pas , par cette seule expérience , prononcer irrévocablement sur l'absence de ce métal , qui s'y trouve indubitablement , comme on le verra (91). La cause peut en être attribuée , ou à la matière animale qui est en dissolution dans l'Eau , et qui , dans beaucoup de cas , ainsi que je l'ai reconnu , neutralise totalement l'effet de certains réactifs , dont la force de réaction est même très-énergique ; ou bien à ce que la quantité de fer contenue dans l'Eau minérale est très-faible.

74. Je rappellerai en passant que les liqueurs sur lesquelles on essaye l'action des ferro-cyanures jaune et rouge de potassium , doivent être privées de tout excès d'acide , ceux-ci seuls pouvant occasionner dans les dissolutions de ces deux sels des précipités qui sont d'abord blancs et composés de cyanure ferreux , mais qui , par le contact de l'air , ne tardent pas à bleuir et à se convertir en cyanure double de fer proto-cyanuré et de fer sesqui-cyanuré , c'est-à-dire en bleu de Prusse. Quand les acides sont très-étendus , la liqueur passe au vert et ne laisse qu'à la longue former un précipité bleu et léger. Le chlore agit sur les ferro-cyanures comme les acides , en décomposant l'Eau , dont il s'approprie l'hydrogène pour former de l'acide chlorhydrique.

75. MERCURE MÉTALLIQUE.

Le Mercure mis dans un flacon bouché en verre et aux trois-quarts plein d'Eau de soufre , perd déjà son brillant au bout de quatre ou cinq minutes ; vingt minutes après , il se trouve très-sensiblement coloré , et après quelques heures de contact il devient presque noir.

Le flacon dans lequel je fis cette expérience ne fut débouché qu'au bout de six jours. Après ce laps de temps , l'Eau qu'il renfermait n'avait pas la moindre odeur. Le papier de Saturne (40) exposé au-dessus de sa surface ne se colorait plus , et l'acétate de plomb et l'azotate d'argent n'y produisaient que des précipités très-blancs. Le précipité formé par le sel d'argent se dissolvait en entier dans l'ammoniaque , après quoi la liqueur était parfaitement incolore ; celui formé par le sel de plomb s'est en grande partie dissous dans l'acide azotique avec effervescence , et les gaz que cet acide en a dégagés n'ont donné aucune trace d'acide sulfhydrique.

Cette expérience est une nouvelle preuve que le gaz acide sulfhydrique existe tout entier à l'état de liberté dans l'Eau de soufre , car le mercure métallique ne décompose que ce gaz non combiné , dont il s'approprie le soufre , tandis qu'il est sans action sur les sulfures.

76. NOIX DE GALLE (Teinture hydro-alcoolique de).

La teinture alcoolique de noix de galle ne change pas sensiblement l'Eau de soufre ; par l'addition d'un

peu de chlore, celle-ci semble prendre une légère teinte vinassée.

Ce réactif précipite en bleu noir les sels de fer au maximum, mais il n'a aucune action sur ceux de protoxide. Comme le fer n'existe dans les Eaux minérales que sous ce premier degré d'oxidation, tenu en dissolution à la faveur d'un excès d'acide carbonique libre (quand il s'y trouve à l'état de carbonate), la teinture de noix de galle ne saurait en accuser la présence. Ce moyen pourrait tout au plus fournir un indice léger sur l'existence du fer, en ajoutant à l'Eau quelques gouttes de chlore, qui enlève au sel le tiers du fer avec lequel il forme des chlorures, et transforme le reste en sesqui-oxide ou per-oxide. (Il faut avoir soin de ne verser à la fois qu'une seule goutte de chlore, dont un excès ferait disparaître la couleur bleue ou violette, et ferait seulement passer la liqueur au vert). Dans tous les cas, des expériences plus positives sont nécessaires pour prononcer sur la présence de ce métal, qui joue un si grand rôle dans la thérapeutique des Eaux minérales.

C'est ce que n'ont point cherché à faire MM. Daquin et Socquet, qui, pour récuser la présence du fer dans les deux sources thermales d'Aix, s'en sont tenus à ce seul fait négatif que, (Daquin, p. 20, art. 4; Socquet, p. 171) la teinture de noix de galle n'a produit sur leurs Eaux aucune coloration, *tandis qu'un atôme de dissolution de sulfate de fer a produit sur le champ des stries purpurines sur l'une et sur l'autre.* A

cela je répondrai : comme il est très-difficile de se procurer du sulfate de protoxide de fer exempt de per-oxide, même en le faisant cristalliser dans un flacon bouché, il n'est pas extraordinaire de voir le réactif en question produire une couleur bleue ou violette dans un dissoluté de ce sel, ce qui n'arriverait pas si l'on agissait sur un sel de fer tout-à-fait exempt de per-oxide, et que l'on opérât en outre sur de petites quantités. Il sera bientôt question des moyens faciles d'accuser la présence du fer dans une eau minérale, quelque minime que soit la proportion dans laquelle il s'y trouve (91).

77. OXALATE D'AMMONIAQUE.

L'Oxalate d'ammoniaque produit un trouble assez marqué dans l'Eau de soufre prise à sa source. Au bout de quelques heures, on trouve au fond du verre un précipité blanc assez abondant, insoluble dans un excès d'acide acétique.

77 bis. Ce réactif forme encore un léger précipité dans l'Eau concentrée et bouillie, ce qui indique la présence d'un sel calcaire autre que le carbonate.

L'Oxalate d'ammoniaque précipite plusieurs oxides métalliques, mais il n'est sensible pour aucun comme pour la chaux, dont il accuse les plus petites traces. Il faut toutefois que les liqueurs sur lesquelles on opère soient privées de tout excès d'acide.

78. PHOSPHATE DE SOUDE ET D'AMMONIAQUE.

La dissolution de ce sel produit dans l'Eau de soufre un précipité blanc assez abondant.

Le Phosphate de soude neutre précipite tous les oxides terreux et métalliques, mais il est surtout très-sensible, quand on y ajoute de l'ammoniaque, pour indiquer les plus petites quantités de magnésie, qu'il précipite à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien.

78 bis. Pour reconnaître ainsi la présence de la magnésie, il faut que le liquide sur lequel on opère ne contienne pas d'autres bases qui soient aussi précipitées par ce réactif. A cet effet, une certaine quantité d'Eau de soufre concentrée a été traitée par un excès d'oxalate d'ammoniaque pour en séparer la chaux, avec addition préalable de sel ammoniac pour prévenir la précipitation de la magnésie. La liqueur séparée de l'oxalate calcaire par la filtration, et traitée ensuite par le phosphate de soude et d'ammoniaque, a fourni un précipité floconneux assez abondant de phosphate de magnésie et d'ammoniaque.

79. Le Phosphate de soude dissous produit bien un précipité dans les dissolutions magnésiennes neutres quand elles sont concentrées; mais il n'en détermine point à froid lorsque ces dissolutions sont étendues jusqu'à un certain point. Si l'on vient alors à faire bouillir le tout, on voit se former un précipité qui ne disparaît point par le refroidissement de la liqueur.

80. POTASSE CAUSTIQUE.

La Potasse caustique produit un léger précipité floconneux, qui ne se rassemble bien qu'au bout de quelques heures.

Avec l'Eau concentrée et l'Eau bouillie, même ré-

sultat. Dans le dernier cas, le précipité est moins abondant que dans les deux autres.

Si l'on ne met qu'une petite portion d'alcali, l'Eau de soufre reste incolore et le précipité formé est également blanc. L'alcali, au contraire, est-il en excès, l'Eau devient légèrement brune comme avec l'acide azotique (45) et le carbonate de potasse (57), et le précipité se trouve aussi coloré. Ici, comme partout ailleurs, l'addition d'un peu de chlore fait disparaître toute matière colorante.

80 bis. La Potasse pure en dissolution sert à séparer et à distinguer les sels d'alumine et de quelques autres terres et oxides métalliques, de ceux d'autres bases, qui sont bien précipitées par cet alcali, mais qui ne se redissolvent point dans un excès de ce réactif. Les sels de chaux, de magnésie et d'yttria sont dans le dernier cas; dans le premier se trouvent ceux d'alumine, de glucine, de zinc et de plomb. Elle n'a aucune action sur les sels de baryte et de strontiane.

Enfin, la Potasse sert encore à découvrir l'ammoniaque dans ses combinaisons, et à l'absorption de quelques gaz, tels que des gaz carbonique, chlore, sulfhydrique, sulfureux, iodhydrique, fluo-borique, etc.

81. SAVON (Dissolution de).

Cette dissolution saline occasionne un trouble abondant dans l'Eau de soufre prise à sa source, sans y déterminer de précipité, même après trente-six heures.

81 bis. En agissant sur l'Eau concentrée, il se forme de suite un coagulum très-abondant, qui ne tarde pas à se déposer en beaux flocons blancs.

Le soluté de savon produit, dans les eaux chargées de sels calcaires ou magnésiens, un précipité caillebotté, formé par la double décomposition de ces sels et de l'oléate, margarate et stéarate de soude, principes constituans du savon.

82. SIROP DE VIOLETTES.

Le Sirop de violettes bien bleu, mélangé avec de l'Eau de soufre prise à sa source, passe au vert bien décidé. Pour obtenir ce caractère d'alcalinité, il est indispensable d'avoir du sirop bien préparé, et qui n'offre à l'œil aucune teinte étrangère à celle d'un beau bleu d'azur.

Ce réactif rougit par les acides et verdit par les alcalis; mais il est beaucoup plus sensible à ceux-ci qu'à ceux-là. M. Guibourt dit qu'il verdit même par l'action des carbonates terreux et alcalins contenus dans les eaux naturelles, et qu'il n'est pas rare de voir ces eaux rougir le tournesol en raison de l'acide carbonique qu'elles contiennent, et verdir le sirop violat à cause de leurs carbonates de chaux et de magnésie. C'est ce qui arrive ici, où l'Eau de soufre ne contient d'autres substances capables de verdir le sirop de violettes que les deux derniers carbonates que je viens de citer.

83. SOUDE CAUSTIQUE.

La Soude et son carbonate exercent la même action

que la potasse caustique et carbonatée, relativement à la précipitation des bases que celles-ci entraînent (57, 80).

Cet alcali, de même que l'acide azotique (45), etc., colore l'Eau de soufre en gris brun, mais son carbonate ne peut produire ce phénomène.

84. SULFATE DE ZINC.

La dissolution de ce sel ne trouble pas d'abord l'Eau de soufre; quelques heures après il se forme un léger précipité blanc.

Le Sulfate de zinc n'est pas précipité par le gaz sulfhydrique, mais il l'est par les sulfures et les sulfhydrates. Le précipité ne pouvait être ici que du carbonate de zinc, car l'acide azotique l'a dissous en entier avec effervescence, sans dégagement d'acide sulfhydrique.

85. SULFATE DE CUIVRE.

Quelques gouttes d'une dissolution de ce sel, versées dans l'Eau de soufre, commencent par la troubler un peu; en ajoutant une plus grande quantité de ce réactif, l'Eau louchit fortement, et laisse déposer au bout de quelques heures du sulfure de cuivre de couleur noire.

Le Sulfate de cuivre, de même que l'azotate d'argent, possède la propriété d'être précipité à l'état de sulfure par les Eaux qui renferment du soufre en combinaison. Nous verrons, lorsqu'il s'agira de doser ce métalloïde (268), jusqu'à quel point on peut compter sur les résultats du premier de ces moyens,

et auquel des deux on doit accorder la préférence.

86. SULFATE DE PROTOXIDE DE FER.

Ce sel dissous fait de suite prendre à l'Eau de soufre une teinte noire; bientôt après, l'on trouve au fond du verre un précipité noir bien formé.

86 bis. Avec l'Eau concentrée, il n'y a qu'un faible louche de produit; avec l'Eau bouillie, même résultat; et dans l'un et l'autre cas, point de coloration en noir.

Le Sulfate de fer est précipité par les sulfures et non par l'acide sulfhydrique libre; mais il l'est par ce même acide lorsque le liquide contient à la fois des carbonates terreux. M. Berthier pense que cela serait indubitable avec les sels de per-oxide, parce que le carbonate de chaux les décompose; il en est probablement de même des sels de protoxide, quand il y a présence du gaz acide sulfhydrique.

87. SULFHYDRATE D'AMMONIAQUE.

Ce réactif, le plus nécessaire de tous dans les essais qualitatifs, ne produit sur l'Eau de soufre aucun changement sensible après six jours de contact. (Cette opération doit se faire dans un flacon bouché en verre). Si, au lieu d'abandonner le flacon à la température ordinaire, on le met dans un lieu chauffé à 25 ou 30 degrés, deux ou trois jours après on voit apparaître un léger précipité noir de sulfure de fer.

87 bis. Si l'on répète cette expérience sur de l'Eau très-concentrée, il s'y forme bientôt un léger précipité blanc d'alumine pure.

Le Sulfhydrate d'ammoniaque précipite tous les sels, excepté ceux de la première section, ceux de glucine, d'yttria et de magnésie. Il précipite même quelques métaux sur les dissolutés desquels l'acide sulfhydrique est sans action : tels sont ceux de fer, de manganèse, d'étain, de zinc et de cadmium.

88. TOURNESOL (Teinture de).

La teinture de tournesol ne vire point au rouge, versée dans de l'Eau de soufre, expérience comparative faite avec de l'Eau distillée. Dans les deux cas, la teinture conserve la couleur bleue qui lui est propre.

Cette teinture n'est que très-faiblement rougie par les Eaux qui sont fortement gazeuses, et sa couleur, qui revient à son premier état à mesure que l'acide se dissipe, n'est en rien altérée par celles qui ne contiennent que peu d'acide carbonique libre. Les Eaux de soufre sont dans ce cas.

§ 3.

89. La découverte d'un grand nombre de corps dans les eaux minérales en général, a prouvé en même temps que la même Eau ne les renfermait jamais tous ensemble, parce qu'il en est quelques-uns qui se décomposent réciproquement. Tel est, par ex., le carbonate de soude, relativement aux sulfates et azotates de chaux et de magnésie, et aux chlorures de calcium et de magnésium. Cependant, combien

n'existe-t-il pas d'exceptions à ce sujet! Comment pourrait-on expliquer, dans les Eaux de soufre, par ex., la présence d'une aussi grande quantité de sulfate d'alumine en face des carbonates de chaux et de magnésie!..... Mais la nature emploie souvent, dans ses combinaisons, des procédés qu'elle enveloppe d'un voile impénétrable et qu'il n'est pas permis à l'homme de soulever. Toutefois, il est probable qu'ici les sels d'alumine ne sont pas précipités dans l'Eau chaude par ces deux carbonates terreux tenus en dissolution dans de l'acide carbonique, ce qui expliquerait les résultats de l'analyse. Je me contente de signaler le fait à la sagacité du lecteur, laissant aux personnes plus éclairées que moi, le soin de tenter à ce sujet quelques expériences que le temps ne m'a pas permis d'entreprendre.

J'ai dit plus haut qu'on avait découvert un grand nombre de corps dans les eaux minérales, mais la même Eau en contient rarement au-delà de huit; rarement aussi elle renferme une grande quantité de l'un d'eux. Pour les reconnaître, les réactifs ordinaires suffisent dans la plupart des cas; mais quelques-uns s'y trouvent en si petite quantité, qu'il faut nécessairement recourir à des moyens particuliers à chacun d'eux pour en accuser la présence. Très-souvent même on est obligé de consacrer à la recherche d'un seul de ces corps le résidu de l'évaporation d'une certaine quantité d'Eau, et de répéter plusieurs fois la même expérience, afin d'avoir des résultats iden-

tiques sur la justesse desquels on puisse consciencieusement compter.

Dans cette classe de corps viennent se ranger le fer, les phosphates, les azotates, les fluorures, les iodures, les bromures, la strontiane, la lithine, le manganèse, etc., dont on se contente, dans presque tous les cas, de prouver l'existence, sans qu'il soit guère possible, le fer excepté, d'en déterminer la quantité d'une manière rigoureuse.

90. C'est dans le dépôt de la concentration d'une eau minérale qu'on rencontre ordinairement la plupart des corps que je viens de citer; ils étaient tenus en dissolution dans l'Eau par l'acide carbonique libre, ou encore par les bi-carbonates alcalins qui pouvaient s'y trouver. En conséquence, cinquante kilogrammes d'Eau de soufre, soumise par portions à l'action d'une chaleur de 80 degrés centigrades, dans une capsule de porcelaine, ont été réduits au septième de leur poids environ. Pendant leur concentration, il s'est formé un dépôt très-léger qui a été recueilli sur un filtre et que nous allons examiner.

DÉPÔT

DE LA CONCENTRATION DES EAUX DE SOUFRE.

Recherches du fer (carbonate et sulfate), de l'acide phosphorique, du fluor et de l'alumine.

91. Ce dépôt est d'un blanc grisâtre, insipide et très-léger.

a). Traité, dans un creuset de platine, par un excès d'acide chlorhydrique étendu, il s'est produit une vive effervescence, à la fin de laquelle la liqueur a été laissée en repos pendant vingt-quatre heures. Après ce temps, la dissolution acide était incolore, limpide, et le fond du creuset renfermait un précipité noir, volumineux en apparence, mais qui, recueilli sur un filtre, lavé et séché, s'est trouvé réduit à très-peu de chose.

b). Ce précipité, introduit dans un petit tube de verre et chauffé avec de l'acide chlorhydrique concentré, a fourni une dissolution colorée en jaune, qui, neutralisée convenablement, a précipité en gris noir par la teinture de noix de galle, en noir par le sulfhydrate d'ammoniaque, en bleu par le ferro-cyanure jaune de potassium, et dans laquelle l'ammoniaque a formé un précipité jaunâtre d'hydrate de sesqui-oxyde de fer (per-oxyde de fer hydraté).

92. L'expérience précédente démontre évidem-

ment et d'une manière incontestable la présence du fer dans l'Eau de soufre.

Lorsque ce métal se rencontre dans une eau minérale, c'est ordinairement à l'état de carbonate ou de sulfate. Dans le premier cas, la concentration ou l'ébullition y fait naître un dépôt coloré qui contient toujours le fer à l'état d'hydrate de per-oxyde. Par l'action de la chaleur, le métal, qui était à l'état de protoxyde et tenu en dissolution dans l'Eau à la faveur d'un excès d'acide carbonique, se suroxyde et se précipite en abandonnant l'acide avec lequel il était combiné, parce qu'il n'existe pas de carbonate de per-oxyde.

93. Lorsqu'après avoir soumis une Eau à la chaleur de l'ébullition, elle fournit encore des traces de fer, celui-ci ne pouvait s'y trouver qu'à l'état de sulfate. Ce sel existe probablement dans les Eaux de soufre, puisque après avoir été mises en ébullition pendant une heure, puis filtrées et évaporées ensuite jusqu'à siccité, elles ont fourni un résidu qui a formé avec l'eau régale une dissolution dans laquelle le sulfhydrate d'ammoniaque a produit un précipité noir, après avoir chassé l'excès d'acide par la chaleur et repris le résidu par l'eau distillée.

94. En conservant pendant quelques mois de l'Eau de soufre dans des bouteilles remplies à la source et bouchées immédiatement après, il s'est formé au fond de celles-ci, et à la longue, un léger dépôt de carbonate de chaux et de peroxyde de fer.

95. Il ne faut guère chercher l'acide phosphorique et le fluor que dans le précipité insoluble qui résulte de l'évaporation de l'Eau. L'un et l'autre, à l'état de phosphate et de fluaté de chaux, n'existent jamais qu'en très-petite quantité dans les eaux minérales, et on ne les trouve que dans celles qui contiennent de l'acide carbonique libre et du bi-carbonate alcalin, à la faveur desquels ils sont tenus en dissolution.

c). Pour les découvrir, la dissolution acide obtenue en a), et séparée par le filtre du précipité b), a été introduite dans un flacon bouché en verre pour éviter l'action de l'air, puis sursaturée d'ammoniaque. La liqueur s'est fortement troublée par l'action de cet alcali, et a, bientôt après, laissé déposer un précipité blanc qui a été recueilli sur un filtre. Ce précipité ne se compose ordinairement que de phosphate et de fluaté de chaux.

d). Pour m'assurer de la présence du fluor, j'ai calciné, dans un creuset de platine, le précipité c) et son filtre, et j'ai versé sur le résidu de l'acide sulfurique concentré. Immédiatement après, le creuset a été recouvert d'une plaque de verre enduite de cire, sur laquelle j'avais tracé des caractères avec un fil de laiton bien arrondi à sa base (1). Après avoir laissé l'appareil en repos pendant vingt-quatre heures, en ayant eu la précaution de chauffer légèrement et de

(1) Il ne faut pas se servir d'une aiguille ou épingle trop pointue, dont la dureté, capable de rayer le verre, pourrait induire en erreur.

temps à autre le fond du creuset pour accélérer l'opération, le verre a été enlevé et dépouillé de la cire dont il était recouvert. Il était très-sensiblement attaqué; et l'on pouvait, sans beaucoup de peine, surtout en passant l'haleine dessus, y lire les lettres que j'en avais tracées.

Dans cette expérience, l'eau et le fluorure de calcium sont décomposés par l'action de l'acide sulfurique. Il en résulte du sulfate de chaux, qui reste dans le creuset, et un dégagement d'acide fluorhydrique formé par la combinaison du radical du fluorure avec l'hydrogène de l'eau. C'est cet acide qui, à l'état gazeux, attaque le verre qu'il dépolit en s'emparant de la silice que celui-ci renferme. Dans l'état actuel des connaissances en chimie, l'acide fluorhydrique est le seul corps qui possède cette propriété.

e). Le résidu acide d) d'où s'est dégagé l'acide fluorhydrique, a été traité par une grande quantité d'eau chaude pour dissoudre le sulfate de chaux formé. L'eau de lavage, filtrée et sursaturée d'ammoniaque, a donné lieu à un léger précipité blanc, qui n'était bien rassemblé qu'au bout de quelques heures. Selon M. Henri Rose, ce précipité ne peut être que du phosphate de chaux accompagné parfois de phosphate d'alumine et de per-oxyde de fer. Cependant, j'ai dû m'assurer d'une manière plus positive de la présence de l'acide phosphorique et de celle de l'alumine dans ce précipité.

f). Il existe plusieurs moyens pour reconnaître

l'acide phosphorique dans de petites quantités de phosphates.

1° M. Berzélius conseille un procédé fondé sur la réduction, au chalumeau, de l'acide phosphorique au moyen d'un fil de fer. Il en résulte du phosphure de fer attirable à l'aimant, cassant et susceptible de se briser quand on le frappe fortement avec un marteau.

2° D'après Fuchs, lorsqu'on humecte un phosphate solide avec de l'acide sulfurique, et qu'après l'avoir saisi entre les serres en platine d'une paire de pinces, on le porte dans la flamme intérieure du chalumeau, la flamme extérieure acquiert une couleur verdâtre.

96. Ces deux méthodes présentent des inconvénients. Dans le premier cas, il faut non-seulement être un peu habitué à manier le chalumeau, mais il faut encore que la substance sur laquelle on opère ne contienne ni acide sulfurique, ni acide arsénique, ni aucun oxide métallique capable d'être réduit par le fer, attendu que, dans certains cas, on obtient un globule également cassant, fusible et semblable au phosphure de fer sous certains rapports.

Le second procédé ne donne de bons résultats que dans un petit nombre de cas; et il est à remarquer aussi que, d'une part, les borates produisent des phénomènes semblables, et que, d'un autre côté, il faut avoir à sa disposition une certaine quantité de phosphate, ce qu'il n'est pas toujours facile de se procurer.

La meilleure méthode est celle qui a été proposée

par MM. Thénard et Vauquelin. Elle réunit à une exécution facile, l'avantage de pouvoir être employée sur un demi-milligramme de matière, pourvu qu'elle soit bien sèche. Voici en quoi elle consiste :

On met au fond d'un petit tube de verre, soudé à l'une de ses extrémités, un peu de potassium ou de sodium sur lequel on place la petite quantité de substance dans laquelle on veut rechercher la présence de l'acide phosphorique, et que l'on a eu soin de bien dessécher. On fait alors chauffer le tout avec ménagement jusqu'au rouge, température à laquelle le potassium réduit l'acide phosphorique et le convertit en phosphure de potassium. On enlève l'excès de potassium à l'aide d'un peu de mercure qu'on introduit dans le tube et qu'on ne tarde pas à faire écouler. Alors, au moyen d'un tuyau délié, on souffle avec précaution sur la masse qui reste dans le tube, afin de l'humecter avec l'air expiré. Lorsque ensuite on la retire du tube, elle exhale avec force l'odeur caractéristique du gaz phosphure d'hydrogène (Henri Rose, t. 1, p. 200). C'est en opérant ainsi que j'ai reconnu la présence de l'acide phosphorique dans le précipité que l'ammoniaque a fait naître en c).

97. Il restait encore à examiner si ce même précipité contenait ou non de l'alumine. Je m'en suis donc procuré une nouvelle quantité, et après m'être assuré qu'il ne renfermait pas de fer, je l'ai fait rougir au chalumeau, puis humecté avec une goutte d'une dissolution d'azotate de cobalt bien pur. En chauffant de

nouveau, j'ai obtenu une belle couleur bleue, ce qui n'arrive pas quand on opère sur des corps qui ne contiennent pas d'alumine.

98. J'ai ensuite traité par l'oxalate d'ammoniaque une partie de la dissolution calcaire obtenue en c), d'où le phosphate et le fluaté de chaux avaient été séparés par l'ammoniaque. Il s'est de suite formé un abondant précipité blanc d'oxalate calcaire.

99. Une nouvelle portion de cette dissolution a d'abord été traitée par un excès d'oxalate d'ammoniaque pour en séparer la chaux, avec addition préalable d'une dissolution de sel ammoniac pour prévenir la précipitation de la magnésie; filtrée ensuite, le phosphate de soude ammoniacal y a déterminé un léger précipité blanc au bout de vingt-quatre heures.

100. Enfin, une dernière portion de cette dissolution calcaire a été traitée par le sulfhydrate d'ammoniaque dans un flacon bouché en verre. Le lendemain, il y avait un léger précipité blanc d'alumine.

Nous voyons par ce qui précède, que le dépôt de la concentration des Eaux de soufre se trouve formé de :

Carbonate de chaux,	—	(CaO, C ² O ³).
Carbonate de magnésie,	—	(MgO, C ² O ³).
Phosphate de chaux,	—	(2CaO, P ² O ⁵).
Phosphate d'alumine,	—	(3Al ² O ³ , 3P ² O ⁵).
Fluorure de calcium,	—	(CaO, F).
Per-oxide de fer,	—	(Fe ² O ³).

RECHERCHE DE L'IODE.

101. L'Iode joue un trop grand rôle dans la médecine hydrologique pour ne pas attirer l'attention particulière de l'analyste. Aussi ai-je employé à sa découverte, dans les eaux minérales d'Aix, tous les moyens que la chimie a inventés jusqu'ici, quels que longs qu'ils fussent.

Ce corps, soupçonné déjà par M. le chevalier Griffa, docteur et professeur de collège à l'Université de Turin, d'après quelques expériences qu'il fit sur ces Eaux pendant un trop court séjour à Aix, a déjà été signalé dans plusieurs eaux minérales, et notamment dans celles sulfureuses de Castel-Novo d'Asti, par M. le docteur Cantù, professeur à l'Université de Turin. L'iode avait d'ailleurs été soupçonné dans les Eaux d'Aix par plusieurs célèbres médecins étrangers et du pays, d'après les vertus médicales dont elles étaient douées. Il était donc utile de décider d'une manière positive sur la présence ou l'absence de ce métalloïde, afin de fixer toute idée à cet égard.

102. Il existe plusieurs procédés pour reconnaître l'iode en combinaison. L'expérience m'a appris que le suivant pouvait seul donner des résultats satisfaisants quand on avait affaire à une très-petite quantité de ce corps. Toutefois je décrirai les autres, quoique moins sensibles, sans craindre d'être accusé de prolixité.

On commence par se procurer une certaine quantité de résidu salin obtenu par l'évaporation à sec de

l'eau minérale. Ce résidu est d'abord traité par un léger excès d'acide acétique étendu, pour détruire les carbonates qu'il renferme (103), puis évaporé de nouveau jusqu'à siccité. On le pulvérise alors, et on l'introduit dans un flacon à large ouverture, bouché en verre, dont la capacité soit de cinq à six fois celle du volume de la substance employée. Après avoir collé un morceau de *papier d'amidon* (1) à la surface intérieure du bouchon, on verse dans le flacon de l'acide sulfurique étendu de son poids d'eau, en quantité suffisante pour former avec la poudre une bouillie demi-liquide, et on le bouche immédiatement. Le papier d'amidon se trouvant exposé à l'action des vapeurs dégagées par l'acide sulfurique, a pris, sur une assez grande étendue de sa surface, une couleur violacée plus ou moins foncée, sur laquelle on distinguait plusieurs petits points d'un beau bleu. Cette couleur n'appartient qu'à l'iodure d'amidon formé par l'iode que l'acide sulfurique a dégagé ici de ses combinaisons. Trois expériences de ce genre, faites chacune sur le résidu de l'évaporation de dix kilog. d'Eau de soufre, ont produit chaque fois ce phénomène de coloration d'une manière plus ou moins sensible.

103. Le résidu de l'évaporation de l'Eau a d'abord

(1) Pour préparer ce papier, on fait dissoudre de l'amidon dans de l'eau bouillante, et l'on passe une couche de cette dissolution des deux côtés d'une feuille de papier peu collé. On laisse sécher, on passe une seconde couche, et l'on fait sécher de nouveau.

été traité par l'acide acétique pour éviter, au moment de l'affusion de l'acide sulfurique dans le flacon, la vive effervescence qui résulte du dégagement de l'acide carbonique provenant des carbonates que ce résidu renferme. Sans cette précaution, l'effervescence serait arrivée jusqu'au papier d'amidon, qu'elle aurait terni par son contact, et sur lequel il n'aurait plus été possible de reconnaître les traces violacées formées par la combinaison de l'iode avec l'amidon.

104. Pour priver ce résidu salin des carbonates qu'il renferme, on peut encore, d'après M. Henri Rose, ajouter à l'Eau une dissolution de chlorure de calcium ou d'acétate de chaux, qui précipite l'acide carbonique à l'état de carbonate calcaire. La liqueur filtrée est ensuite évaporée à siccité, et le résidu traité comme il a été dit (102). D'après le même chimiste, l'acide sulfurique ne pourrait pas être remplacé par l'acide azotique, parce que ce résidu contenant toujours des combinaisons de chlore, il se dégagerait du chlorure d'iode, dans quel cas l'amidon ne serait point coloré en bleu ou en violet.

105. Un second moyen pour reconnaître l'iode, consiste à distiller avec de l'acide sulfurique, dans une cornue ou un matras de verre, une certaine quantité de l'eau minérale concentrée par l'évaporation. Le produit distillé doit bleuir une solution d'amidon, si l'Eau renferme un iodure.

106. Dans la troisième méthode, on concentre une certaine quantité de l'eau minérale, à laquelle on

ajoute , après l'avoir filtrée , un peu d'une solution d'amidon. On verse ensuite un peu de chlore dans le mélange , ou bien l'on y fait passer un courant de ce gaz , qui décompose l'iodure , s'il y en a , et met à nu l'iode , qui vient colorer en bleu la liqueur où se trouve l'amidon.

Si l'eau minérale renferme une certaine quantité d'iodure , ce moyen est excellent pour le découvrir ; il est même si sensible , que souvent la vapeur seule du chlore suffit pour bleuir l'amidon. Si , au contraire , l'iode ne s'y trouve qu'en très-petite quantité , ce procédé offre de grands inconvénients. En effet , si l'on ajoute un peu trop de chlore , la couleur bleue disparaît aussitôt qu'elle s'est formée , parce qu'il s'est produit de l'acide iodique et de l'acide chlorhydrique. Il est vrai que l'on peut faire reparaître la couleur bleue en ajoutant au mélange une goutte d'acide sulfureux , qui décompose l'acide iodique en s'emparant de son oxygène pour former de l'acide sulfurique , et met de nouveau l'iode à nu ; mais ici encore , si l'on met un excès d'acide sulfureux , il se produit de l'acide iodhydrique , encore de l'acide sulfurique , et le phénomène de coloration n'a pas lieu.

RECHERCHE DU BROME.

107. Le Brôme découvert en 1826 par M. Balard , dans les eaux-mères des salines des côtes de la Méditerranée (Annales de physique et de chimie , XXXII,

337) , où il paraît exister à l'état de bromure de magnésium , a été rencontré depuis dans d'autres salines , telles que celles de Kreutznac , de Sahuften , de Salins , de Shonebec , de Sulza ; dans les eaux de la mer , à l'état de bromures de sodium , de magnésium et de calcium ; dans celles du lac Asphaltite ; dans les eaux minérales de Bourbonne-les-Bains et de Lons-le-Saulnier ; dans les éponges , dans quelques plantes marines , dans un minerai de zinc et dans le cadmium de Silésie. Dernièrement , M. Reverdy , pharmacien à Moutiers , l'a découvert dans les eaux des Salines de cette ville.

Le brôme , comme on vient de le voir , ayant été trouvé dans plusieurs eaux minérales , j'ai dû m'assurer si celles d'Aix en contenaient , et j'ai suivi pour cela le procédé que donne l'auteur même de sa découverte.

Six kilogrammes d'Eau de soufre ont été réduits à huit onces par l'évaporation. Le résidu filtré et introduit dans un flacon susceptible d'être bouché , a été traité par une solution concentrée de chlore. J'ai ensuite ajouté une couche d'éther au mélange , après quoi le tout a été fortement agité pendant quelque temps. Après deux jours de contact , la couche d'éther qui surnageait le liquide était parfaitement blanche.

Cette expérience répétée sur une égale quantité d'Eau , en remplaçant la solution de chlore par un courant de ce gaz , m'a fourni le même résultat né-

gatif; d'où je conclus que l'Eau de soufre ne renferme aucune combinaison de brôme.

Le chlore décompose les brômures et met le brôme à nu. Celui-ci se dissout dans l'éther, auquel il communique une couleur plus ou moins rouge. Lorsque ce phénomène a lieu, on sépare l'éther brômé du liquide décoloré, et on l'agite avec une solution concentrée de potasse. L'éther perd ainsi son odeur, et il se forme un brômure et un brômate de potasse dans lesquels il est facile, pour la contre-épreuve, de constater la présence du brôme, en les mettant dans un petit tube de verre blanc soudé à l'une de ses extrémités, versant de l'acide sulfurique concentré et chauffant le tout. Il se dégage du brôme sous forme de vapeurs jaunes semblables à celles de l'acide azoteux, et il y a formation d'acide sulfureux et d'acide brômhydrique.

RECHERCHE DES AZOTATES.

108. Quoique les Azotates de potasse, de chaux et de magnésie ne se trouvent ordinairement que dans les eaux de puits et de fontaine, on en a cependant rencontré des traces dans quelques eaux minérales, ce qui m'a engagé à en faire la recherche dans celles d'Aix.

Il existe un grand nombre de procédés pour reconnaître les azotates. Les uns ne réussissent qu'autant que le sel cherché est en assez grande quantité; les

autres ne sont pas d'une grande valeur, puisque les phénomènes que nous offrent les caractères qui doivent les faire distinguer de tout autre corps, peuvent être reproduits par d'autres substances que par l'acide azotique. Voici toutefois celui auquel on doit donner la préférence.

On se procure une certaine quantité de sels solubles provenant du traitement, par l'eau distillée, du résidu de l'évaporation de l'eau minérale (199). On mêle ces sels desséchés avec un peu de limaille de cuivre, et on introduit ce mélange dans un tube de verre soudé à l'une de ses extrémités. Versant ensuite sur la masse de l'acide sulfurique étendu d'une petite quantité d'eau, il se dégage à l'instant même, et à la température ordinaire, des vapeurs jaune orangé, dues à la présence des azotates, s'il y en a. Pour mieux apercevoir les vapeurs jaunes, il faut, sitôt après l'affusion de l'acide, couvrir de la main l'ouverture du tube, pour quelques instans seulement, afin de donner au bi-oxyde d'azote le temps de bien se rassembler dans l'appareil. En enlevant ensuite la main de dessus le tube, le gaz qu'il renferme se trouve en contact avec l'air et se colore en jaune orangé d'une manière très-sensible, même lorsque la quantité du bi-oxyde d'azote est très-petite.

109. M. Liebig a proposé la méthode suivante, au moyen de laquelle on peut reconnaître $\frac{1}{500}$ d'acide azotique. Elle consiste à mêler à la liqueur où l'on soupçonne la présence de cet acide libre ou combiné,

assez d'une dissolution d'indigo dans l'acide sulfurique, pour lui faire prendre une faible teinte bleuâtre, et à la faire bouillir après y avoir ajouté un peu d'acide sulfurique. Dans cette opération, la liqueur se décolore s'il y a de l'acide azotique, ou bien elle perd sa couleur bleue et devient jaune si cet acide est en très-petite quantité. Pour rendre la réaction plus sensible, il faut ajouter un peu de sel marin à la liqueur avant de la faire chauffer. Ces deux procédés répétés deux fois chacun, n'ont pu accuser la moindre trace d'azotate dans l'Eau de soufre.

RECHERCHE DE LA STRONTIANE.

110. Lorsqu'une eau minérale renferme de la Strontiane, celle-ci s'obtient ordinairement en même temps que la chaux qui se précipite pendant l'évaporation de l'Eau. Il est très-difficile de constater la présence de cette terre, que M. Berzélius n'a encore trouvée que dans quelques eaux minérales et en quantité extrêmement faible. Le mieux, pour y parvenir, est d'évaporer à siccité la dissolution acide du dépôt de la concentration de l'Eau, et de traiter le résidu par l'acide azotique pour dissoudre les carbonates qu'il renferme. La dissolution acide est ensuite évaporée jusqu'à parfaite siccité, et le résidu introduit dans un flacon susceptible d'être bouché, est traité par l'alcool à 40 degrés, qui ne dissout pas l'azotate de strontiane. J'ai obtenu par ce moyen un ré-

sidu très-blanc, nullement déliquescent, qui a communiqué à l'alcool la propriété de brûler avec une flamme jaunâtre d'abord, mais qui a fini par devenir d'un rouge pourpre très-beau (1).

111. Si l'on considère que les sels de chaux, dans certaines circonstances, donnent aussi à l'alcool la propriété de brûler avec une flamme plus ou moins rouge, on ne saurait, d'après le simple résultat de l'expérience précédente, se prononcer ici d'une manière trop sûre sur l'existence de la strontiane. Mais, d'une part, le résidu insoluble dans l'alcool, qui ne tombait pas en déliquescence, et la flamme purpurine produite par ce menstue d'une manière beaucoup plus tranchée avec ce résidu qu'avec l'azotate de chaux, ces deux caractères me permettent de croire à la présence de la strontiane dans les Eaux de soufre.

RECHERCHE DE LA LITHINE.

112. La Lithine s'est parfois rencontrée dans quelques eaux minérales de la Bohême, mais il est très-facile de ne pas s'apercevoir de sa présence, surtout quand l'Eau contient aussi de la magnésie.

(1) Ce qui prouve le mieux, suivant M. Berzélius, que ce résidu est de l'azotate de strontiane, c'est qu'après avoir été rougi avec de l'acide chlorhydrique, il donne un sel cristallisé en rayons, qui ne tombe point en déliquescence. Ce sel en outre doit se dissoudre dans une dissolution saturée de sulfate de chaux, qui devient fort trouble, parce qu'il se forme du sulfate de strontiane, dont la solubilité est très-inférieure à celle du sulfate de chaux.

Pour découvrir cette terre, on évapore à siccité une certaine quantité d'eau minérale, et on traite le résidu par un excès d'acide chlorhydrique. On précipite ensuite les carbonates terreux de cette dissolution par un excès de carbonate ammoniacal, et on filtre la liqueur après l'avoir un peu chauffée.

Dans une portion de la dissolution filtrée, on ajoute du phosphate de soude avec un peu de carbonate de soude, et on évapore le tout à siccité. En reprenant le résidu par l'eau froide, avec la précaution de ne pas trop prolonger le lavage qui en dissoudrait une petite quantité, il reste une poudre blanche qui est du phosphate sodico-lithique neutre, qui contient 15,08 pour cent de lithine après avoir été rougi.

En opérant ainsi, je crus avoir découvert de la lithine dans l'Eau de soufre, d'après le précipité formé par le phosphate de soude dans la dissolution privée des carbonates terreux. Mais ce précipité pouvant être dû à un reste de magnésie et non à de la lithine, ou bien à toutes deux à la fois, j'ai dû faire des recherches ultérieures pour éclaircir mes doutes. En conséquence, j'ai fait évaporer à siccité une autre portion de la liqueur séparée des carbonates terreux par la filtration. Le résidu, traité par l'acide sulfurique pour convertir les bases en sulfate, a été rougi dans un creuset de platine pour chasser l'excès d'acide, puis dissous dans une petite quantité d'eau. J'ai ensuite ajouté une solution de potasse à cette dissolution pour en précipiter la magnésie et non la lithine. Ayant ob-

tenu dans ce cas un léger précipité, je dois conclure que les Eaux de soufre ne renferment point de lithine, attendu que la liqueur séparée de la magnésie par filtration n'a fourni aucun précipité avec le phosphate de soude.

RECHERCHE DU MANGANÈSE.

113. Le Manganèse ayant été rencontré par M. Berzélius dans les Eaux de Carlsbad (Ann. de chim. et de physiq., XXI, 246; XXVIII, 225 et 366), et dans celles de Königswart (id. 396), j'ai dû faire mon possible pour le retrouver dans les sources minérales d'Aix.

1° J'ai fait fondre au chalumeau, dans de petites capsules de Lebaillif sur lesquelles du borax avait été préalablement fondu, un peu du résidu provenant de l'évaporation à sec de l'Eau de soufre. Je n'ai pu obtenir par ce moyen la couleur améthyste qui annonce la présence du manganèse.

2° En projetant alternativement, dans un creuset de platine chauffé au rouge, un peu du même résidu réduit en poudre et un peu de nitre, de manière à former une masse bien fondue, il en est résulté un culot d'un blanc grisâtre qui n'offrait aucune coloration en vert. Les Eaux de la source de soufre ne renferment donc pas de manganèse, puisque je n'ai obtenu que des résultats négatifs par l'emploi des deux procédés sus-énoncés, à l'aide desquels on peut en découvrir les plus petites traces.



CHAPITRE III.

VAPEURS ACIDIFIANTES DES EAUX DE SOUFRE.

114. C'est ici que se présentent les phénomènes les plus curieux des Eaux de soufre, et c'est de l'étude de leurs vapeurs que dépend la solution du problème le plus important qui puisse se rencontrer dans un établissement de ce genre : je veux parler de l'acide qui se forme de toute pièce et spontanément dans l'atmosphère vaporeuse des cabinets de bains destinés à la douche et alimentés par les Eaux de soufre. Cet acide n'a été signalé, que je sache, dans aucun établissement thermal, si ce n'est à Aix-en-Savoie.

On avait déjà dit bien des fois que le gaz acide sulfhydrique qui se dégage des Eaux sulfureuses donnait lieu à la formation de l'acide sulfurique ; mais *personne n'en avait encore donné une preuve décisive.* Depuis plus d'un siècle, il avait été signalé par Fantoni pour les deux sources ; et son action incessante sur la surface intérieure des cabinets du grand bâtiment royal construits en pierre à chaux, la menace d'une destruction totale dans un avenir plus ou moins

éloigné, si l'on ne trouve les moyens de la prévenir ou de l'empêcher.

Les successeurs de Fantoni, comme tous mes devanciers, ont bien fait mention de cet acide, qu'ils ont appelé et qui est en effet de l'acide sulfurique ; mais outre qu'on ne savait point encore si le soufre provenant de la décomposition du gaz sulfhydrique au contact de l'air humide, ne formait pas d'abord d'autre produit moins oxygéné avant de passer à l'état d'acide sulfurique, et qu'on ignorait d'ailleurs de quelle manière avait lieu la sulfatation des divers métaux exposés à l'action des vapeurs sulfureuses, on n'était point parvenu jusqu'ici à se procurer cet acide aussi pur et aussi concentré que celui que j'ai obtenu moi-même.

Trois questions à ce sujet se présentaient donc à résoudre.

1° Que devient le gaz acide sulfhydrique quand il se répand à l'état de gaz dans l'air humide ?

2° Que devient ce même gaz quand il est en dissolution dans l'Eau ?

3° Que se passe-t-il en soumettant à son action des métaux oxidables et des métaux non-oxidables ?

La première et la dernière de ces questions se renferment tout entières dans l'examen des vapeurs des Eaux de soufre. La seconde, au contraire, se rattache à l'action de l'air sur l'Eau elle-même.

I^{er} PROBLÈME.

Que devient l'acide sulfhydrique quand il se répand à l'état de gaz dans l'air humide ?

§ 1.

115. Les deux douches de la division des hommes (4) renferment, chacune sur leur côté gauche et à leur centre, un bain de vapeurs construit en forme de guérite (pl. 2) (1), dont l'ouverture est fermée par un rideau en toile B, fixé à sa partie supérieure au moyen de boucles en fer. Cette vapeur vient de l'Eau de soufre des canaux de vidange, où elle arrive par une ouverture pratiquée au sol.

C'est sur la vapeur de la douche N° 1 que j'ai fait toutes mes expériences, parce qu'elle est un peu plus abondante que celle de la douche N° 2.

116. Cette vapeur est si corrosive qu'elle attaque, ronge et détruit tous les corps soumis à son influence, de quelque nature qu'ils soient. Ainsi, les murs se dégradent, et les pierres calcaires se trouvent, au bout d'un certain temps, converties en sulfate de chaux à leur surface. Les bois se pourrissent, s'acidifient et se recouvrent d'une couche plus ou moins forte de sulfate de fer, formé aux dépens des clous qui se trouvent

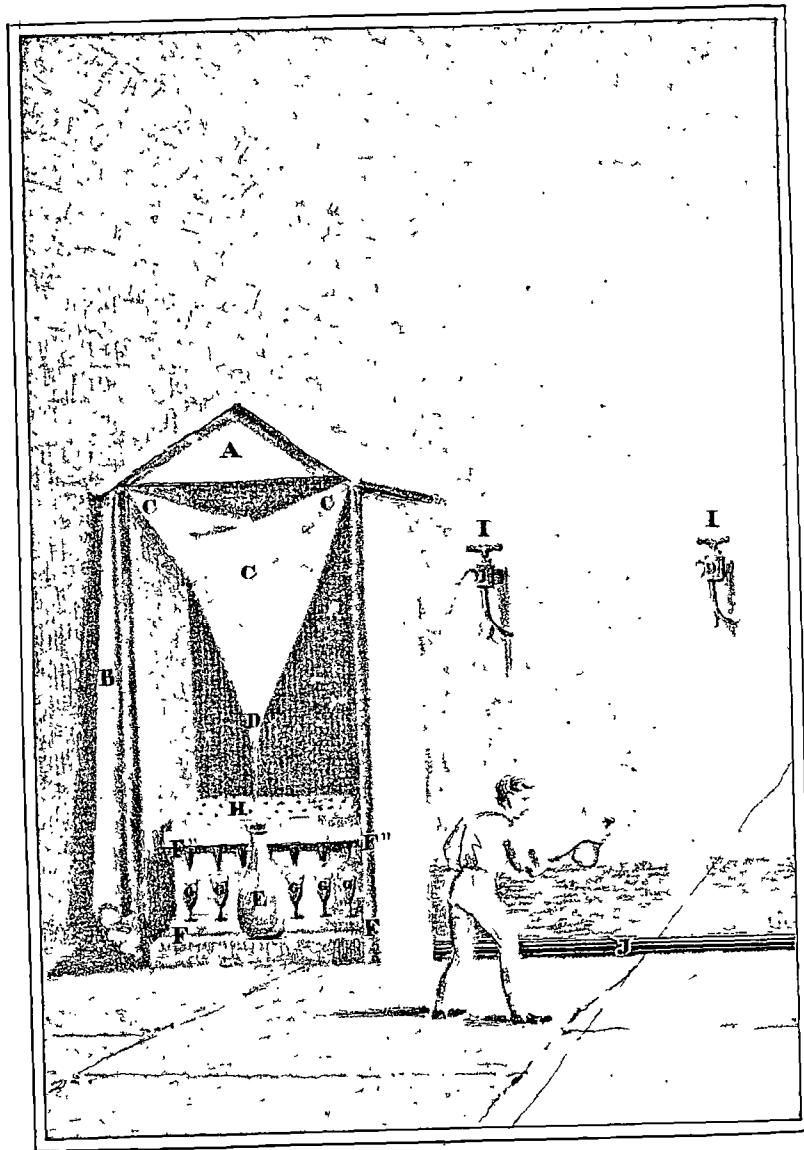
(1) La guérite est vue de face. H, planche trouée sur laquelle s'assied le malade pour recevoir la vapeur.

dans la charpente. Enfin, le fer et le cuivre sont eux-mêmes attaqués avec la plus grande force, et se convertissent en sulfures, puis en sulfates (145), dont on rencontre des couches fort épaisses, et avec les couleurs verte et bleue qui leur sont propres, sur les robinets de cuivre et les morceaux de fer qui se trouvent être en contact avec cette vapeur (1).

117. Les rideaux de toile qui servent à fermer l'entrée du bain de vapeur, sont détruits dans un assez court espace de temps. Ils sont acidifiés dès le premier jour de leur exposition, corrodés dans peu de temps, et au bout de quelques semaines ils s'en vont en lambeaux. Quand on les enlève, ils perdent généralement leur caractère d'acidité, et cela d'autant plus vite qu'on les laisse plus exposés au contact de l'air. J'en ai pourtant vu un morceau que M. le docteur Despine fils avait enlevé depuis deux ans, et qui était encore manifestement acide; il est vrai qu'il l'avait conservé dans un flacon en verre.

118. Quoi qu'il en soit, l'acide qui se produit en pareilles circonstances perd généralement à l'air toute

(1) De la teinture bleue de tournesol exposée à l'action de ces vapeurs, dans une capsule de porcelaine, s'est trouvée fortement rougie après douze heures. La même teinture resta trois jours sans rougir, exposée au même endroit, mais à une époque où l'Eau de soufre avait perdu une grande partie de son principe sulfureux par son mélange avec les eaux étrangères (51); le quatrième jour elle commença à changer, et le cinquième elle avait viré au rouge. L'Eau était alors à peu près revenue à son état naturel.



DOUCHE DES HOMMES N 1.

Appareil condensateur

son acidité au bout d'un certain temps; les expériences suivantes en sont la preuve.

J'ai fait rougir un morceau de velours noir en le mettant en contact direct avec un rideau de toile qui était très-acide, puis je l'ai exposé à l'air. Au bout de quatre à cinq jours, la couleur rouge avait sensiblement diminué; dix jours après elle avait entièrement disparu, et l'on ne pouvait plus distinguer la portion rougie de celle qui ne l'avait pas été.

119. Je me suis assuré que le contact de l'air suffisait pour opérer la désacidification des objets exposés à cette vapeur destructive. Pour cela, j'ai rougi, comme ci-dessus, un morceau de velours noir qui a été coupé en deux parties égales. L'une a été renfermée dans un flacon bouché, et l'autre soumise au contact de l'air. Au bout de quinze jours, celle-ci conservait encore de faibles traces d'acidité, mais elle était déjà presque noire; vingt-cinq jours après, elle était entièrement noire et n'était plus acide. Le velours soustrait au contact de l'air était aussi rouge une année après que le jour où il fut mis dans le flacon.

119 bis. La propriété que possède cet acide de se vaporiser au contact de l'air sur des tissus qui en sont imprégnés, avait paru jusqu'ici étonner plus d'un chimiste célèbre. Quelques-uns même avaient supposé que cet acide pouvait bien être un acide nouveau. Jaloux de décider cette question, j'ai fait pour cela les expériences suivantes :

a). J'ai ramené de l'acide sulfurique du commerce

à un degré et demi de l'aréomètre; cet acide ainsi étendu m'a servi à rougir un morceau de velours noir, qui a été ensuite exposé à l'air. Ce tissu y a éprouvé les mêmes altérations que celui de l'expérience (118); en un mot, sa couleur s'est insensiblement affaiblie et a fini par disparaître entièrement au bout de quinze à vingt jours, époque à laquelle il ne conservait plus aucune trace d'acidité.

b). Du papier bleu de tournesol rougi dans une de ses parties seulement, s'est comporté à l'air comme le velours, et a offert les mêmes résultats.

c). J'ai rougi deux morceaux de velours noir, l'un avec l'acide obtenu de la condensation et de la distillation des vapeurs sulfureuses (134), et l'autre avec l'acide sulfurique du commerce ramené au même degré de densité que celui-là, c'est-à-dire à 53 degrés. Ces deux morceaux de velours exposés à l'air n'ont rien perdu de l'intensité de leur couleur; après huit mois, ils n'avaient subi d'autre altération que celle d'être fortement brûlés par l'action des acides.

Je conclus de ce qui précède, 1° que les tissus acidifiés par le liquide acide provenant de la condensation des vapeurs d'Eau de soufre, ne se désacidifient au contact de l'air que lorsque cet acide est très-étendu, propriété qu'il partage d'ailleurs avec l'acide sulfurique du commerce ramené au même degré; 2° que lorsque cet acide est suffisamment concentré, les tissus qu'il rougit se trouvent corrodés comme par l'acide sulfurique ordinaire, et que la couleur rouge

produite par l'un et l'autre de ces acides, dans un certain état de concentration, est inaltérable à l'air.

120. Pour connaître la nature de cet acide, il était nécessaire d'en avoir une certaine quantité à l'état liquide. C'est à l'aide d'un appareil très-simple, dont l'heureuse idée m'a été fournie par M. Berthier, à son passage aux Eaux d'Aix (septembre 1836), que je suis parvenu à condenser environ douze livres de ces vapeurs dans l'hiver de 1836-37.

Cet appareil consiste en un morceau de toile triangulaire, une ficelle et un flacon de verre (*pl. 2*). Le linge C est fixé au sommet de la guérite par deux de ses angles C C au moyen d'une ficelle. A l'angle inférieur du linge est attachée une autre ficelle D, dont l'extrémité inférieure plonge dans le flacon E. Dans cette disposition, le linge s'imbibe et se sature de vapeurs au centre desquelles il se trouve exposé, l'excédant s'écoule le long de la ficelle et vient se réunir dans le flacon. Le liquide ainsi obtenu était acide dès le premier jour; le linge le fut un peu le lendemain de son exposition, mais le cinquième jour il l'était fortement.

121. Comme on le verra, je n'ai pu obtenir le linge et l'acide privés de fer, bien que j'aie eu la précaution d'isoler de l'appareil condensateur le rideau de la guérite. Le fer provient ici des boucles du rideau ou de la tringle qui les soutient. Par l'action des vapeurs, ce métal se transforme peu à peu en sulfate, qui, entraîné par l'air ambiant chargé d'humidité,

va, dans un état aériforme, se poser sur tous les corps environnans. Cela est si vrai que, partout où il y a du fer, on retrouve le sulfate de ce métal dans les lieux qui l'avoisinent, et en plus grande quantité que sur le métal même. C'est ainsi que les portes des douches, qui ne sont garnies de fer qu'à leurs extrémités et ne contiennent que quelques clous dans la traverse du centre, sont entièrement recouvertes d'une couche pulvérulente de sulfate de fer, parmi laquelle on trouve çà et là quelques portions de ce sel en petits cristaux d'un vert clair, ou en petites plaques amorphes de la même couleur. Peut-être le sel de fer ne se répand-il ici que par capillarité.

On voit également tomber de la voûte des douches, au-dessus de la porte, des gouttes d'un liquide vert foncé, d'une saveur acide très-astringente, qui n'a fourni à l'analyse que du sulfate de fer. Ce liquide provient des vapeurs qui se condensent sur les pierres de la voûte, et le fer vient de la fenêtre placée au-dessus de la porte. Enfin, les différens corps soumis à l'action de ces vapeurs subissent une altération d'autant plus grande qu'ils y sont plus exposés, et que l'air circule davantage.

Avant de nous occuper du liquide acide produit par la condensation des vapeurs sulfureuses, examinons la nature du linge qui a servi à cette condensation.

122. Ce linge qui avait été exposé au contact des vapeurs pendant quelques jours, est devenu très-acide. J'en ai lavé une partie avec de l'eau distillée tenant

en dissolution du carbonate de soude purifié, et l'eau de lavage filtrée a été évaporée à siccité. J'ai obtenu ainsi de petits cristaux amorphes de sulfate de soude dans lesquels il me fut impossible de reconnaître la moindre trace de *sulfite*. Le reste du linge, qui avait été mis immédiatement après dans un flacon de verre bouché en liège, y est resté quatre jours. Examiné alors, son acidité était la même; le papier bleu de tournesol était fortement rougi par son contact avec lui, et la portion rougie redevenait bleue par une exposition à l'air de quelques jours. Un morceau de ce linge acide, exposé aussi à l'air, avait perdu beaucoup de son acidité huit jours après, et au bout d'un mois, elle avait entièrement disparu.

123. Une dernière portion du linge acide fut lavée avec de l'eau distillée pure. L'eau de lavage filtrée était incolore, inodore, transparente et douée d'une acidité assez forte. Le chlorure de barium y formait un abondant précipité blanc insoluble dans un excès d'acide azotique. L'oxalate d'ammoniaque, la teinture de noix de galle et le sulfhydrate d'ammoniaque y accusaient des traces de chaux et de fer, après avoir été neutralisée par le carbonate de soude.

124. Une portion de cette eau de lavage fut exposée à l'air dans un verre à expérience. Quinze jours après, il s'était fait au fond du vase un dépôt d'un blanc sale. Au bout d'un mois, le volume du liquide avait beaucoup diminué, et un mois et demi après son exposition à l'air, il ne restait plus au fond du

verre qu'un léger magma solide, noirâtre, de nature organique, fortement empreint d'acide sulfurique libre; car il avait une saveur des plus caustiques et attaquait les dents d'une manière très-énergique.

124 bis. Comme la matière organique pouvait avoir été fournie par le linge et non par les vapeurs, ce qu'il importait de connaître, j'ai condensé une certaine quantité de celles-ci sur un carreau de vitre, et le liquide obtenu a été évaporé à siccité dans une capsule de porcelaine. Après l'opération, le fond du vase était fortement charbonné, ce qui prouve que c'est la vapeur elle-même, et non le linge, qui fournit la matière organique que l'on retrouve dans le liquide acide produit par sa condensation.

125. Ce linge contenait donc une certaine quantité d'acide sulfurique libre, et des traces de sulfate de chaux et de sulfate de fer. La chaux avait été fournie par le linge, qui en renferme presque toujours; le fer ne provenait que des corps environnans, puisque le linge en était privé, ainsi que je l'ai reconnu en le traitant par l'acide chlorhydrique.



§ 2.

LIQUIDE ACIDE

PRODUIT PAR LA CONDENSATION DES VAPEURS DES
EAUX DE SOUFRE (120).

126. Ce liquide, récemment recueilli, est incolore, transparent, d'une odeur de matière animale analogue à celle du soufre qui provient de la décomposition, au contact de l'air, du gaz sulfhydrique en dissolution dans l'Eau, et d'une saveur acide dont la force varie avec la saison pendant laquelle il a été formé. J'en ai obtenu en septembre et octobre 1836, d'une pesanteur spécifique de 1,02; et en février, mars et avril 1837, pesant seulement 1,0071.

Cette différence de densité provient de la perte d'une portion du principe sulfureux occasionnée par le mélange des eaux pluviales. Nécessairement, dans ce cas, les vapeurs doivent fournir un liquide moins acide, et la force de cet acide est en parfait rapport avec les quantités de sulfure d'argent obtenues à ces différentes époques (272).

127. Il rougit fortement le tournesol, dissout le carbonate de soude avec effervescence, en donnant lieu à du sulfate de soude sans *sulfite*, précipite abondamment en blanc par le chlorure de barium, et le précipité ne se redissout point dans un excès d'acide

azotique. L'oxalate d'ammoniaque y occasionne un léger trouble; l'azotate d'argent n'y produit aucun changement.

128. Le sulfhydrate d'ammoniaque, le chlore et la teinture de noix de galle ne changent pas sa couleur, même après douze heures; et les ferro-cyanures jaune et rouge de potassium n'y occasionnent d'autre phénomène que celui de passer un peu au vert, ce qui est dû à l'acidité du liquide (74).

129. J'en ai fait évaporer une portion à siccité dans un creuset de platine. Sur la fin de l'évaporation, il s'est dégagé d'épaisses vapeurs piquantes très-acides. Le résidu, qui était charbonné, a été traité par l'acide chlorhydrique, et la dissolution a été de nouveau évaporée à siccité pour chasser l'excès d'acide. Ce nouveau résidu repris enfin par l'eau distillée, a fourni une dissolution qui a pris une teinte grise par la teinture de noix de galle aidée d'une seule goutte de chlore, et dans laquelle le sulfhydrate d'ammoniaque a produit un léger précipité noir instantané.

129 bis. Ici se présente un phénomène que nous aurons occasion de retrouver dans plusieurs circonstances de ce genre: c'est que la matière organique que renferment les Eaux de soufre, s'y trouve dans un tel état de combinaison, qu'elle se rencontre dans tous les produits gazeux, liquides ou solides, provenant de l'action directe ou indirecte de ces Eaux. Cette substance végéto-animale empêche souvent de reconnaître le fer par les moyens ordinaires là où il

s'en trouve réellement; on est toujours obligé, en pareil cas, de calciner le corps où l'on soupçonne ce métal, afin de détruire la matière organique dont la présence induirait en erreur sur l'action des réactifs dont elle paralyse les effets.

130. Quatre à cinq onces de ce liquide ont été exposées à l'air dans un verre à expérience. Un mois après, son volume avait diminué de moitié, et en raison de cette concentration, son acidité avait beaucoup augmenté. Les parois internes du verre étaient tapissées de beaux cristaux blancs aciculaires de sulfate de chaux. Un mois et demi après son exposition à l'air, toute la partie aqueuse s'était évaporée; il ne restait plus au fond du verre qu'un léger dépôt de sulfate de chaux, et un gros environ d'un liquide épais, légèrement coloré, et d'une saveur acide des plus énergiques.

131. Si l'on conserve ce liquide dans un flacon bouché en verre, il se trouble insensiblement, et laisse déposer, au bout d'un certain temps, un léger enduit blanchâtre d'un assez petit volume. Ce dépôt recueilli sur un filtre et calciné dans un tube de verre à la flamme d'une lampe à alcool, a d'abord laissé dégager des vapeurs acides; peu après, la partie supérieure du tube s'est tapissée de petits cristaux jaunes brillants, qui se sont changés en un liquide jaune rouge qui a découlé ensuite le long des parois internes du verre. Neutralisée par l'ammoniaque, cette liqueur jaune rouge a pris une teinte grise par le chlore et la teinture

de noix de galle, et a précipité en noir par le sulfhydrate d'ammoniaque. Après cette expérience, le fond du tube était fortement charbonné.

D'après ce qui précède, ce dépôt paraît avoir été formé par une petite quantité de matière organique qui aurait entraîné avec elle une faible portion d'un sous-sel de fer.

132. Si l'on concentre ce liquide acide au contact de l'air, dans une capsule de porcelaine et à l'aide de la chaleur, il se dépose bientôt de nombreux flocons blancs, de nature organique et très-volumineux en apparence. Ces flocons, recueillis sur un filtre, sont noirs après leur dessiccation, qui les réduit à très-peu de chose. Calcinés dans un tube de verre, ils reproduisent les mêmes phénomènes que le dépôt cité (131). Après la calcination, le résidu fournit aussi des traces de fer, mais en quantité si faible que le sulfhydrate d'ammoniaque seul a pu en accuser la présence, et encore, le précipité formé par ce réactif n'a pu se rassembler qu'à l'aide de la chaleur. Le chlore et la teinture de noix de galle n'ont eu sur lui aucune action sensible.

Enfin, si au lieu de laisser ce liquide en repos dans un vase bouché, ou bien si, au lieu de le faire concentrer à l'air libre ou à l'aide de la chaleur, on le distille dans un appareil clos, on obtient les résultats suivans.

DISTILLATION DU LIQUIDE ACIDE (126).

133. Six kilogrammes du liquide acide, obtenus par la condensation des vapeurs des Eaux de soufre (120), ont été distillés par fractions dans une cornue de verre, munie d'une allonge dont l'extrémité recourbée venait se rendre dans un récipient. La cornue, placée sur un bain de sable, fut soumise graduellement à l'action de la chaleur, et le liquide arriva au terme de l'ébullition sans aucun phénomène apparent et sans se troubler. Chaque distillation fut poussée jusqu'à ce qu'il ne restât plus que deux onces environ de liquide dans la cornue. Les résidus réunis étaient légèrement colorés en jaune, d'une acidité très-forte, et renfermaient un dépôt blanc soyeux, formé de cristaux aciculaires de sulfate de chaux. Abandonné pendant quinze jours dans un flacon bouché, le mélange de ces divers résidus laissa déposer une petite quantité de per-oxide de fer, et perdit un peu de l'intensité de sa couleur.

134. Ce mélange fut chauffé par degrés dans une petite cornue de verre placée dans un fourneau à reverbère. Le col de la cornue se rendait dans un petit récipient, l'un et l'autre recouverts de linges mouillés pour faciliter la condensation des vapeurs.

La plus grande partie de la liqueur qui vint d'abord se condenser dans le récipient, était tout-à-fait insipide; bientôt les gouttelettes devinrent acides et je changeai le récipient.

A cette époque de la distillation, il se fit un boursoufflement considérable dans la cornue, et le liquide qu'elle renfermait était devenu noir. Cette réaction venait de la carbonisation de la matière organique produite par l'acidité du liquide qui se trouvait alors dans son plus grand état de concentration, ce qui avait donné naissance à une grande quantité d'acide carbonique formé aux dépens du carbone de cette matière végétale-animale et d'une portion de l'oxygène de l'acide. Peu à peu le calme revint dans l'appareil, et la distillation fut poussée jusqu'à parfaite siccité. L'opération terminée, le flacon récipient renfermait 35 à 36 grammes d'un liquide incolore, inodore, très-dense, d'une pesanteur spécifique de 1,52 (53°,64), et d'une acidité égale à celle de l'acide sulfurique du commerce.

135. Cet acide très-étendu d'eau a fourni, par l'azotate de baryte, un précipité blanc insoluble dans un grand excès d'acide azotique. J'en ai calciné quelques gouttes dans un petit tube de verre, avec du charbon; il s'est dégagé une odeur très-vive d'acide sulfureux. Cet acide est donc, sans aucun doute, de l'*acide sulfurique pur et libre, obtenu ainsi pour la première fois* d'après les procédés que je viens de décrire.

136. Dans une des distillations (133) du liquide acide provenant des vapeurs condensées, j'avais placé de la teinture bleue de tournesol dans le flacon récipient. Après l'opération, le produit de la distillation

n'avait en rien altéré la couleur de cette teinture, ce qui exclut la présence de tout *acide gazeux* dans ces vapeurs condensées.

137. Un léger résidu vert, entremêlé de blanc, se trouvait dans la cornue, dont le fond était tapissé d'une petite couche blanche contenant quelques morceaux amorphes. L'eau distillée en a dissout la majeure partie; ce qu'elle n'a pu dissoudre a été recueilli sur un filtre.

La dissolution était acide et très-astringente; mais ici l'acidité provenait d'un peu d'acide sulfurique qui était resté adhérent aux parois de la cornue, et qui avait été dissous par l'eau distillée. Neutralisée convenablement, elle a précipité en noir bleu par la teinture de noix de galle sans addition de chlore, et en blanc par l'oxalate d'ammoniaque.

Ce que l'eau distillée n'avait pu dissoudre, était du sulfate de chaux pur sans aucune saveur.

Le résidu de la distillation à sec du liquide acide produit par la condensation des vapeurs sulfureuses, était donc un mélange de sulfate de fer et de sulfate de chaux (125).

Il nous reste à examiner maintenant la nature du liquide qui a passé aux diverses distillations.

EAU PROVENANT DE LA DISTILLATION DU LIQUIDE
ACIDE (126, 155).

138. Cette eau est limpide, transparente, incolore, inodore et insipide. Elle est sans action sur la teinture de tournesol (136), le sirop de violettes et le papier de curcuma. Le chlorure de barium, l'oxalate d'ammoniaque, l'azotate d'argent, le chlore et la teinture de noix de galle, le sulfhydrate d'ammoniaque, l'ammoniaque, les ferro-cyanures jaune et rouge de potassium, l'acétate de plomb, la potasse et son carbonate, et enfin le phosphate de soude ammoniacal n'ont pu produire sur elle le moindre changement, ni en troubler la transparence.

139. Une livre de cette eau, évaporée à siccité dans une capsule de porcelaine, n'a laissé aucun résidu; seulement le fond de la capsule s'était un peu coloré en jaune.

Cette eau est donc chimiquement pure. Elle ne contient qu'une faible portion de matière organique, qui a été mécaniquement entraînée par la distillation, et que renfermait le liquide acide qui l'a produite (129, 129 bis). Il paraît que cette substance végétale animale existe dans l'Eau de soufre dans un tel état de combinaison, qu'on ne peut l'en séparer que par la calcination, qui la détruit entièrement; la distillation, comme on vient de le voir, étant insuffisante pour parvenir au même résultat.

140. En résumé, le liquide acide produit par la condensation des vapeurs d'Eau de soufre contient beaucoup d'eau, un peu de sulfates de fer et de chaux, dont la présence n'est qu'accidentelle, une petite quantité de matière organique, et enfin un peu d'acide sulfurique libre, qui fait, terme moyen, les $\frac{6}{1000}$ de son poids. Il ne renferme pas un atôme d'acide sulfureux.

D'après les expériences précédentes, il est hors de doute que l'acide sulfhydrique répandu à l'état de gaz dans l'air humide, se change en totalité en eau et en acide sulfurique, sans dépôt de soufre ni formation préalable d'acide sulfureux (122, 127 et 136). Nous verrons bientôt au contraire que lorsque ce gaz est en dissolution dans l'Eau, il se décompose au contact de l'air en déposant du soufre.

II^e PROBLÈME.

Que devient le gaz acide sulfhydrique quand il est en dissolution dans l'Eau?

§ 3.

141. Ces diverses réactions n'avaient pas été entrevues par les anciens analystes des Eaux d'Aix-en-Savoie, qui se sont mépris sur la nature d'une substance regardée de prime abord comme du soufre (165), tandis que le véritable soufre, qui y existait

réellement, paraît avoir complètement échappé à leurs recherches.

Je n'entends point parler ici du soufre que l'on trouve interposé dans les molécules des matières végétal-animales qui se forment dans les réservoirs de l'Eau de soufre (170); ce corps y existe en si petite quantité, qu'on peut à peine le découvrir à l'aide du microscope. Mais je veux parler de celui que j'ai reconnu sur le bassin en coquille d'écoulement (G, pl. 1) de la grande cuve de plomb, et sur les tuyaux de même métal (14) qui partent du même bassin. Le soufre s'y dépose sous la forme d'une couche blanche jaunâtre, de l'épaisseur d'une ligne environ, qu'on enlève facilement à l'aide d'un couteau ou d'un râcloir. J'en ai ramassé en trois fois une once environ, qui était presque pur, ne contenant qu'une très-petite quantité de matière organique, avec laquelle il se trouve uni; ce qui fait que lorsqu'il vient d'être recueilli, il a une odeur des plus désagréables, dont il perd complètement la cause ou le principe par un lavage à l'eau distillée (1).

(1) On avait déjà observé ce dépôt blanchâtre sur les tuyaux de plomb dont il s'agit, mais je crois que sa véritable nature n'avait été soupçonnée par personne. Le concierge des Bains, qui l'avait depuis long-temps remarqué, savait fort bien, quoique d'une manière empirique, qu'il ne se formait pas lorsque la couche d'Eau qui recouvre les tuyaux se trouvait trop forte. Lors de l'existence du bassin demi-circulaire central destiné à recevoir le trop-plein de la source de soufre, on trouvait presque toujours des flocons lamelleux de cette espèce déposés sur les bords de la gar-

142. Pour que ce soufre puisse se déposer ainsi, il faut 1° que les tuyaux de plomb soient sans cesse recouverts d'une couche d'Eau; 2° que cette couche d'Eau ne soit pas assez épaisse pour empêcher toute action de l'air sur ces tuyaux; comme encore il ne faudrait pas qu'elle fût trop faible; l'air y pénétrant alors en trop grande proportion, le soufre, au lieu de se déposer, s'acidifierait complètement. Pour arriver à ces résultats, la lame d'Eau, dans l'expérience que j'ai faite, avait environ trois lignes d'épaisseur.

143. D'après la connaissance de ces faits, je suis parvenu à me procurer du soufre à volonté, en exposant une planche, ou tout autre objet, sous un jet de l'Eau de soufre. En quelques heures, la planche se recouvre d'une couche mince de ce métalloïde, d'un blanc jaunâtre, lequel est toujours accompagné de l'odeur et de la matière organique dont j'ai parlé (141).

144. De tout ce qui précède, je conclus que *le soufre ne s'acidifie pas dans l'Eau, mais qu'il s'acidifie complètement quand il se répand dans l'air avec la vapeur d'Eau à l'état de gaz sulfhydrique, témoins l'acide sulfurique obtenu (134), et les sulfates de toute sorte*

gouille en pierre qui y versait le trop-plein; mais on ne les avait pas soumis à une analyse rigoureuse, et l'on s'était contenté d'en apprécier la nature par l'odorat seul, en les projetant sur des charbons ardents, après les avoir desséchés. (Voy. *Essai sur la topographie médicale d'Aix-en-Savoie et sur ses eaux minérales*, présenté à l'Ecole de médecine de Montpellier par Ch.-Humbert-Antoine Despine; 1802; p. 36).

(153) *auxquels ces vapeurs sulfureuses donnent lieu* (1).

D'où vient cette différence ? Est-elle due à ce qu'il y a excès d'air dans le second cas et non dans le premier ? On serait tenté de croire qu'il en est ainsi,

(1) Le docteur Socquet n'avait pas adopté cette opinion. Il réfute la sulfatation si évidente opérée par l'action des vapeurs sulfureuses sur les corps métalliques et autres soumis à leur contact ; car il dit, p. 26 : « On a reproché mal à propos aux constructeurs de ces Bains de n'avoir point paré aux inconvénients qui pouvaient résulter de la nature dissolvante des vapeurs sulfureuses, par le choix des matériaux employés ». Quelques lignes plus bas, il ajoute : « Le fait est que la surface des murs ne se recouvre point, comme on l'a dit, d'efflorescences séléniteuses. C'est du vrai carbonate calcaire très-effervescent, provenant du ramollissement de la surface des pierres et du ciment placé dans leurs joints extérieurs, occasionné par le séjour et l'action renouvelée des vapeurs aqueuses très-chaudes, etc., etc. ». Pour moi, je doute fort que des vapeurs aqueuses simplement chaudes puissent avoir une action aussi forte sur ces matériaux, si elles ne renfermaient pas un autre principe plus actif, plus destructif que celui de la chaleur seule, principe dont la nature nous est connue et les effets patens.

D'un autre côté, voici comment s'exprime le même chimiste (p. 29 et 30) en parlant du plomb qui sert aux divers usages de l'établissement : « Les canaux du même métal se revêtissent d'une mince pellicule blanche dans tous les endroits où l'eau pouvait les mouiller complètement. Cette espèce de couverture, à peine d'une demi-ligne d'épaisseur, n'est que du sulfate de plomb formé par la décomposition du sulfate de magnésie contenu dans les Eaux, lorsque la surface de ce métal est passée à l'état d'oxide, etc. ». Il est plus que probable que ce prétendu plomb sulfaté n'était autre chose que du soufre précipité, semblable à celui dont j'ai parlé (141). Sans chercher à m'étendre davantage sur l'opinion de M. Socquet à cet égard, je me contenterai de dire que, si ce dépôt blanc n'était pas du soufre pur, ou formant un agrégat avec la matière organique avec laquelle je l'ai toujours trouvé uni, il ne pouvait être au plus que du carbonate de plomb, hypothèse que la nature sulfureuse de ces Eaux ne permet guère d'admettre.

puisque, d'une part, le soufre de l'acide sulfhydrique tenu en dissolution dans l'Eau, exige, pour se déposer, une quantité d'air pour ainsi dire limitée, mais suffisante cependant pour opérer la décomposition de ce gaz, et que, s'il est en contact avec une trop grande proportion d'air, le soufre s'acidifie au lieu de se déposer. D'un autre côté, l'on sait que le gaz sulfhydrique s'acidifie complètement au contact de l'air humide, quel qu'en soit l'excès, et sans déposer du soufre.

Je pense donc que l'air, le seul agent de ces deux phénomènes, donne tour à tour naissance à l'un ou à l'autre, selon qu'il est ou non en excès. Ce qu'il y a de remarquable, dit M. Berthier, c'est que dans ce cas, c'est-à-dire dans la combustion par voie humide, le soufre ne produise que de l'acide sulfurique, tandis que par voie sèche, il ne donne que de l'acide sulfureux.

III^e PROBLÈME.

Action des vapeurs sulfureuses sur les métaux oxidables et les métaux non oxidables.

§ 4.

145. Je crois avoir suffisamment prouvé que l'acide sulfhydrique se transforme, au contact de l'air humide, en eau et en acide sulfurique ; tandis que, lorsqu'il est en dissolution dans l'Eau, il donne lieu à un dépôt de soufre. Il nous reste donc à connaître ce

que ce gaz produit au contact des divers métaux. Voici les expériences que j'ai faites pour trouver la solution de ce dernier problème, qui doit compléter ce que j'ai à dire sur l'étude des vapeurs sulfureuses.

Le 29 novembre 1837, à six heures du soir, j'ai exposé à l'action des vapeurs de la douche des hommes, N° 1, division centrale (115), un appareil en bois (pl. 2, F''F''FF) contenant sur une ligne F''F'' les sept métaux suivans, fixés perpendiculairement à leurs extrémités supérieures entre deux petites planchettes. Chacun de ces métaux avait été bien décapé après avoir été réduit en lame assez mince par le laminoir. Leur longueur variait de 0,^m 15 à 0,30, et leur largeur de 0,^m 015 à 0,020. GGGGG sont des verres destinés à recevoir l'eau qui découlerait de chaque lame placée verticalement au-dessus.

MÉTAUX.

NOMS.	POIDS.	PERTE.
Platine.	100, 00.	0,00
Or (1).		0,51
Argent.		2,44
Cuivre.		29,54
Zinc.		0,11
Plomb.		1,34
Fer.		5,66.

(1) L'or dont je me suis servi avait été purifié par l'acide azotique, pour le priver du cuivre qu'il renfermait. La perte qu'il éprouve au contact

1° EXAMEN DES MÉTAUX.

Le 30 novembre, à 4 heures du soir.

146. Le platine et l'or n'avaient pas changé.

L'argent était entièrement recouvert d'une couche noire de sulfure.

Le cuivre était également noir, mais il offrait de plus un coup d'œil bleuâtre.

Le zinc contenait à sa surface une légère couche blanche pulvérulente.

Le plomb était presque noir, offrant çà et là des traces d'une poudre blanche.

Enfin, le fer était presque tout recouvert d'une teinte noire mêlée de quelques taches de rouille, peu nombreuses.

2° EXAMEN DES LIQUIDES.

Chaque verre contenait une petite quantité de liquide qui avait découlé de chaque lame où s'était opérée la condensation. Les liquides provenant du fer, de l'argent, de l'or et du platine étaient acides; les autres étaient parfaitement neutres. Celui du fer contenait un peu d'oxide rouge; filtré, il avait une légère saveur acerbe, et précipitait en gris noir par la teinture de noix de galle. Celui du cuivre, de même que tous les autres, n'offrait aucune trace de sulfate.

de ces vapeurs est beaucoup plus forte, si l'on emploie de l'or non purifié, ou qui contient du cuivre.

Le 1^{er} décembre, à 4 heures du soir.

147. L'acidité des liquides était la même, leur volume seulement s'était accru de moitié. Celui du plomb tenait en suspension du sulfure noir de ce métal, et celui du zinc, une poudre blanche qui était aussi un sulfure. L'une et l'autre de ces poudres, séchées et traitées par l'acide chlorhydrique, ont laissé dégager beaucoup de gaz sulfhydrique.

Les métaux étaient un peu plus attaqués que la veille, à l'exception de l'or et du platine, qui étaient toujours intacts. Le fer était presque tout couvert de rouille, à travers laquelle on apercevait encore le sulfure noir.

Le 2 décembre, à 5 heures du soir.

148. Le platine et l'or n'étaient point attaqués. Le cuivre était tapissé de petites gouttelettes bleuâtres irisées, entraînant dans leur chute une poudre brune que nous examinerons plus bas (149). Le zinc ne contenait, comme auparavant, qu'une légère couche de sulfure. Le plomb était toujours noir, mais on apercevait des traces d'une poudre blanche nouvellement formée (150).

L'acidité des liquides était la même; leur volume s'augmentait chaque jour. Celui du fer continuait à noircir par la noix de galle. Celui du cuivre, après avoir été filtré, ne put encore fournir à l'analyse un atôme de sulfate neutre.

Le 3 décembre, à 5 heures du soir.

149. Tout était à peu près dans le même état. Le cuivre contenait une plus grande quantité de gouttelettes bleuâtres. Le fer était toujours couvert de rouille, offrant çà et là quelques petites taches vertes de sulfate.

L'eau du cuivre ne contenait point de sulfate soluble. La poudre qu'elle tenait en suspension (148), était d'un vert noirâtre parsemé de petits points brillants, après avoir été recueillie sur un filtre et séchée. Traitée par l'acide chlorhydrique bouillant dans un petit tube de verre, elle a formé une dissolution verte, qui, sursaturée d'ammoniaque, a produit de l'eau *céleste* d'un beau bleu, et dans laquelle le chlorure de barium a fait naître un abondant précipité blanc insoluble dans l'acide azotique.

Cette poudre brune n'était autre chose qu'un sous-sulfate de cuivre insoluble (151).

Le 21 décembre, à 5 heures du soir.

150. Le platine n'avait encore subi aucune altération.

L'or, cette fois, était très-visiblement attaqué, et sa surface offrait plusieurs petites taches d'un rouge brun. Ces petites pellicules ayant été détachées et dissoutes dans l'eau régale, l'azotate de baryte déterminée, dans la dissolution, un précipité blanc insoluble dans les acides.

Le fer était le même , c'est-à-dire tout couvert de rouille , avec des taches vertes de sulfate. La partie oxydée se détachait en écailles.

Le plomb , toujours noir , offrait à sa surface une plus grande quantité de la poudre blanche observée pour la première fois le 2 décembre.

Le zinc était le même , c'est-à-dire recouvert d'une couche blanche de sulfure.

Le cuivre contenait une couche pulvérulente d'un bleu foncé , très-épaisse et d'une *saveur astringente*.

L'argent était fortement empreint de sulfure noir.

L'eau des sept verres était très-acide. Celle du fer précipitait en beau noir bleu , par la teinture de noix de galle. Celle du zinc précipitait en blanc par un sel de baryte , et le carbonate de potasse et le phosphate de soude y occasionnaient un léger précipité blanc floconneux.

L'eau du cuivre contenait beaucoup de sous-sulfate , que j'ai séparé par la filtration. L'eau filtrée était bleuâtre , astringente , précipitait abondamment en brun marron par le ferro-cyanure jaune de potassium , et l'ammoniaque y formait de l'eau céleste d'un beau bleu. Il y avait donc du sulfate de cuivre neutre de formé , ce qui n'avait pu avoir lieu , ainsi que je m'en suis assuré , après seize jours d'exposition du métal au contact des vapeurs.

Enfin , l'eau qui avait découlé de la lame de plomb , contenait une petite quantité de poudre blanche , qui a été recueillie sur un filtre et séchée. En la traitant

par un excès d'acide chlorhydrique et filtrant la liqueur acide , l'azotate de baryte y a déterminé un précipité blanc d'un aspect nacré.

151. Il résulte des expériences précédentes , que les sept métaux exposés à l'action des vapeurs sulfureuses s'emparent du soufre de l'acide sulfhydrique , et se transforment tous en sulfures dès le premier jour de leur exposition , excepté l'or , pour qui ce phénomène n'a lieu qu'au bout de quelque temps , et que l'on avait cru jusqu'ici inattaquable par cet acide. Le platine seul ne subit aucune altération.

L'or et l'argent , en raison de leur peu d'oxidabilité , ne forment pas d'autre produit que des sulfures ; mais il n'en est pas de même du zinc , du cuivre , du fer et du plomb , dont les sulfures se convertissent en sulfates. Le cuivre seul , avant de passer à cet état de salification , se transforme d'abord en sous-sulfate. Pour concevoir la cause de la formation de ce sel basique , il suffit de savoir que le sulfure de cuivre qui se produit , contenant deux atômes de métal pour un atôme de soufre , il est tout simple qu'en se salifiant à l'air , il se transforme en sous-sulfate insoluble , tandis que les autres sulfures donnent des sels neutres. Mais , plus tard , ce sel prend une nouvelle dose d'acide et devient soluble à la faveur de l'acide qui se forme au milieu de l'air , et qui découle , au bout de quelque temps , de la surface de toutes les lames métalliques.

152. En résumé , les expériences que j'ai faites

sur la vapeur des Eaux de soufre , en y exposant différens métaux , nous prouvent qu'au milieu même d'un grand excès d'air humide , ces métaux s'emparent du soufre du gaz sulfhydrique , et empêchent la combustion de ce métalloïde par l'oxygène. Les sulfates de fer et de cuivre que l'on rencontre dans tout l'établissement proviennent donc de la transformation des sulfures en sulfates , et non pas de l'action immédiate de l'acide sulfurique , comme on l'avait pensé jusqu'à ce jour. Enfin , si dans l'air humide l'acide sulfhydrique se transforme tout entier en eau et en acide sulfurique (134) (1), au contact des métaux , il produit de l'eau et des sulfures. Dans l'eau non aérée , le gaz acide sulfhydrique reste intact en présence des métaux ; pour que la sulfuration ait lieu , il faut qu'un autre agent enlève l'hydrogène au soufre.

(1) J'avais envoyé à la Société de Pharmacie de Paris un échantillon d'acide sulfurique provenant des vapeurs condensées , en l'accompagnant d'un Mémoire sur la manière de l'obtenir. Ensuite du rapport qu'en a fait M. Guibourt , il a été voté des remerciemens à l'auteur , et décidé que son Mémoire manuscrit serait imprimé en entier dans le Journal de la Société (Voy. le N° de mai 1838).



CHAPITRE IV.

EFFLORESCENCES , SELS , MATIÈRES VÉGÉTO-ANIMALES , ETC.

§ 1.

SELS DE CUIVRE ET DE FER.

La théorie de la formation des sulfates métalliques se trouvant suffisamment expliquée et prouvée par les expériences précédentes (145 et suiv.) , il me restera peu de chose à dire pour rendre ce sujet aussi clair que possible et faire disparaître toute incertitude à cet égard.

1° Sels de cuivre.

153. Les coulisses en cuivre du réservoir d'Eau de soufre (EE , *pl.* 1) , et les robinets de même métal de la douche des hommes , division centrale (II , *pl.* 2) , exposés sans cesse aux vapeurs sulfureuses , sans jamais être atteints par l'Eau elle-même , se recou-

vrent, au bout d'un certain temps, d'une couche pulvérulente d'un bleu plus ou moins foncé, sur laquelle on rencontre quelquefois des croûtes revêtues de très-beaux cristaux aiguillés. Ces cristaux sont insipides et insolubles dans l'eau; la matière pulvérulente s'y dissout plus ou moins et offre une saveur acide très-astringente.

En traitant par l'eau distillée la poudre saline des coulisses du réservoir, et filtrant la dissolution, on obtient une liqueur verte, dans laquelle l'ammoniaque forme d'abord un précipité d'un bleu terne, qu'un excès d'alcali redissout en formant de l'eau céleste d'un beau bleu. Le chlorure de barium y produit un abondant précipité insoluble dans l'acide azotique; l'oxalate d'ammoniaque, un léger précipité blanc; et le ferro-cyanure jaune de potassium, un précipité marron. Cette dissolution, réduite à un petit volume par la concentration, laisse déposer des cristaux de sulfate de cuivre.

154. Toute cette poudre saline ne se dissout pas dans l'eau; la partie insoluble, qui est la plus considérable, est insipide et d'un bleu un peu plus foncé que celle qui est soluble. L'acide sulfurique concentré n'y produit aucune effervescence, ni dégagement sensible d'acide sulfureux. L'acide chlorhydrique concentré et froid la dissout en grande partie, en prenant une couleur verte jaunâtre, due à la formation du bi-oxido-chlorure de cuivre. Cette dissolution acide précipite en blanc par le chlorure de barium, et

fournit de l'eau céleste en la sursaturant d'ammoniaque (1).

155. Le résidu, insoluble dans l'acide chlorhydrique concentré et bouillant, ne s'est pas non plus dissous dans l'alcool et l'ammoniaque. Traité à chaud par l'acide azotique, dans un petit tube de verre, il s'en est dissous une portion avec dégagement de vapeurs rutilantes; la dissolution était verte et contenait de l'azotate de bi-oxide de cuivre.

156. Enfin, ce que l'acide azotique a laissé indissous était une très-petite quantité d'une poussière blanche, sur laquelle l'acide chloro-azotique (eau régale) n'a eu aucune action.

Cette matière, insoluble dans les acides, était probablement une substance terreuse, dont la présence dans ce sel cuivreux, de même que celle du sulfate de chaux, n'est qu'accidentelle, les coulisses sur lesquelles cette salification a lieu se trouvant à fleur de terre.

157. Le sel qui se forme sur les robinets en cuivre de la douche des hommes (II, pl. 2), est d'un bleu clair, au lieu d'offrir la couleur bleu foncé du précédent; sa saveur est piquante et très-astringente. Il

(1) Avant de traiter par l'acide chlorhydrique ce que l'eau n'a pu dissoudre, il faut laver ce résidu avec de l'eau distillée, jusqu'à ce que les eaux de lavage ne donnent plus de traces de sulfate de chaux. Sans cette précaution, l'acide sulfurique que renferme la solution chlorhydrique, pourrait être attribué au sel calcaire et non au sous-sulfate de cuivre, ce qui existe réellement.

se dissout presque entièrement dans l'eau , à l'exception d'une très-petite portion de sous-sulfate , et la dissolution ne renferme que du sulfate de cuivre.

On voit que , dans ce dernier cas , il ne se forme presque que du sulfate neutre de cuivre , tandis qu'au contraire on rencontre beaucoup de sous-sulfate et peu de sulfate soluble , sur les coulisses du réservoir. Cette différence provient de ce que la douche des hommes est sans cesse remplie de vapeurs , qui , par leur haute température , doivent singulièrement accélérer la transformation des sulfures en sous-sulfate d'abord , puis enfin en sulfate. Ici , le gaz acide sulfhydrique se trouve dans les conditions les plus favorables pour se transformer en acide sulfurique.

2° Sels de fer.

158. Les coulisses du réservoir des Eaux de soufre (15) sont garnies de clous de fer , sur lesquels on trouve une couche saline pulvérulente , acide , très-astringente , et renfermant parfois de petits cristaux verts de sulfate de fer. Cette substance se dissout entièrement dans l'eau , et la dissolution évaporée , fournit des cristaux de sulfate de fer pur.

159. Le sulfate de fer que l'on rencontre sur les portes des douches (121) , se dissout également dans l'eau , à laquelle il communique une couleur verte foncée. Il ne reste sur le filtre que la fibre du bois sur lequel ce sel a été recueilli. La dissolution évaporée

dans une capsule de porcelaine , laisse pour résidu des cristaux irréguliers de sulfate de fer , noircis par la présence d'une petite quantité de matière organique.

L'analyse de ces sels de fer et de cuivre vient confirmer les expériences 145 et suiv. , dont les résultats identiques offrent la preuve certaine de l'entière solution de ce problème , ainsi que des conclusions que j'ai données à ce sujet (151-152).

§ 2.

SULFATE DE CHAUX

FORMÉ DANS L'INTÉRIEUR DE LA GROTTÉ DES EAUX DE SOUFRE (16).

160. Le sulfate de chaux qui se forme dans l'intérieur de cette grotte (*pl. 1*) , par l'action incessante des vapeurs sulfureuses sur le calcaire dont elle est formée , est blanc dans sa plus grande partie , et coloré en gris noir dans quelques endroits seulement. Cette coloration est due à la présence d'une matière organique ; en effet , si l'on vient à calciner dans un tube de verre les portions de ce sel qui en sont imprégnées , il s'en dégage une odeur de corne brûlée.

Tout ce sulfate de chaux est sans saveur , à l'exception de quelques fragmens qui se trouvent dans le fond de l'intérieur de la grotte (*A, pl. 1*) , et qui sont légèrement acides , ce qui lui a fait donner , très-improprement , le nom de *sulfate acide de chaux*. C'est

aussi dans cette partie de la grotte que découlent de la voûte, et dans certains endroits seulement, des gouttelettes d'eau dont quelques-unes sont acides, mais toujours plus ou moins astringentes. Si les phénomènes de sulfatation sont plus décidés là que dans le reste de la grotte, c'est qu'en raison de la petitesse du lieu, les vapeurs y sont plus abondantes et la température toujours plus élevée de quelques degrés.

Comme il n'existe pas de sulfate de chaux acide, et que, d'ailleurs, la grande affinité que possède l'acide sulfurique pour les bases terreuses et autres, ne permet pas d'admettre cet acide libre dans les gouttelettes dont j'ai parlé, ce que l'on croyait jusqu'ici, il était nécessaire de rechercher à quoi était due la réaction acide de ce sulfate sur les couleurs végétales.

Sulfate de chaux, dit acide.

161. Ce sulfate est blanc, amorphe, piquant, faiblement acide et un peu acerbe. L'eau distillée en dissout une petite portion, et la dissolution filtrée présente les caractères suivans :

a). Elle est sans couleur, sans odeur, transparente, légèrement acide-astringente, et rougit la teinture bleue de tournesol.

b). Elle précipite abondamment en blanc par le chlorure de barium et l'oxalate d'ammoniaque ; en gris noir, par la teinture alcoolhydryque de noix de

galle, et en noir, par le sulfhydrate d'ammoniaque.

c). L'ammoniaque y produit un précipité qui offre deux couches bien distinctes. L'une, inférieure, d'un jaune rouge, formée d'hydrate de per-oxide de fer ; l'autre, supérieure, blanche, formée d'alumine : ces deux corps étant également précipités par l'ammoniaque. Si l'on vient à traiter ce précipité par une dissolution bouillante de potasse caustique, l'oxide de fer reste et l'alumine se trouve dans la lessive caustique, d'où on la sépare facilement par un léger excès d'ammoniaque.

d). L'azotate d'argent ne trouble pas cette dissolution.

e). Traitée par un excès d'oxalate d'ammoniaque, pour en séparer la chaux, avec addition préalable d'une dissolution de sel ammoniac, pour prévenir la précipitation de la magnésie, dans le cas où il y en aurait eu, et essayée ensuite par le phosphate de soude ammoniacal, ce réactif n'a pu y déterminer de précipité, même au bout de quarante-huit heures.

f). Ce que l'eau n'a pu dissoudre était du sulfate de chaux pur, sans aucune saveur.

162. Cette dissolution renferme donc des sulfates de fer et d'alumine, avec un peu de sulfate de chaux, dont l'eau dissout une petite partie. Ces sulfates proviennent uniquement de l'action des vapeurs sulfureuses sur le carbonate de chaux, l'argile et les pyrites en efflorescence de la roche où ils se forment.

163. Aujourd'hui, on ne base plus la neutralité

d'un sel d'après son action sur les couleurs végétales , mais sur une théorie mieux fondée , c'est-à-dire sur sa composition. Ainsi , dans le langage actuel de la science , on appelle sels neutres tous ceux dont l'oxigène de l'acide est à l'oxigène de la base dans la même proportion que celle qui existe dans les combinaisons les plus neutres qu'un acide puisse former avec les alcalis ou les terres alcalines. Le sulfate d'alumine sera donc un sel neutre , quoiqu'il rougisse la couleur bleue du tournesol , parce que l'oxigène de l'acide sulfurique y est , comme dans les sulfates de potasse ou de soude neutres , triple de celui de la base. Le carbonate neutre de magnésie verdit le sirop de violettes , et pourtant ce n'est pas un sous-sel. Cette conséquence découle d'un principe dont la découverte importante est due à M. Berzélius , savoir : dans la combinaison de deux corps binaires , dont l'élément électro-négatif est commun , l'oxigène de l'acide sera toujours en rapport constant avec l'oxigène de la base. Ainsi , par exemple , pour les sulfates , l'oxigène de l'acide est trois fois celui de la base ; pour les phosphates et les azotates , comme deux est à cinq , etc. , etc.

Cette petite digression m'a paru nécessaire pour mieux faire comprendre le résultat des expériences précédentes et les conséquences que l'on doit en tirer.

164. De tous ces faits , je conclus que la réaction acide de quelques portions du sulfate de chaux , qui se forme dans l'intérieur de la grotte des Eaux de soufre , est due , non pas à la présence de l'acide

sulfurique libre , mais à celle des sulfates neutres de fer et d'alumine , ces sels possédant essentiellement la propriété de rougir la teinture bleue de tournesol. C'est aussi à la présence de ces deux sulfates , ainsi que je l'ai reconnu , que certaines gouttes d'eau qui découlent des parois supérieures de la même partie de cette grotte (160) , doivent leur saveur acide. Ces gouttes d'eau provenant de la condensation des vapeurs , ou d'infiltrations à travers la roche , dissolvent les sulfates de fer et d'alumine qu'elles rencontrent , et jouissent ainsi de l'acidité qu'on leur a remarquée.

Trois raisons principales viennent confirmer mon opinion à ce sujet : 1° ces gouttes acides sont toujours légèrement *astringentes* ; 2° les morceaux de sulfate de chaux qui ne sont pas acides , n'ont fourni à l'analyse aucune trace de fer ni d'alumine ; 3° enfin , les gouttes d'eau qui découlent du même endroit sans être acides , sont condensées sur le sulfate calcaire pur , et ne tiennent en dissolution qu'une trace de ce sel.

§ 3.

EFFLORESCENCE SALINE

DE L'INTÉRIEUR DE LA GROTTE DES EAUX DE SOUFRE.

165. Dans le fond de l'ouverture de la grotte où sourdent les Eaux de soufre , on trouve , un peu au-dessus du niveau de l'Eau (F , pl. 1) , sur une étendue assez grande d'une demi-ligne à deux pouces

d'épaisseur, de petites masses poreuses, formées d'aiguilles blanches juxta-posées, molles et flexibles comme de l'amiant, et parsemées à leur surface d'une substance jaunâtre que la couleur et le lieu de sa formation ont pu faire confondre avec le soufre, pour lequel quelques auteurs semblent l'avoir pris jusqu'à ce jour. En effet, le docteur Socquet s'exprime en ces termes (p. 32) : « On a recueilli à diverses « époques, près de l'orifice où jaillissent les Eaux de « soufre, de beaux groupes de soufre cristallisé, etc. ». On retrouve une phrase de ce genre dans le Dictionnaire universel de matière médicale et de thérapeutique générale, par T. V. *Mérat* et A. T. *de Lens*, t. 1, art. *Aix-en-Savoie*, où il est dit : « La source de « soufre jaillit immédiatement du rocher; elle est « ainsi nommée parce qu'on a quelquefois recueilli « près de son origine de beaux groupes de soufre « cristallisé, etc. ». Ceux qui ont ainsi prononcé sur la nature de ce corps, ne l'ont sans doute pas soumis à un examen rigoureux, trompés par sa couleur, qui est en effet celle du métalloïde dont on lui donne le nom. L'analyse que j'en ai faite m'a prouvé qu'il ne renfermait pas un atôme de soufre.

166. Si on le laisse exposé à l'air pendant quelque temps, il devient d'un jaune d'ocre pâle à sa surface, et finit par devenir couleur de rouille, tandis qu'il reste blanc à l'intérieur. Si au contraire on le tient à l'abri du contact de l'air, il conserve toute sa couleur jaune.

Chauffé dans un creuset de platine, il fond d'abord dans son eau de cristallisation, se boursouffle et se dessèche complètement. Dans cet état, son volume se trouve presque triplé, et il offre la forme d'une petite masse spongieuse d'un blanc grisâtre, semblable à de l'alun calciné. Si l'on pousse alors la chaleur jusqu'au blanc, il se change en une masse terreuse d'un jaune rouge, en laissant dégager de l'acide sulfureux et de l'acide sulfurique.

167. Il a une saveur acide très-astringente et se dissout complètement dans l'eau. La dissolution est un peu louche quand il a été altéré à sa surface, et présente les caractères suivans :

a). Elle est sans couleur, sans odeur, limpide, d'une saveur acide astringente, et rougit la couleur bleue du tournesol. Le chlorure de barium y fait naître un abondant précipité blanc insoluble dans un grand excès d'acide azotique.

b). La teinture de noix de galle y produit une couleur grise, que le contact de l'air ne tarde pas à faire passer au bleu.

c). L'ammoniaque y forme un précipité blanc mêlé de jaune, composé de per-oxide de fer et d'alumine, dont on sépare complètement celle-ci par une dissolution de potasse caustique à l'aide de la chaleur.

d). Le phosphate de soude ammoniacal y détermine un léger précipité blanc.

e). L'azotate d'argent et l'oxalate d'ammoniaque ne troublent pas sa transparence.

Ces essais qualitatifs nous font connaître que ce sel est composé d'acide sulfurique, d'alumine, de protoxide de fer, de magnésie et d'une certaine quantité d'eau de cristallisation.

168. En suivant, pour le dosage de ces quatre corps, les procédés qui seront décrits dans l'analyse quantitative (chap. V, 192 et suiv.), on trouve pour chacun d'eux les proportions suivantes :

Acide sulfurique.	0,357
Alumine	0,100
Protoxide de fer.	0,040
Magnésie	0,040
Eau de cristallisation	0,463
	1,000

Connaissant la composition des sulfates neutres d'alumine, de fer et de magnésie, la quantité d'acide sulfurique trouvée par expérience est juste celle nécessaire pour saturer les bases avec lesquelles cet acide se trouve uni. D'après cela, nous aurons :

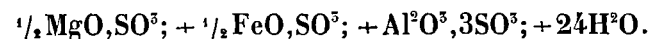
Sulfate d'alumine neutre.	0,333
Sulfate de magnésie	0,117
Sulfate de protoxide de fer	0,085
Eau de cristallisation	0,465
	1,000

Selon M. Berthier, à qui j'en remis un échantillon (l'analyse qu'il en a faite se trouve insérée dans les Annales des mines, t. 11, p. 477 ; 35^e livraison ,

1837), ce sel triple est analogue à l'alun de plume, sans en avoir la composition (Ann. des min., t. v, p. 259). Ce grand analyste a trouvé en outre que ces sels combinés renferment chacun la même quantité d'eau de cristallisation qu'à l'état libre ; car on trouve que, dans cette supposition, cette quantité serait 0,435.

Ce composé salin, dont la réaction est acide, quoique formé de sels parfaitement neutres, est un véritable alun, dans lequel le sulfate de potasse est remplacé par du sulfate de magnésie et du sulfate de fer, qui étant isomériques, peuvent tous deux servir à jouer le rôle de sulfate de potasse. Il est composé de :

Sulfate d'alumine.	1 atôme.
Sulfate de magnésie } . . .	1 atôme.
Sulfate de fer. . . }	
Eau.	24 atômes.



169. La roche calcaire qui forme le massif de la grotte des Eaux de soufre, et sur laquelle on trouve ce dépôt salin et acide, est elle-même formée de :

Carbonate de chaux.	0,46
Carbonate de magnésie	0,03
Argile ou silicate d'alumine	0,08
Pyrites de fer.	0,43
	1,00

D'après cette composition, l'on voit que ce sulfate triple provient en partie de la réaction des pyrites en efflorescence sur la roche calcaire qui sert de gangues à celles-ci. Mais comme j'ai prouvé que le gaz acide sulfhydrique, qui se dégage de l'Eau à l'état de vapeurs, se transforme tout entier en acide sulfurique (134, 135), il est très-probable que cet acide contribue beaucoup à sa production.

§ 4.

DES GLAIRES MINÉRALES EN GÉNÉRAL.

Ce n'est que depuis le commencement du dix-neuvième siècle que la science de l'analyse des Eaux minérales a fait quelques progrès, et c'est depuis quelques années seulement qu'elle s'est enrichie de méthodes dont elle a pu faire usage, dans ses recherches, avec tout le succès dont elle était susceptible. Il s'ensuit que la nature des matières végéto-animales, qui se rencontrent dans presque toutes les eaux sulfureuses, n'a été bien examinée que depuis cette époque, et c'est aujourd'hui seulement que l'on commence à avoir quelques notions un peu exactes sur leur véritable composition.

La nature des Eaux que ces substances gélatineuses accompagnent, le soufre déposé que l'on rencontre dans plusieurs des sources auxquelles elles appartiennent, et celui qu'elles retiennent interposé entre leurs

mollécules, au point de les faire brûler quelquefois avec un petit bouquet de flamme bleue et dégagement d'acide sulfureux, tout cela les avait fait regarder pendant long-temps comme étant de nature sulfureuse. Le docteur Bordeu les comparait au blanc d'œuf, à cause de leur aspect, et les regardait tantôt comme des matières grasses, tantôt comme étant de la nature du soufre, brûlant comme ce combustible, après leur dessication (1). Bayen, dans ses belles recherches sur les Eaux de Bagnères de Luchon (2), fut le premier qui, en les distillant, s'assura qu'elles donnaient naissance à des produits volatils empyreumatiques, et laissaient un résidu charbonneux, ce qui démontra leur analogie de nature avec les produits organiques.

C'est à Vauquelin que la science est redevable des premières données un peu importantes sur l'histoire de ces sortes de corps. Ce grand chimiste, dans son analyse des Eaux de Plombières, reconnut que ce n'était point une matière bitumineuse, comme on le pensait généralement. Il déclara, le premier, que c'était une *substance animale* très-analogue à l'albumine et à la gélatine animales, donnant à la distillation les mêmes produits que ces dernières, et par conséquent de nature azotée (3). J'ajouterai que celles-ci,

(1) Lettres contenant des essais sur l'histoire des eaux minérales du Léarn, etc. Amst. 1746, p. 42 et 167.

(2) Opuscules chimiques de Bayen; t. 1, p. 40 et 49, 176 s.

(3) Ann. de chimie, t. xxxix, p. 175.

dans leur décomposition par le feu , fournissent plus de produits ammoniacaux que les autres , désignées depuis sous le nom de *matières végéto-animales*.

Anglada , dans son grand travail sur les Eaux sulfureuses des Pyrénées , a trouvé qu'elles fournissaient toutes , froides ou thermales , une plus ou moins grande quantité de ces matières organiques , qu'il a généralisées sous le nom de *glaires* ; mais il n'en a pas rencontré dans les Eaux fortement thermales et non sulfureuses , quoique très-voisines de celles-ci. M. Longchamp pense , au contraire , que toutes les Eaux thermales en contiennent , quelle que soit leur nature , et je partage son avis.

Quelques auteurs ont appelé cette matière végéto-animale *Barégine*, *Plombiérine*, etc. , du nom des lieux où ils l'ont rencontrée. Cette dénomination entraînait avec elle l'inconvénient de laisser envisager cette substance comme particulière à telle ou telle source sulfureuse ; Anglada , qui la regardait , au contraire , comme une production commune à toutes les Eaux de ce genre , ou du moins aux eaux sulfureuses d'un certain ordre , proposa , avec raison , de la désigner spécialement sous le nom de *Glairine* , dans le but , dit-il , de représenter ainsi le caractère le plus saillant de ce singulier produit , celui d'offrir un aspect glaireux.

Ce chimiste , ayant rencontré du sous-carbonate de soude dans toutes les eaux sulfureuses qu'il a eu occasion d'examiner , attribuait à la présence de cet

alcali , et non à celle de la glairine , l'onctuosité dont ces Eaux sont généralement douées. (Voy. ses Mémoires , t. 1 , p. 147 et suiv.) Mais tout en annonçant que cette propriété n'était pas un attribut particulier de la glairine , il ajoute (p. 153) : « C'est un point
« de son histoire qu'on ne pourra nettement élucider
« qu'autant qu'on aura à éprouver une Eau tenant de
« la glairine , mais privée de sous-carbonate alcalin
« et de toute autre substance partageant le droit de
« réaliser , sur la peau , une impression de ce genre ,
« ce que je n'ai pas eu , jusqu'ici , occasion d'observer. »

Comme les Eaux de la source de soufre ne contiennent point de sous-carbonate de soude , et qu'elles entraînent de la glairine en dissolution et en flocons , je crois pouvoir en conclure que c'est la présence de cette matière organique seule qui les rend onctueuses et douces au toucher , puisqu'elles ne renferment aucune autre substance à qui l'on puisse attribuer une semblable propriété.

Enfin , d'après de nouvelles observations , toutes ces matières contenues dans les eaux minérales et regardées comme organiques , seraient de véritables êtres organisés et non des espèces chimiques. S'il en était ainsi , leur étude analytique n'intéresserait peut-être pas autant le chimiste , qui cherche à faire connaître la nature de ces Eaux et les moyens de les imiter plus exactement.

Je renvoie aux précieux et intéressans Mémoires

d'Anglada (Paris, 1837-1838), ceux qui voudraient avoir des idées plus précises sur la nature de ces glaires minérales, sur leur histoire naturelle et leur examen chimique. Ils trouveront dans ce savant ouvrage tout ce qui concerne l'étude de ces sortes de corps en général.

Je vais maintenant faire l'histoire de la matière végéto-animale que produisent les Eaux de la source de soufre. Je l'appellerai *glairine*, comme ayant une grande analogie avec celle d'Anglada, dont elle diffère cependant sous quelques points particuliers.

C'est en faisant l'étude de ce corps, que j'ai eu occasion d'en observer une singulière variété, que je désignerai sous le nom de *Glairidine*, pour la distinguer de la glairine, avec laquelle elle offre beaucoup de différence. Enfin, c'est en me livrant aux mêmes expériences, que j'ai fait la découverte d'un nouveau produit, que je nommerai *Zoïodine*, de deux mots grecs, dont l'un rappelle sa constitution azotée, et l'autre sa couleur violette.

GLAIRINE

OU

MATIÈRE VÉGÉTO-ANIMALE DES EAUX DE SOUFRE.

170. D'après M. Duby, qui en a fait l'examen microscopique, la glairine est une singulière substance, fragmens d'une plante extrêmement ténue, à tissu extraordinairement fin et serré, onduleux, se

repliant sur lui-même, insoluble à l'eau et ayant l'apparence d'un détritrus animal (1).

La glairine est produite par l'action immédiate de l'air sur l'Eau de soufre qui arrive dans les douches, sur le pavé desquelles elle se dépose (2). Il est difficile de s'en procurer pendant la saison des bains, parce que l'eau est sans cesse renouvelée. Le degré qui paraît être le terme moyen au-dessous duquel cette génération spontanée végéto-animale a lieu, est le + 5. Le cabinet n° 1 de la troisième division est toujours celui où cette substance se développe plus abondamment. Toutefois, elle disparaît sitôt que la source se trouve altérée par les eaux pluviales, et, dans ce cas, il s'en forme une autre que j'ai observée pour la première fois, et que j'ai déjà proposé d'appeler glairidine (190).

171. La glairine, telle qu'elle se dépose après sa formation, est blanche et translucide à sa partie supérieure, et d'un gris noir dans les portions qui sont en contact avec les parois du bassin. On peut l'obtenir toute blanche en recueillant celle qui reste suspendue

(1) Je dois à M. Duby, botaniste à Genève, la connaissance de l'examen microscopique des diverses matières organiques que j'aurai occasion de signaler dans le cours de cet ouvrage. Je suis heureux de faire connaître l'empressement et le zèle de ce savant à répondre à plusieurs questions que je lui avais adressées à ce sujet, et plus encore de saisir cette occasion pour lui en témoigner toute ma reconnaissance.

(2) Voy. la pl. 2. La couche de glairine déposée sur le pavé est désignée par J.

dans l'Eau, avant qu'aucun corps étranger ait pu la toucher; on la ferme ensuite dans un flacon bouché en verre, rempli d'eau.

Sa saveur, fade et douceâtre, est analogue à celle des gommés végétales solubles.

Elle est presque inodore dans l'eau; mais hors de ce liquide, elle acquiert insensiblement une odeur des plus repoussantes, semblable à celle des matières animales en putréfaction. Toutefois, cette odeur diminue si l'on a soin de la soustraire au contact de l'air. Elle devient ensuite d'un gris plus ou moins foncé, et ce sont toujours les portions en contact avec les parois des vases où elle a été mise, qui se colorent le plus.

C'est sans doute ce qu'Anglada a voulu désigner par *glairine brune*; car il ajoute que cette couleur ne lui paraît appartenir à la glairine que lorsqu'elle a subi un commencement d'altération au contact de l'air. Ce qui me confirme dans mon opinion, c'est que, d'après ce chimiste, la source sulfureuse de Molitg produit sur les rochers où elle se répand, dans sa chute, une concrétion comme membraneuse, formée de plusieurs couches successives, parmi lesquelles la couche extérieure seulement se trouve d'un beau blanc; les suivantes brunissaient de plus en plus. Ce phénomène est commun à toutes les sources où abonde la glairine blanche.

La glairine retient une grande quantité d'eau, qu'elle n'abandonne pas par une longue exposition à

l'air. On ne l'en prive entièrement qu'en l'exposant dans une étuve chauffée à 40 degrés environ. Ainsi desséchée, elle est tout-à-fait inodore, d'un aspect corné, et se trouve réduite à un dixième de son poids. Mise de nouveau en contact avec l'eau, elle redevient mucilagineuse, reprend à peu près son volume primitif, mais elle reste inodore.

Desséchée et projetée sur des charbons ardents, elle laisse dégager une odeur de corne brûlée sans trace sensible d'acide sulfureux, et les gaz qu'elle fournit dans cette occasion bleussent un papier rouge de tournesol humecté. L'absence, ici, d'acide sulfureux, semble indiquer que ce corps ne contient point de soufre; nous verrons bientôt qu'il en renferme une quantité si minime qu'on ne parvient à l'isoler qu'au moyen de l'éther (178).

172. L'eau, l'alcool, l'essence de térébenthine, les acides azotique, chlorhydrique, sulfurique, phosphorique, oxalique, acétique, etc.; la dissolution de chlore, les alcalis étendus, tous ces corps en dissolvent une petite quantité à froid et un peu plus à chaud, mais avec des modifications particulières à quelques-uns d'entre eux.

a). Les acides azotique, chlorhydrique concentrés et le chlore liquide, détruisent sur-le-champ la couleur grise qu'elle acquiert hors de l'eau, et lui rendent sa blancheur naturelle. Séparée ensuite de ces acides, elle ne devient plus grise à l'air. Les autres acides ne la décolorent pas. Les alcalis la précipitent de ses

dissolutions acides en flocons blancs doués d'un reflet bleuâtre.

b). La dissolution azotique, filtrée et évaporée à siccité dans une petite capsule de porcelaine, laisse un résidu jaunâtre piquant, un peu acide, difficilement décomposable par une forte chaleur, et insoluble dans l'eau et l'alcool. Du reste, la glairine ne décompose l'acide azotique qu'à l'aide de la chaleur.

c). L'acide chlorhydrique, en décolorant la glairine noircie par le contact de l'air, prend lui-même une couleur jaune, due à la formation d'un per-sel de fer. Ce fait démontre que cette matière organique entraîne, dans sa formation, du per-oxide de fer à l'état de combinaison. Cet oxide provient sans doute du carbonate de protoxide tenu en dissolution dans l'Eau, qui se dépose à mesure que le fer passe à un plus haut degré d'oxigénation, en abandonnant son acide carbonique.

d). La dissolution de chlore, évaporée à siccité, laisse un résidu coloré d'un volume double de celui que fournit l'eau distillée.

173. L'acide sulfurique concentré, au lieu de la décolorer comme les acides précédents, lui fait prendre une couleur lie de vin, qui blanchit un peu quand on vient à étendre d'eau l'acide.

174. Les alcalis caustiques n'exercent sur elle aucune action à froid; mais, à l'aide de la chaleur, elle acquiert une couleur verte, que les acides font sur-le-champ disparaître.

175. Le brôme la décolore aussi, mais il commence par lui communiquer sa couleur rouge, et la décoloration de la glairine n'est complète que lorsque tout le métalloïde est volatilisé. Si elle conserve encore un léger reflet jaunâtre, dû à un reste de brôme, un lavage à l'eau distillée suffit pour la rendre d'une blancheur parfaite.

176. L'iode la colore en rouge briqueté, et cette couleur ne disparaît ni par une longue exposition à l'air, ni par de nombreux lavages.

177. L'alcool et l'essence de térébenthine en dissolvent une petite quantité, en prenant une légère teinte jaune. L'alcool acquiert une saveur douceâtre et sa consistance augmente sensiblement. Si l'on évapore ces deux liquides à siccité, dans une capsule de porcelaine, le fond se charbonne en poussant un peu l'action de la chaleur.

178. La glairine est tout-à-fait insoluble dans l'éther. Si l'on mélange ces deux corps dans un flacon bouché, qu'on a soin de bien agiter de temps à autre, pendant deux ou trois jours, et qu'on filtre la liqueur, on obtient, par l'évaporation de l'éther, du soufre parfaitement pur, sous la forme de petits grains arrondis, jaunes et brillants, de la grosseur d'une tête d'épingle, et qui, projetés sur des charbons ardents, brûlent avec une belle flamme bleue, avec dégagement d'acide sulfureux.

179. Quand on sort la glairine de l'Eau où elle s'est formée et qu'on la met égoutter sur un filtre, la

première eau qui passe à travers le papier est un peu louche, et laisse déposer, au bout de trois à quatre jours, des paillettes d'un beau violet, fortement irisées. Ce nouveau corps, que j'appelle *Zoïdine*, sera examiné à la fin de ce chapitre (191).

181. L'eau séparée de la zoïdine par le filtrage, conserve une forte odeur de matière animale, et offre, de plus, un coup d'œil bleuâtre, qui se retrouve dans tous les précipités formés par les divers réactifs à l'action desquels on la soumet. C'est ainsi que la teinture de noix de galle et le bi-chlorure de mercure la troublent fortement, et, dans les deux cas, il se dépose, au bout de quelques jours, des flocons blancs bleuâtres. Si on la fait concentrer dans une capsule de porcelaine, à l'aide d'une chaleur modérée, il se forme, sur la fin de l'évaporation, une écume d'un jaune orangé, qui noircit par l'action d'une forte chaleur, en laissant dégager une odeur bien prononcée de matière animale.

181. Soumise à l'action d'une chaleur graduée, dans un creuset de platine, la glairine perd difficilement l'eau qu'elle retient interposée, et commence même à se décomposer avant d'en être entièrement privée. Sur la fin de la calcination, elle répand une odeur de corne brûlée sans dégagement sensible d'acide sulfureux, et laisse, pour résidu, une masse charbonneuse. Elle n'entre pas en fusion, et son incinération est difficile.

182. Elle ne perd pas son odeur par de nombreux

lavages à l'eau froide, à qui pourtant elle en communique une très-prononcée, avec une saveur douceâtre, sans la colorer. Une ébullition prolongée la lui enlève en grande partie; la dissolution est très-odorante et le résidu fort peu. Cette liqueur filtrée est jaunâtre, d'une saveur animale douceâtre, n'est point mucilagineuse et ne se coagule pas par le refroidissement. La teinture de noix de galle la trouble fortement. Evaporée en consistance sirupeuse, dans une capsule de porcelaine, elle en jaunit fortement les parois. Le résidu est d'un jaune foncé, doué d'une odeur très-sensible et d'une légère amertume; du reste, les acides sulfurique, azotique, concentrés et étendus, ne l'attaquent pas sensiblement.

183. La glairine soumise à la distillation sèche, dans une cornue de verre placée dans un fourneau à réverbère, se boursouffle d'abord et bouillonne dans l'eau qu'elle retient interposée. Cette eau ne tarde pas à distiller goutte à goutte, incolore, avec une forte odeur de matière animale, et l'appareil se remplit de vapeurs. Bientôt une odeur de corne brûlée remplace celle de matière animale, et les gouttes passent alors jaunes dans le récipient. Enfin, lorsque la chaleur devient très-forte, l'intérieur de la cornue se charbonne, et son col se revêt d'un enduit noirâtre semblable à de la poix, dont quelques gouttes seulement tombent avec la liqueur jaune, dans laquelle elle se fige immédiatement. La distillation dure deux heures environ.

184. La liqueur jaune qui a passé à la distillation, possède une odeur de brûlé des plus caractérisées, une saveur analogue et une légère amertume. Elle rougit faiblement le tournesol, et se dissout en toutes proportions dans l'eau et l'alcool. L'éther ne la dissout pas, mais il en sépare une petite quantité de matière grasse, jaune, qu'il abandonne par évaporation. Cette matière grasse est insoluble dans l'eau et très-soluble dans l'alcool.

184 bis. Après la distillation, la cornue, privée du résidu charbonneux et lavée à l'eau distillée, a fourni une liqueur qui possédait une réaction alcaline très-faible mais bien marquée. Pendant la distillation, les gaz qui se dégageaient bleuisaient un papier de tournesol rougi.

185. Le résidu de la distillation sèche est un charbon noir, très-léger, friable, et fournissant 0,75 de cendres, composées de silice, de carbonate de chaux et de per-oxide de fer.

186. J'ai réduit en poudre une certaine quantité de glairine, après l'avoir desséchée, et l'ai essayée par le procédé indiqué (102), dans le but de m'assurer si elle ne renfermait pas quelque combinaison d'iode; le résultat de plusieurs expériences de ce genre m'a prouvé que cette matière organique ne contenait aucune trace d'iodure.

187. Toutes les substances organiques fixes non azotées fournissent, par leur décomposition à une haute température, beaucoup d'eau, de gaz carboni-

que et d'acide acétique, quand elles contiennent beaucoup d'oxygène; et beaucoup d'huile et de gaz carbure d'hydrogène, quand c'est au contraire l'hydrogène qui prédomine (1). D'après la théorie, l'eau et l'acide carbonique, qui sont très-oxygénés, se formeraient les premiers, puis ensuite le gaz oxide de carbone et l'acide acétique, qui le sont moins; enfin, en dernier lieu, il se formerait l'huile, qui ne l'est que très-peu, et le carbure d'hydrogène, qui ne l'est pas.

En effet, tant que la substance contient beaucoup d'oxygène, il est évident qu'il ne peut se former de matière huileuse, puisque ce gaz la convertit en eau et en acide carbonique. Mais il n'en est point ainsi, et le plus souvent il arrive que pendant l'expérience, toutes ces substances se dégagent à la fois, par la raison toute simple que la portion de matière qui est au centre de la cornue est moins chaude que celle qui touche les parois, et quand l'une achève de se décomposer, la décomposition de l'autre commence seulement.

Si la substance est azotée, outre les produits que je viens de citer, du carbonate d'ammoniaque, de l'acétate d'ammoniaque, du cyanhydrate d'ammoniaque et du gaz azote prennent aussi naissance. Le

(1) La production de ces corps est fondée sur ce qu'à une haute température les corps élémentaires tendent à former des combinaisons qui, à ce degré de chaleur, affectent la forme gazeuse. Et si des corps organiques volatils ne sont pas décomposés, c'est qu'ils remplissent cette condition sans subir aucun changement.

carbonate d'ammoniaque cristallise quelquefois en aiguilles dans le col de la cornue, lorsqu'il n'est pas en trop petite quantité.

188. Des expériences précédentes sur la glairine, soit matière végéto-animale des eaux de soufre, nous pouvons tirer les conséquences qui suivent : 1° elle contient très-peu d'azote ; 2° elle ne renferme point d'iode en combinaison ; 3° elle se dissout en petite quantité dans l'eau, l'alcool, l'essence de térébenthine, et un peu plus dans les acides concentrés, d'où les alcalis la précipitent en flocons blancs bleuâtres ; dans tous les cas, la chaleur augmente sensiblement la force dissolvante des liquides ; 4° elle est tout-à-fait insoluble dans l'éther, qui en isole complètement la petite quantité de soufre qu'elle retient interposé entre ses mollécules ; 5° elle se colore rapidement en gris plus ou moins noir, dès qu'on la sort de l'eau pour l'exposer à l'air ; mais il suffit de la mettre en contact avec les acides azotique, chlorhydrique, ou bien avec le brôme et le chlore liquide, pour lui rendre sa blancheur naturelle : l'acide sulfurique, loin de la décolorer, lui fait prendre une couleur lie de vin ; 6° les alcalis concentrés la verdissent à l'aide de la chaleur, et les acides font disparaître cette couleur ; 7° quand elle est dans l'eau, elle n'a que fort peu d'odeur ; mais dès qu'elle abandonne ce liquide, elle en acquiert une des plus repoussantes, qui ne se dissipe ni par une longue exposition à l'air, du moins pendant qu'elle retient encore un peu d'eau, ni par de nombreux

lavages à l'eau froide, ni par une ébullition prolongée, quoique dans ce dernier cas, elle disparaisse en grande partie ; 8° enfin, elle devient complètement inodore par son entière dessication à l'étuve, après quoi elle prend un aspect corné, et se trouve réduite au dixième de son poids environ.

Les sources de Tatenhausen contiennent, d'après M. Brandes, un corps qui a de l'analogie avec les glaires en général ; il se rapproche de la glairine des Eaux de soufre en ce que, comme cette dernière, il se dépose de l'Eau en combinaison avec du per-oxide de fer, mais il en diffère sous d'autres rapports.

Comme on retrouve, dans le résidu de l'évaporation de l'Eau de soufre prise à sa source, certaines substances qui se comportent à l'instar des composés organiques, et offrent de grandes analogies de nature avec la glairine en flocons ou amenée par les Eaux ; que d'ailleurs le même phénomène se représente dans les vapeurs sulfureuses et les produits auxquels elles donnent naissance, et jusque dans le produit même de la distillation de ces vapeurs condensées ; n'est-on pas autorisé à conclure, d'après cela, que ces matières organiques, tenues en dissolution dans l'Eau, forment la glairine elle-même par leur concrétion ou l'agrégation de leurs mollécules au contact de l'air ? Telle est du moins la conséquence à laquelle Anglada a été amené, soit par l'identité des résultats obtenus par d'autres chimistes dans l'analyse des eaux sulfureuses, soit par ceux auxquels ses propres recherches

l'ont constamment conduit. Ce chimiste a désigné sous le nom de *matière pseudo-organique* celle que l'Eau retient en dissolution, pour la distinguer de la glairine, qu'elle abandonne au contact de l'air.

189. Quoi qu'il en soit, on ne pourrait pas admettre que la glairine ou substance organique qui existe dans les Eaux de soufre et dans beaucoup d'autres sources sulfureuses ou simplement thermales, soit douée de vertus médicales particulières, puisque les eaux minérales de l'Allemagne et de la Bohême, qui ont absolument la même efficacité, ne possèdent aucun corps semblable. En France, lorsqu'on prépare des bains artificiels avec ces eaux sulfureuses qu'on cherche à imiter, on remplace la glairine par une solution de gélatine. Enfin, il est tout-à-fait impossible, dit M. Berzélius, d'émettre une opinion sur l'origine d'un corps composé à la manière des corps organiques, qui est amené par l'Eau, d'une aussi grande profondeur, à la surface de la terre.

GLAIRIDINE.

190. A l'époque du mélange des eaux étrangères avec les Eaux de soufre, j'ai fait une remarque assez singulière au sujet de la matière organique que celles-ci fournissent dans cet état de mélange, matière que j'appellerai *glairidine*, pour la distinguer de la glairine qui se forme dans leur état de pureté. Voici ses principaux caractères.

La glairidine est d'un gris foncé, au lieu d'être blanche comme la glairine. Elle est sans odeur; exposée à l'air, elle reste inodore. L'influence prolongée de cet agent n'altère pas non plus sa couleur; mais si l'on en remplit immédiatement un flacon en verre, elle y acquiert peu à peu une odeur qui, au bout de quelques jours, est au moins aussi repoussante que celle de la glairine à sa sortie de l'eau. Si on la sort alors du flacon pour l'exposer à l'air, elle perd toute son odeur et s'y dessèche complètement en peu de jours. Nous avons vu que la glairine, au contraire, n'abandonne toute l'eau qu'elle retient interposée qu'en étant exposée dans une étuve bien chaude. La glairidine n'est décolorée par aucun acide ni par le chlore liquide. Comme la glairine, elle colore en jaune l'acide chlorhydrique, ce qui est dû à la présence de l'oxide de fer qu'elles contiennent toutes deux. L'eau, l'alcool, l'essence de térébenthine, les acides en dissolvent aussi une petite portion. L'éther n'en dissout point; il en sépare des traces de soufre si légères que, pour les apercevoir, il faut agir sur de grandes quantités de matière. Les alcalis caustiques ne la verdissent ni à froid ni à chaud. Si on la fait égoutter sur un filtre, elle retient très-peu d'eau, et, desséchée ensuite à l'étuve, elle ne perd que les deux tiers de son poids. Dans cet état, au lieu d'offrir un aspect corné comme la glairine, elle présente une masse uniforme, solide et friable, qui ne se gonfle plus dans l'eau. L'eau qui a passé à travers le filtre est ino-

dore comme elle ; cette eau produit aussi de la zoïodine, mais en quantité très-faible. Calcinée dans un tube de verre, elle répand une odeur de corne brûlée, et fournit des gaz qui bleussent fortement un papier rouge de tournesol.

Enfin, la glairidine m'a donné à l'analyse des traces d'iode très-apparentes, tandis que la glairine n'en contient pas.

ZOIODINE.

Je nommerai ainsi ce nouveau corps, de deux mots grecs, qui rappellent sa nature azotée et sa couleur violette (179).

Pour l'obtenir, il est rigoureusement nécessaire d'avoir de la glairine très-blanche, ce qu'on ne peut se procurer que lorsque les Eaux de soufre sont dans un état de pureté parfaite, et qu'elles jouissent, à peu de chose près du moins, de leur maximum de sulfuration. Depuis que j'ai fait la découverte de ce singulier produit, les Eaux de soufre ayant été presque continuellement altérées par les eaux pluviales ou par la fonte des neiges abondantes tombées cette année, il m'a été impossible d'obtenir de la glairine pure, et par là même assez de zoïodine pour rendre son histoire aussi complète que possible ; elle laissera donc beaucoup à désirer jusqu'à ce que les circonstances viennent me permettre d'achever mon travail. Je vais toutefois signaler quelques-unes des principales pro-

priétés que j'ai reconnues sur la petite quantité que j'ai pu me procurer en différentes fois.

La Zoïodine se présente sous la forme de petites paillettes fortement irisées, d'un beau violet foncé. Elle n'a ni odeur ni saveur. Elle est inaltérable à l'air et à la lumière, et insoluble dans l'eau. Elle se colore en rouge jaunâtre par l'acide azotique concentré, en rouge un peu plus jaune avec l'acide chlorhydrique, et l'acide sulfurique également concentré la fait devenir d'un beau rouge de sang. Les acides oxalique et phosphorique la rougissent aussi, mais d'une manière moins prononcée que les précédents. Elle ne change pas sensiblement par l'action des acides acétique et arsénique. Dans tous les cas, l'action des acides étendus est à peu près égale à celle des mêmes acides concentrés. Le chlore ne l'altère pas. Les alcalis lui font prendre une couleur brune que les acides énergiques ramènent au rouge. Enfin, calcinée dans un tube de verre, elle se décompose sans se volatiliser, et laisse un résidu charbonneux sur lequel les acides n'exercent plus aucune action. Pendant sa calcination, elle répand une odeur de corne brûlée, en laissant dégager des vapeurs ammoniacales qui bleussent fortement un papier rouge de tournesol humide exposé à l'orifice du tube.

CHAPITRE V.

ANALYSE QUANTITATIVE.

192. Rien n'est plus difficile à exécuter avec la précision convenable , que l'analyse quantitative , analyse qui a été surtout perfectionnée depuis la création de la théorie des proportions chimiques. Quant à la détermination des quantités , la chimie analytique était autrefois plutôt un art technique , difficile et peu sûr , qu'un véritable travail scientifique conduisant à des conséquences lumineuses. Aussi les travaux antérieurs sur les Eaux d'Aix ne pouvaient que difficilement offrir des résultats satisfaisans. Les lois sur les rapports dans lesquels les corps se combinent de préférence n'étant pas encore connues , on ne pouvait qu'en la répétant plusieurs fois , s'assurer de l'exactitude d'une analyse.

D'ailleurs , en isolant chaque sorte de sel , comme on le faisait alors , par l'évaporation , la cristallisation , l'alcool , etc. , chacun d'eux se trouvait toujours mêlé avec quelque autre ; bien plus , ceux que l'on obtenait cristallisés ou solides , pouvaient fort bien être le produit de la cohésion.

Bien que la détermination des quantités ne soit qu'un travail purement mécanique, j'avouerai qu'il n'est pas toujours facile d'obtenir des résultats favorables ou identiques entre eux. J'ai souvent perdu le fruit d'un travail de plusieurs jours, et même celui de plusieurs semaines, pour n'avoir pas observé une foule de petites précautions, qui échappent quand on n'est pas habitué à les mettre en pratique. Je ne me suis point rebuté pour cela, et lorsqu'en répétant une expérience je n'obtenais pas des résultats égaux, je recommençais jusqu'à ce que la différence fut nulle, ou tout au moins tolérable.

En indiquant, dans le cours de ce chapitre, le moyen d'arriver à la détermination quantitative des principes fixes, tout en faisant ressortir les points de ce genre d'opérations qui offrent, en général, le plus de difficulté, j'aurai soin d'insister sur ceux où les erreurs sont plus faciles à commettre. Ceux qui voudraient avoir là-dessus des notions plus détaillées, pourront consulter avec avantage les principaux traités de chimie, que j'ai pris moi-même pour guides dans mes essais. J'ajouterai toutefois quelques observations qui me sont particulières, fruit des nombreuses expériences auxquelles je me suis livré dans le cours de ce travail.

L'analyse qualitative (22) nous ayant fait connaître la nature des principes constituans fixes de l'Eau de soufre, il s'agit maintenant de déterminer la proportion respective de chacun d'eux.

193. On commence d'abord par s'assurer de la quantité de matières fixes contenues dans un poids donné d'Eau. Pour cela, on en évapore une certaine quantité dans une capsule de porcelaine tarée. Après la dessiccation, on pousse peu à peu le feu sous la capsule, jusqu'à ce que le fond de celle-ci soit presque rouge; on pèse de nouveau et on a le poids du résidu.

En opérant ainsi, j'ai obtenu de dix kilog. d'Eau de soufre prise à différentes époques :

1 ^o	4 gram.	250	} ou 4 gr. 315 pour résidu moyen.
2 ^o	4	210	
3 ^o	4	450	
4 ^o	4	350	

194. OBSERVATIONS. Quand l'eau minérale contient, comme celle-ci, une assez grande quantité de principes volatils, il est nécessaire de la laisser exposée à l'air pendant quelques heures, ou de la couvrir, au commencement de l'évaporation, d'un verre, dont on pourrait détacher, au moyen de lavages, les parties qui seraient projetées par l'effervescence. Pendant toute la durée de l'évaporation, on couvre la capsule avec du papier, pour qu'il ne tombe pas de poussière dans l'Eau. En place de papier, je me suis servi avec avantage d'un cercle en fil de fer, garni d'une gaze blanche et claire. Par ce moyen, la gaze empêche de tomber dans l'Eau les corps qui voltigent dans l'air, et offre encore sur le papier l'avantage de présenter un passage propre au dégagement des vapeurs, et celui de rendre, par là-même, l'évaporation de l'Eau

plus prompte. Cette évaporation se fait toujours à une douce chaleur, qui ne doit jamais aller jusqu'à l'ébullition, de peur que celle-ci ne projette quelque chose au-dehors.

195. Les capsules de porcelaine, à défaut de celles en platine, que l'on se procure difficilement, vu leur prix excessif, doivent être préférées à celles de verre, qui se trouvent souvent attaquées par un contact prolongé avec de l'eau chaude, surtout vers la fin de l'évaporation. Elles cassent d'ailleurs infailliblement si on les soumet à une température qui approche cent degrés, parce que l'un des points de leur étendue devenant sec et chaud, l'autre portion située au-dessus condense les vapeurs en un liquide, qui coule ensuite sur la partie sèche et la plus échauffée, et fait casser le verre.

196. L'Eau de soufre, comme je l'ai démontré (45, 80, 83, 124, 129), tient en dissolution une certaine quantité de matière organique, ce qui fait que le résidu de son évaporation est toujours coloré en jaune plus ou moins foncé, quand on le chauffe avec force. Il n'est guère possible d'en déterminer avec exactitude la quantité; car, si on n'évapore l'Eau que jusqu'au point où la chaleur n'a pas encore détruit cette matière organique, celle-ci jouit d'une propriété hygroscopique telle qu'elle rend difficile la détermination des principes fixes. Il vaut mieux chauffer le résidu à l'air jusqu'à ce que la matière organique y soit presque entièrement détruite, quand elle n'est

pas trop abondante, et peser lestement. En mettant trop de temps à la pesée d'un résidu de ce genre, je l'ai souvent vu augmenter dans un instant de $\frac{1}{13}$ de son poids. Le mieux, pour avoir des données exactes, est de mettre la capsule ou le creuset encore chauds, sous une cloche, à côté d'un vase contenant de l'acide sulfurique, jusqu'à ce qu'ils soient refroidis, après quoi on les pèse rapidement.

197. Le papier à filtre doit être choisi aussi mince qu'il puisse l'être sans se trouer, à cause de sa propriété hygroscopique en vertu de laquelle il attire d'autant plus l'humidité qu'il est plus épais. Il doit en outre se laisser traverser rapidement par la liqueur, sans qu'elle passe trouble ou imparfaitement limpide. En faisant la tare des filtres, ils augmentent souvent de poids sur la balance pour les raisons que je viens d'exposer; il faut donc les peser rapidement, après les avoir fait sécher pour les priver de l'humidité qu'ils renferment toujours.

198. Quand on veut connaître le poids exact d'un précipité qu'on a recueilli sur un filtre, on les calcine l'un et l'autre dans un creuset de platine, afin de chasser toute l'humidité, en ayant soin de faire la déduction du poids de la cendre fournie par le papier (1). Ce moyen n'est praticable qu'autant que la

(1) Le papier à filtrer dont je me suis servi m'a fourni 0,014 de cendres, terme moyen de trois expériences. M. Berzélius en a vu qui venait de Gryksbo en Dalekarlie, dont la pureté était telle qu'il n'en produisait que 0,006.

substance soumise à la calcination n'est pas susceptible d'être réduite par le carbone du filtre. Dans ce cas, on plie les bords du filtre sur lui-même, afin qu'il ne puisse rien perdre, après l'avoir pressé légèrement entre deux feuilles de papier Joseph, qui absorbe la majeure partie de son humidité; on l'enveloppe ensuite dans un papier, et on l'expose dans une étuve chauffée à 30 ou 40 degrés, jusqu'à ce qu'il ne perde plus de son poids.

Quelquefois encore on fait chauffer le précipité au bain-marie, ou bien l'on en détache du filtre le plus qu'on peut, et on les brûle séparément. M. Berzélius conseille, en pareil cas, de peser une portion de la substance desséchée, de la faire rougir et de calculer, d'après la perte qu'elle éprouve, ce que la quantité totale qui se trouve dans le filtre aurait perdu. Cette méthode doit être nécessairement mise en pratique quand il faut soumettre à un nouveau traitement la matière desséchée, parce que la présence des corps provenant de la cendre du papier, pourrait donner lieu à des erreurs.

Quand on s'est procuré une certaine quantité de résidu de la manière indiquée (193), on le traite par l'eau, après l'avoir bien desséché et en avoir pris exactement le poids.

TRAITEMENT PAR L'EAU DISTILLÉE

DE 4 GRAM. 280 DE RÉSIDU PROVENANT DE L'ÉVAPORATION
DE 10 KILOGR. D'EAU DE SOUFRE.

199. On introduit ce résidu dans une fiole avec dix à douze fois son poids d'eau distillée, on porte la liqueur à l'ébullition, on la filtre au bout de quelques minutes, et on lave le filtre. Il faut avoir soin d'ajouter un peu d'alcool à l'eau, de manière à lui donner la force de l'eau-de-vie, pour ne point dissoudre de sulfate de chaux.

On partage ainsi en deux parties les principes fixes que renferme l'eau minérale.

1^o *Matières fixes solubles dans l'eau,*

200. Cette dissolution ne contient pas ordinairement d'autres acides que de l'acide sulfurique et de l'acide chlorhydrique. Pour précipiter le premier, on verse dans la liqueur assez d'acide chlorhydrique pour la rendre légèrement acide, après quoi l'on y verse une solution de chlorure de barium en léger excès. On donne au précipité le temps de bien se rassembler, on le recueille sur un filtre pesé, on le lave et on le pèse après l'avoir fait rougir avec le filtre dans un creuset de platine.

J'ai obtenu ainsi 3 gram. 47535 de sulfate de baryte. Le sulfate de baryte contient en proportions et en atômes :

1 d'acide sulfurique, 501,16 + 1 de baryte, 956,93. = BaO, SO^3 . 1458,09.

3 gr. 47535 de ce sel représentent donc 1 gr. 187 d'acide.

201. L'acide sulfurique est une des substances dont la détermination quantitative peut se faire avec plus d'exactitude, cet acide formant avec la baryte un sel complètement insoluble dans l'eau et les acides étendus, ce qui le distingue des autres sulfates (63).

Il arrive ordinairement que les premières portions de liqueur qui passent à travers le filtre sont laiteuses, parce qu'elles tiennent en suspension du sulfate de baryte; on les repasse jusqu'à ce que la liqueur sorte claire et limpide. Pour éviter en partie cet inconvénient, il faut avoir soin de ne la filtrer que lorsque le dépôt s'est complètement rassemblé, et qu'elle-même est devenue bien claire. Je me suis convaincu qu'on pouvait calciner le précipité avec son filtre, sans avoir à craindre la réduction d'une portion de sulfate de baryte par le carbone du papier.

202. On verse une dissolution d'azotate d'argent dans la liqueur séparée du sulfate de baryte par filtration (200), et l'on enveloppe le flacon de papier noir pour éviter le contact de la lumière, qui décomposerait une portion du chlorure d'argent formé.

Cette dissolution précipite à l'état de chlorure d'argent tout le chlore existant dans l'eau minérale. On rassemble le précipité sur un filtre pesé, on le fait sécher et on en détermine exactement la quantité.

203. Quand l'Eau renferme, comme celle de soufre, une combinaison d'iode, il se précipite tout-à-la-fois de l'iodure et du chlorure d'argent. On sépare celui-ci au moyen de l'ammoniaque un peu étendue. Ici, par exemple, la quantité d'iodure est si faible qu'il n'est pas possible d'en tenir compte. S'il y avait du brôme, il se précipiterait aussi du brômure d'argent, qui est bien, comme l'iodure, insoluble dans l'ammoniaque, mais que l'on sépare facilement au moyen de l'acide azotique, qui dissout le brômure sans toucher à l'iodure.

204. Quand on précipite le chlorure d'argent, avant de filtrer la liqueur, il faut la faire chauffer un peu pour faciliter la formation du précipité et empêcher que les premières portions qui passent à travers le filtre n'entraînent avec elles un peu de chlorure d'argent, ce qui trouble la liqueur. On évite cet inconvénient en rendant la première eau de lavage légèrement acide au moyen de l'acide chlorhydrique. Quand le chlorure d'argent est bien lavé, on le dessèche avec soin et on le met dans un creuset de porcelaine taré, après l'avoir autant que possible débarrassé du filtre, que l'on incinère sur un couvercle de platine, dont on se sert ensuite pour couvrir le creuset de porcelaine dans lequel on fond le chlorure d'argent. Dans cette circonstance, il faut nécessairement brûler à part le filtre dont le carbone réduirait une portion du chlorure d'argent en donnant lieu, d'une part, à de l'oxide de carbone et à du gaz car-

bonique, et de l'autre, à de l'argent métallique. On pourrait même avec avantage suivre ici le procédé de M. Berzélius indiqué (198).

Cette expérience m'a donné 0 gram. 709 de chlorure d'argent. Le chlorure d'argent est formé :

En proportions, 1 d'argent 1351,61 + 1 de chlore $442,64 = 1794,25$.

En atômes, 1 d'argent 1351,61 + 2 de chlore $442,64 = \text{AgCh}^2$.

Donc 0 gr. 709 de chlorure renferment 0 gr. 175 de chlore.

205. Pour avoir la contre-épreuve des expériences précédentes (200, 202), et vu qu'il importe d'ailleurs de fixer avec exactitude la proportion des acides sulfurique et chlorhydrique que renferme l'Eau, je me suis servi d'une nouvelle quantité de celle-ci pour doser ces deux acides, ce que l'on ne peut faire que lorsqu'on a beaucoup d'eau minérale à sa disposition. A cet effet, 1500 gram. d'Eau de soufre ont été rendus acides par de l'acide chlorhydrique, puis précipités par une dissolution de chlorure de barium. Le précipité recueilli et traité comme il a été dit (201), pesait 0 gram. 541. Cette quantité de sulfate de baryte surpasse un peu celle obtenue dans l'expérience (200), comparativement à la même quantité d'Eau. Mais dans ce cas, il se trouve en plus l'acide sulfurique, qui est combiné à la chaux à l'état de sulfate, tandis que, dans l'expérience citée, ce sel était resté dans le résidu que l'Eau n'avait pu dissoudre (199)..

206. 1500 autres grammes d'Eau de soufre ont été précipités par l'azotate d'argent, après avoir été acidulés avec de l'acide azotique. Le chlorure d'argent obtenu avec les précautions indiquées (204), pesait 0 gram. 110.

207. L'addition d'acides dans la précipitation des acides chlorhydrique et sulfurique, a pour but d'obtenir le sulfate de baryte et le chlorure d'argent dégagés de tous autres corps, tels que des carbonates, qui sont aussi précipités par les dissolutions des sels d'argent et de baryte, mais qui se redissolvent dans un excès des acides azotique et chlorhydrique.

Maintenant que nous connaissons les quantités d'acides qui forment les sels solubles renfermés dans l'Eau de soufre, il reste à déterminer les quantités de bases avec lesquelles ces acides sont unis. Ces bases ne peuvent être que de la soude, de la magnésie et de l'alumine, l'analyse qualitative n'ayant pu y constater la présence de la potasse et celle de la lithine, qu'on a quelquefois rencontrées dans les eaux minérales.

207 bis. A la vérité, la dissolution des sels solubles obtenue (199), contient toujours une petite quantité de carbonate de chaux, ce sel n'étant pas tout-à-fait insoluble dans l'eau, surtout dans l'eau chaude même alcoolisée. Avant de précipiter la magnésie, il faut donc traiter la liqueur, d'abord par une dissolution de sel ammoniac, pour empêcher la précipitation de cette terre, puis par un excès d'oxalate d'ammoniaque, pour précipiter la chaux.

L'oxalate de chaux ainsi obtenu est ensuite ajouté à celui que l'on obtient dans le cours de l'expérience (218).

Les sels solubles ne sont donc composés que de sulfate de soude, de sulfate de magnésie, de sulfate d'alumine, de chlorure de sodium et de chlorure de magnésium, dont on sépare les bases de la manière suivante.

208. On traite une nouvelle quantité de résidu par l'eau et l'alcool, comme il a été dit (199). On ajoute du sel ammoniac à cette dissolution, pour empêcher la précipitation de la magnésie, et on précipite ensuite l'alumine au moyen d'un léger excès d'ammoniaque pure. Si la dissolution était très-acide, l'addition de sel ammoniac serait inutile, parce que la sursaturation avec l'alcali caustique fournirait assez de sel ammoniac. On filtre rapidement l'alumine précipitée, et l'on précipite la magnésie de la liqueur filtrée par l'un des moyens qui seront indiqués (211, 212).

On ne peut pas doser l'alumine à l'état de sels; ils sont tous solubles et décomposables par les lavages. On l'obtient à l'état de pureté, on la sèche bien et on la calcine dans un creuset de platine.

Cette expérience a fourni 0 gram. 166 d'alumine pure (210).

209. Quand on précipite l'alumine au moyen de l'ammoniaque pure, il faut éviter d'en mettre un trop grand excès, ce qui pourrait occasionner la dissolution d'une petite quantité de cette terre. L'alumine préci-

pitée forme un très-grand volume, ce qui la rend très-difficile à laver, opération pour laquelle on doit préférer de l'eau chaude; par la même raison, on ne peut pas opérer sur une quantité de matière qui contienne plus d'un gramme d'alumine, sans courir le risque d'avoir un excès en poids.

210. Il arrive souvent que l'alumine précipitée par l'ammoniaque, entraîne avec elle une petite portion de magnésie, qu'elle retient probablement en raison d'une affinité chimique qu'elle a pour elle, même quand la dissolution renferme une grande quantité de sel ammoniac. Pour séparer cette petite quantité de magnésie, on met le précipité et le filtre dans un verre à expérience, dans lequel on ajoute de l'acide chlorhydrique en très-léger excès. On filtre ensuite la liqueur et on lave bien le filtre. On ajoute un excès de potasse caustique à la dissolution acide, et l'on chauffe le tout dans une capsule de porcelaine. L'alumine est dissoute par la potasse, tandis que la magnésie reste sans se dissoudre. On dissout cette portion de magnésie dans l'acide chlorhydrique, après l'avoir recueillie sur un filtre et l'avoir bien lavée, puis on ajoute cette dissolution à celle d'où l'on a séparé l'alumine (208), et qui contient la plus grande portion de la magnésie existant dans les sels solubles, pour être traitées ensemble comme il sera dit plus bas (211).

Pour séparer ensuite l'alumine de la lessive caustique, on verse dans cette dissolution un léger excès d'acide chlorhydrique, pour redissoudre l'alumine

qui s'était précipitée à la première affusion de l'acide , et d'où on la précipite enfin au moyen de l'ammoniaque , ou mieux par le carbonate ammoniacal.

M. Berthier , à qui je communiquais à mesure le résultat de mes travaux , et qui avait l'extrême bonté de répondre , sans le plus léger retard , aux diverses questions que je lui adressais toutes les fois que mon peu d'expérience venait entraver la marche de mes opérations , M. Berthier , dis-je , frappé de la quantité d'alumine que j'avais rencontrée dans les Eaux d'Aix , me conseilla , pour m'assurer de la pureté de cette terre , de la transformer en alun et de la précipiter ensuite par un sulfhydrate neutre. C'est en suivant exactement ce procédé que j'ai obtenu les 0 gr. 166 d'alumine que j'ai annoncés (208). Avant cette opération , l'alumine précipitée par les moyens ordinaires pesait 0 gr. 180.

211. La dissolution des sels solubles , d'où l'on a séparé l'alumine (208) , ne contient plus que la magnésie , la petite quantité de chaux qui pouvait s'y trouver ayant été séparée par l'oxalate d'ammoniaque , avec addition préalable de sel ammoniac (207 bis).

La magnésie est une des bases dont la détermination quantitative est la plus difficile. Il existe deux moyens à l'aide desquels on peut obtenir des résultats aussi justes que possible. Le premier , dont je me suis servi , consiste à la précipiter au moyen du phosphate de soude , auquel on ajoute un peu d'ammoniaque.

Il se forme un sous-phosphate ammoniaco-magnésien , qu'on lave bien et que l'on pèse ensuite , après l'avoir calciné , pour volatiliser l'ammoniaque.

D'après M. Berzélius , ce précipité de phosphate double , qui est insoluble dans l'eau quand celle-ci contient un excès de phosphate , se dissout un peu dans l'eau pure qui sert au lavage , d'où il se précipite de nouveau quand on ajoute un phosphate. On a cherché à corriger le résultat incertain de cette méthode par un calcul inexact , en supposant que le précipité calciné contient 40 pour cent de magnésie , tandis qu'il n'en contient réellement que 36,67. Il est vrai que , dans ce cas , on a suppléé à la perte causée par le lavage , en admettant une plus grande quantité de magnésie dans le précipité.

J'ai obtenu de cette expérience 0 gr. 480 de phosphate de magnésie , qui représentent toute celle des sels solubles , combinée avec les acides sulfurique et chlorhydrique à l'état de sulfate de magnésie et de chlorure de magnésium. Pour connaître la quantité de magnésie relative à chacun de ces sels , j'ai fait évaporer à siccité la dissolution des sels solubles de 10 kilogr. d'Eau de soufre , préalablement privée de l'alumine (208) ; le résidu a été traité par de l'alcool bien défilé , qui a dissout le chlorure sans toucher au sulfate. Ayant ensuite précipité séparément la magnésie de la dissolution de ces deux sels par le phosphate de soude ammoniacal , j'ai obtenu :

Magnésie pure combinée à l'acide sulfurique. 0 gr. 120
 id. id. à l'acide chlorhydrique. 0 , 072
 —————
 0 , 192

Or, 0 gr. 192 de magnésie représentent exactement 0 gr. 480 de phosphate.

212. On peut encore précipiter la magnésie par le carbonate de potasse, dont on met un léger excès. On porte la liqueur à l'ébullition, et on évapore le tout à siccité, à une forte chaleur, en ayant soin de remuer sur la fin la masse, pour éviter toute perte qui pourrait résulter de la projection. On traite le résidu par l'eau bouillante, qui laisse, sans le dissoudre, du carbonate de magnésie, que l'on réunit sur un filtre et qu'on lave avec de l'eau bouillante. On le fait ensuite rougir dans un creuset de platine, et on le pèse. Ce sel perd son acide carbonique par la calcination, que l'on ne doit pas craindre de prolonger trop long-temps, pour qu'il en soit entièrement privé. Le lavage doit se faire lestement et à l'eau bouillante, qui dissout moins de carbonate de magnésie que l'eau froide. D'après les expériences de Fyfe, une partie de ce sel est dissoute par neuf mille parties d'eau bouillante, tandis qu'il n'en faut que deux mille cinq cents de froide pour en dissoudre la même quantité, et encore, dans ce cas, le lavage se fait bien plus lentement.

213. La potasse pure pourrait remplacer avec avantage son carbonate, dans la précipitation de la

magnésie; mais alors on obtient de la magnésie pure, qui est plus soluble dans l'eau que le carbonate de magnésie, bien que, de même que ce dernier, l'eau chaude en dissolve moins que l'eau froide. On ne peut pas substituer le carbonate de soude au carbonate de potasse; on obtiendrait ainsi un grand excès dans le résultat, qui proviendrait de ce que, d'après Mosander, le carbonate de magnésie forme avec lui un sel double, qui ne se décompose point quand on fait bouillir la liqueur ou qu'on l'évapore à siccité, ce qui arrive en pareille circonstance au sel double de carbonate de potasse et de carbonate de magnésie.

214. Lorsque, d'une part, on connaît la quantité d'alumine et de magnésie contenue dans les sels solubles, et que, d'un autre côté, l'on a déterminé celle des acides chlorhydrique et sulfurique, on en forme du chlorure de magnésium et des sulfates de magnésie et d'alumine. Le reste de ces acides était combiné à la soude, dont on connaît ainsi la quantité, qui se détermine ordinairement par différence.

De cette manière, le poids de la soude se trouve être de 0 gr. 4577, dont 0, 4207 à l'état de sulfate, et 0, 0370 à l'état de chlorure.

2° *Matières fixes insolubles dans l'eau.*

215. Les parties qui ont refusé de se dissoudre dans l'eau distillée (199) se composent de carbonate de chaux, de carbonate de magnésie, de per-oxide

de fer, provenant du carbonate de protoxide, de sulfate de chaux, de silice, de fluorure de calcium, et de phosphates de chaux et d'alumine.

On se contente, pour l'ordinaire, d'accuser la présence de ces trois derniers corps; cependant il est quelquefois possible d'en apprécier la quantité, ainsi que nous le verrons (226).

On traite ce résidu par un léger excès d'acide chlorhydrique étendu, qui dissout les carbonates de chaux, de magnésie et l'oxide de fer, et laisse sans les dissoudre le sulfate de chaux et la silice, que l'on sépare par la filtration et un lavage convenable.

216. La dissolution acide renferme donc la chaux, la magnésie et le fer à l'état de chlorures. On rend ces chlorures suffisamment acides après les avoir fait bouillir avec un peu d'acide azotique (228), et on les traite par un léger excès d'ammoniaque, qui précipite tout le fer à l'état de per-oxide (225, 226, 227, 229, 230).

Cette expérience a produit 0,06007 de per-oxide de fer, déduction faite du poids du fluorure de calcium et des phosphates de chaux et d'alumine, que l'ammoniaque avait aussi précipités (226).

Le carbonate de fer contient, en proportions et en atomes :

1 d'acide carbonique, 276,44 + 1 de protoxide de fer 439,21 = FeO , C^2O^2 . 715,65.

0,06007 de sesqui-oxide de fer renferment 0,04165

de métal, ou 0,05442 de protoxide, qui correspondent à 0,08867 de carbonate.

217. La liqueur ammoniacale est évaporée à siccité, et le résidu repris par de l'alcool affaibli, qui dissout les chlorures de calcium et de magnésium, et laisse quelquefois un petit résidu de sulfate de chaux qui aurait pu se trouver avec eux. Cette portion de sulfate de chaux est recueillie sur un filtre et réunie à celui que l'acide chlorhydrique a laissé indissous avec la silice (215).

218. On verse de l'oxalate d'ammoniaque dans la solution alcoolique pour en précipiter la chaux, après y avoir ajouté assez d'une dissolution de sel ammoniac, pour prévenir la précipitation de la magnésie. On recueille sur un filtre l'oxalate calcaire, on le calcine dans un creuset de platine pour le réduire en carbonate, après y avoir ajouté la petite quantité d'oxalate qu'on a pu obtenir précédemment (207 bis), et on pèse le résidu (231, 232).

Le carbonate de chaux ainsi obtenu pesait 1,485.

219. La liqueur séparée de l'oxalate de chaux par la filtration, ne contient plus que la magnésie, que l'on précipite au moyen du phosphate de soude ammoniacal, comme il a été dit (211).

J'ai obtenu, par ce moyen, 0,312 de phosphate de magnésie, soit 0,125 de magnésie pure, qui se trouvait dans l'eau à l'état de carbonate.

Le carbonate de magnésie contient, en proportions et en atomes :

1 de magnésie 258,35 + 1 d'acide carbonique ,
276,44 = MgO, C²O². 534,79.

0,125 de magnésie représentent donc 0,2587 de carbonate.

220. Quant au sulfate de chaux et à la silice obtenus (215), pour les isoler, M. Thénard conseille de les faire bouillir avec un excès de carbonate de soude (224); par l'effet des doubles décompositions, il se forme du sulfate de soude et du carbonate de chaux. On dissout ce dernier dans l'acide chlorhydrique faible, on filtre, et la silice seule reste sur le filtre (223)

Cette opération a fourni 0,050 de silice.

220 bis. D'après M. Berzélius, on parvient à séparer le sulfate de chaux de la silice en faisant bouillir le mélange pendant assez long-temps avec trois cents fois son poids d'eau, et, ce qui est mieux encore, ne faisant cette ébullition que par petites portions à la fois. On retire ensuite le sulfate de chaux de sa dissolution dans l'eau, en faisant évaporer celle-ci et calcinant le résidu au rouge dans un creuset de platine (233).

221. Pour apprécier plus exactement la quantité de sulfate de chaux, on le reforme en versant de l'acide sulfurique dans la liqueur séparée de la silice par filtration (220); on ajoute la petite quantité de sulfate de chaux que l'alcool a pu séparer des chlorures (217), si toutefois on ne l'a pas déjà réunie à celui qui a été séparé de la silice par le traitement du

carbonate de soude (220). On évapore le tout à siccité dans un creuset de platine, et on soutient la calcination au rouge jusqu'à ce que l'eau et l'excès d'acide soient entièrement chassés. J'ai obtenu de cette expérience 0,160 de sulfate de chaux.

222. Quand une eau minérale ne renferme pas de sulfate de chaux, on détermine directement la quantité d'acide silicique qu'elle renferme, en la faisant évaporer à siccité, humectant la masse bien évaporée avec de l'acide chlorhydrique, et laissant le tout en contact pendant quelques heures. Versant ensuite de l'eau sur ce résidu, l'acide silicique reste sans se dissoudre.

223. Dans tous les cas, la silice est jetée sur un filtre, pesée et lavée, opération pendant laquelle l'eau ne passe que très-lentement à travers le filtre. Après le lavage, on la sèche bien et on la fait rougir dans un creuset de platine. Il faut avoir soin d'enlever avec précaution la silice du filtre, pour la mettre dans le creuset, et déposer ensuite le filtre dessus, afin de le brûler.

Si la silice n'était pas parfaitement sèche, ou si elle était placée sur le filtre, les substances gazeuses, fournies par la combustion du papier, en entraîneraient une portion avec elles sous la forme d'une poussière très-fine.

224. Le traitement du sulfate de chaux par le carbonate de soude est fondé sur le principe des doubles décompositions produites par les affinités

chimiques électives doubles. Ainsi, toutes les fois qu'il s'agit d'analyser un sel insoluble dans l'eau, il faut chercher à le rendre soluble, afin d'en séparer l'acide d'avec la base, par l'effet des doubles décompositions, à moins qu'il ne soit à l'état de carbonate, dans lequel cas on le traite par l'acide azotique ou chlorhydrique. S'il n'est pas à l'état de carbonate, on le fait bouillir avec dix à douze fois son poids d'eau et une à deux fois son poids de carbonate de potasse ou de soude. Lorsque cette quantité de carbonate alcalin ne suffit pas pour décomposer complètement le sel insoluble, on filtre la liqueur et l'on traite le résidu par une nouvelle quantité de matière alcaline. Le dépôt produit, lavé à grande eau et recueilli, sera le carbonate cherché, dont on détermine la quantité de base en le traitant par l'acide chlorhydrique, tandis que l'acide du sel insoluble se trouve dans la liqueur filtrée, uni à la soude du carbonate.

225. Dans la précipitation du fer par l'ammoniaque (216), on rend la liqueur acide parce que, sans cette précaution, il se précipiterait aussi une portion de la magnésie, qui ne se précipite plus quand la liqueur est acide, ou qu'on y ajoute préalablement une solution de sel ammoniac. La même observation se rapporte à la précipitation de la chaux par l'oxalate d'ammoniaque, pour laquelle il a aussi été ajouté du sel ammoniac, afin qu'il ne se précipitât pas une portion de magnésie.

226. L'ammoniaque précipite aussi, avec le fer,

la petite quantité de fluorure de calcium (95) et de phosphates de chaux et d'alumine (96, 97, 98) que renferme la dissolution acide obtenue (215). Pour connaître la quantité de ces trois corps, lorsque celle-ci n'est pas assez petite pour s'opposer à son appréciation, on calcine d'abord le précipité formé par l'ammoniaque (216), on pèse le résidu et on le redissout dans l'acide chlorhydrique; puis, d'après Herschel, qui, le premier, a proposé cette méthode, on sature la dissolution aussi exactement que possible avec du carbonate ammoniacal, et on la fait bouillir. Le per-oxide de fer se précipite, tandis que les phosphates et le fluorure restent dissous. Mais comme le per-oxide de fer précipité pourrait bien encore contenir de l'acide phosphorique, on le redissout dans de l'acide chlorhydrique, on sature la dissolution avec de l'ammoniaque, et on précipite le fer à l'état de sulfure par le sulfhydrate d'ammoniaque. Ce sulfure de fer est ensuite ramené à l'état de per-oxide (229) et pesé, et la différence du poids obtenu en premier lieu par l'ammoniaque fait connaître celui du fluorure de calcium et des phosphates de chaux et d'alumine.

Le précipité formé par l'ammoniaque (216) pesait 0,08500

Après l'avoir soumis au traitement sus-indiqué, le fer ne pesait plus que . . . 0,06007

Il reste donc pour le poids du fluorure de calcium et celui des phosphates de chaux et d'alumine. 0,02493

227. C'est toujours à l'état de per-oxide que l'on précipite le fer pour en déterminer la quantité, quel que soit son état de combinaison dans la substance qu'on analyse. On se sert pour cela d'ammoniaque, qui précipite tout le fer à l'état d'hydrate de per-oxide d'un jaune rouge. Ce précipité est très-volumineux en apparence, mais quand il a été bien lavé et séché, il se réduit à très-peu de chose. On le calcine ensuite avec son filtre dans un creuset de platine, après quoi il est d'un brun noir. Dans cette opération, il est possible qu'une portion de cet oxide se trouve réduite par le carbone du filtre; pour remédier à cet inconvénient, il est bon d'ajouter, lorsque le papier est tout brûlé, une goutte ou deux d'acide azotique pour per-oxider la petite quantité de fer qui aurait pu se trouver réduite. On calcine de nouveau, et l'on pèse le résidu.

228. Quand le fer ne se trouve qu'à l'état de protoxide dans une liqueur d'où l'on veut le précipiter par l'ammoniaque, on fait bouillir la dissolution avec un peu d'acide azotique pour per-oxider ce métal. Le chlore produit le même effet. S'il s'agissait au contraire de convertir un sel de per-oxide en sel de protoxide, on le ferait bouillir dans un matras avec de l'acide sulfureux ou de l'acide sulfhydrique. Dans le premier cas, il se formerait de l'acide sulfurique, et du soufre se déposerait dans le second.

229. On peut encore précipiter le fer à l'état de per-oxide par la potasse pure, ou bien à celui de sul-

fure par le sulfhydrate d'ammoniaque; mais les résultats obtenus à l'aide de ces deux procédés ne sont pas aussi justes que ceux que fournit l'ammoniaque. Dans le premier cas, outre que le précipité retient toujours un peu de potasse, il est ensuite difficile à laver. D'un autre côté, le sulfure de fer que l'on recueille sur un filtre, absorbe l'oxigène de l'air avec la plus grande rapidité, en se colorant en jaune, ce qui oblige à le traiter par l'acide chlorhydrique, qui le dissout avec dégagement de gaz sulfhydrique, à chasser l'excès de ce gaz par la chaleur, à passer la liqueur à travers un filtre qu'on a soin de bien laver, et à précipiter ensuite le fer par l'ammoniaque, après l'avoir ramené à l'état de per-oxide par l'acide azotique ou le chlore (228).

230. Quand on se sert du sulfhydrate d'ammoniaque pour précipiter le fer à l'état de sulfure, celui-ci contient aussi du sulfure de manganèse, lorsque ce métal se trouve renfermé dans l'eau minérale. Pour séparer le fer du manganèse, on les dissout dans l'acide chlorhydrique, et l'on sature la dissolution acide avec de l'ammoniaque, de manière qu'elle ne soit ni alcaline ni acide. En y versant ensuite une dissolution de succinate neutre d'ammoniaque, on en précipite le fer à l'état de succinate, qu'on réunit sur un filtre, et qu'on lave bien avec de l'eau froide, et non avec de l'eau chaude, qui le décomposerait. Le succinate de fer, lavé et séché, est ensuite rougi dans un creuset de platine pour être amené à

l'état de per-oxide. La liqueur séparée du succinate de fer par la filtration, contient l'oxide de manganèse, qu'on précipite à l'état de carbonate par le carbonate de potasse, ou à celui de sulfure, par le sulfhydrate d'ammoniaque. Dans les deux cas, on calcine le précipité, et on obtient, dans le premier, du protoxide de manganèse, et dans le second, du proto-sulfure de manganèse qui a perdu son eau et se trouve formé, d'après M. Berzélius, de 63,38 de métal, et de 36,12 de soufre.

Selon M. Berthier, quand on précipite le manganèse par un sulfhydrate, afin de le doser, il faut toujours le redissoudre et le précipiter de nouveau par un alcali, à moins qu'il ne soit en très-petite quantité, auquel cas on peut se contenter de le griller.

231. Lorsqu'on précipite la chaux par l'oxalate d'ammoniaque (218), le précipité d'oxalate calcaire est très-lent à se rassembler. On en accélère de beaucoup la précipitation en faisant bouillir la liqueur; le précipité prend alors plus de cohésion. Quand on le recueille sur un filtre, les premières portions de liqueur passent troubles et tiennent en suspension de l'oxalate de chaux qui a passé à travers le papier. On remet la liqueur trouble sur le filtre jusqu'à ce qu'elle passe enfin limpide et transparente.

Il faut avoir également soin que la liqueur d'où l'on précipite l'oxalate de chaux, soit un peu alcaline ou du moins neutre, parce que ce sel, qui est insoluble dans l'eau, se dissout en petite quantité dans les acides et même dans l'acide oxalique.

231 bis. Lorsque l'Eau sur laquelle on opère contient des traces d'oxide de manganèse, et que ce corps ne s'y trouve pas en trop petite quantité, il se précipite en même temps que l'oxalate de chaux. Mais il y en a ordinairement si peu, qu'il n'est pas possible de le séparer par le sulfhydrate d'ammoniaque, de l'oxalate calcaire, après avoir transformé celui-ci en carbonate par la calcination, et l'avoir ensuite dissous dans l'acide chlorhydrique. On se contente d'en constater la présence par les moyens indiqués (113).

Enfin, la chaux précipitée pourrait bien aussi contenir de la strontiane, dont on démontre l'existence comme il a été dit (110).

232. On ne peut pas doser la chaux à l'état d'oxalate, parce que, d'un côté, si l'on ne chauffe pas assez ce sel, on ne le prive pas de toute l'humidité qu'il renferme; d'un autre côté, si on le chauffe trop, une portion se transforme en carbonate, d'où il résulte un excès en poids dans le premier cas et une perte dans le deuxième. C'est ordinairement à l'état de carbonate qu'on amène la chaux pour la doser. Pour cela, après avoir bien lavé le précipité d'oxalate de chaux, on le calcine dans un creuset de platine avec le filtre. Comme tous les oxalates se transforment en carbonates (1)

(1) Les oxalates alcalins seulement; quant aux oxalates qui ont pour base tout autre oxide qu'un alcali, l'acide oxalique est converti en volumes égaux de gaz acide carbonique et de gaz oxide de carbone, si l'oxide n'est pas réduit, et en gaz acide carbonique seulement, s'il est réduit.

à une température rouge, on obtient ainsi du carbonate calcaire, que l'on pèse exactement.

Dans cette opération, il peut se faire qu'un excès de chaleur fasse perdre à la chaux une portion de son acide carbonique, auquel cas on humecte le résidu avec une dissolution de carbonate ammoniacal, et on calcine de nouveau pour volatiliser toute l'eau de la dissolution du carbonate alcalin.

233. M. Dumas conseille de doser la chaux à l'état de sulfate, ce sel étant inaltérable à toutes les températures. A cet effet, après avoir transformé l'oxalate de chaux en carbonate, par la chaleur, on verse dans le creuset un excès d'acide sulfurique que l'on n'ajoute que peu à peu, pour que l'effervescence produite ne projette rien au dehors. On calcine jusqu'à ce que tout excès d'acide soit chassé, et le poids du sulfate de chaux obtenu fait connaître celui de la chaux, et par suite celui de son carbonate.

On peut en toute sûreté calciner le sulfate de chaux avec son filtre, en faisant toutefois la déduction de la cendre fournie par celui-ci. Je me suis convaincu qu'en pareille circonstance il ne se produisait point de sulfure, auquel pourrait donner naissance la décomposition d'une partie de l'acide sulfurique du sulfate par le carbone du papier.

CHAPITRE VI.

ANALYSE GAZEUSE (1).

—

§ 1.

EXPÉRIENCES PRÉLIMINAIRES POUR SERVIR A CONNAÎTRE LA NATURE DES GAZ.

Distillation de l'Eau de soufre.

235. Les caractères physiques des Eaux de soufre suffisaient au-delà pour indiquer leur nature sulfureuse; mais il fallait décider entre plusieurs analyses faites par d'habiles chimistes, et dont les résultats n'étaient point identiques. Les uns, tels que Bonvoisin et Daquin, attribuaient le principe sulfureux de ces Eaux, le premier, à un hydro-sulfure de fer, et Daquin (p. 33, 1^{re} édit.), à un véritable foie de soufre,

(1) Je dois témoigner à M. le Docteur Davat ma vive reconnaissance pour les soins obligeants qu'il a bien voulu me prêter dans mes expériences sur les gaz. Il m'eût été impossible d'entreprendre seul un semblable travail, et je me fais un devoir de l'en remercier ici publiquement.

c'est-à-dire à du gaz acide sulfhydrique uni à une base alcaline. Plus tard, M. le docteur Socquet annonça bien ce principe comme étant du gaz acide sulfhydrique libre, mais il ne le prouva point de manière à ne laisser aucun doute sur l'absence totale, dans ces Eaux, d'un sulfure métallique ou alcalin. Or, c'est ce qu'il importait de connaître.

Le principe sulfureux qui minéralise une Eau, peut être en effet ou du gaz acide sulfhydrique libre, ou ce même gaz combiné à une base métallique ou alcaline à l'état de sulfure, ou bien encore un sulfhydrate. c'est-à-dire un sulfure combiné au gaz sulfhydrique. Voyons d'abord quels sont les caractères particuliers à chacune de ces sortes d'Eaux, afin de pouvoir prononcer irrévocablement sur la nature de celles qui nous occupent.

235. Lorsqu'une Eau contient : 1° de l'acide sulfhydrique libre, ou un sulfure alcalin, ou un sulfhydrate, elle a une odeur d'œufs pourris et précipite les dissolutions de plomb en noir; 2° de l'acide sulfhydrique libre sans sulfure ou sulfhydrate : elle perd les deux propriétés précédentes en la faisant bouillir à l'abri du contact de l'air, ou en la plaçant sous un récipient, dans un vase dont le pied plonge dans une dissolution de potasse caustique, et faisant ensuite le vide sous le récipient; 3° du sulfure : elle conserve sa propriété en la soumettant à l'épreuve que je viens de décrire. Enfin, contient-elle du sulfhydrate alcalin, elle laisse dégager de l'acide sulfhydrique à la cha-

leur de l'ébullition, et précipite en noir les dissolutions de plomb, même après que l'ébullition a été longtemps soutenue. (Thénard, 6^e édit., t. V, p. 367.)

Ces principes bien établis, il va devenir facile de trouver la solution du problème que nous cherchons, au moyen des expériences suivantes.

236. J'ai soumis un matras plein d'Eau de soufre à l'action de la chaleur. Du col de ce matras partait un tube recourbé, également plein de la même Eau, qui se rendait dans un flacon contenant une solution filtrée d'acétate de plomb dans de l'eau distillée.

L'eau du matras avait atteint 80° cent. environ, sans avoir offert d'autre phénomène que l'ascension de quelques bulles d'air, qui partaient du fond du vase distillatoire, pour venir se rendre dans le récipient, dont elles ne coloraient ni troublaient le contenu. Mais au terme de l'ébullition, la dissolution de plomb s'est fortement colorée en noir. Ce degré de chaleur a été soutenu une demi-heure, pendant laquelle tout le principe sulfureux avait passé dans le flacon, pour former du sulfure de plomb. Après avoir enlevé le récipient, l'eau qui passait à la distillation n'avait aucune odeur. Elle n'a pu fournir une seule trace de principe sulfureux, et s'est comportée comme l'eau distillée la plus pure, avec tous les réactifs à l'action desquels je l'ai soumise. L'eau qui restait dans le matras était également inodore, et ne précipitait plus qu'en blanc très-pur les sels de plomb et d'argent.

Cette expérience répétée plusieurs fois, a toujours

fourni des résultats identiques. Elle suffit sans doute pour prouver l'état de liberté du gaz sulfhydrique dans les Eaux de soufre, et se trouve d'ailleurs corroborée par plusieurs autres (39 bis, 51, 53 bis, 75), qui ne laissent plus aucun doute à cet égard.

M. Gimbernat ne partageait pas cette opinion. Il ne pensait pas que le soufre existât dans ces Eaux à l'état de gaz sulfhydrique ; mais il croyait qu'il y était tenu en dissolution, soit par le calorique, soit par un gaz particulier, qu'il appelle *gaz thermal*, et qui n'est peut-être, selon lui, que du pur azote. Il pensait, en outre, mais avec raison cette fois, que ce gaz était retenu très-légèrement dans les eaux sulfureuses, et qu'il importait, en conséquence, de les prendre le plus près possible de la source.

237. Pour connaître la nature des autres gaz que renfermait l'Eau de soufre, j'en ai distillé une nouvelle portion dans un appareil à peu près semblable au précédent, en faisant arriver l'extrémité du tube dans un flacon plein d'eau distillée, et renversé sur une cuve hydro-pneumatique. L'eau de la cornue, chauffée graduellement, ne se troubla qu'au terme de l'ébullition, qui fut soutenue pendant une heure, après quoi tous les gaz qu'elle contenait avaient passé dans le récipient et en avaient déplacé une certaine quantité d'eau.

238. Une portion de ce gaz fut transvasée, sous l'eau, dans une petite cloche courbe, et mise en contact avec un morceau de potasse caustique, qui en

absorba une faible partie. Le reste du gaz éteignait les corps en combustion, ne troublait pas l'eau de chaux et ne rougissait pas la teinture de tournesol. Le phosphore humide, avec lequel il fut mis en contact pendant plusieurs heures, n'a pu y déceler la moindre trace d'oxygène. C'était de l'azote pur.

Le gaz obtenu par la distillation de l'Eau de soufre était donc formé en grande partie d'azote et d'une petite portion d'acide carbonique.

239. Pour prouver plus exactement encore la présence de l'acide carbonique libre dans cette Eau, j'en ai entièrement rempli un matras, au col duquel était adapté un tube recourbé, qui se rendait dans un flacon aux trois quarts plein d'eau de chaux et d'ammoniaque caustique (1). La chaleur fit d'abord dégager du matras quelques bulles de gaz, qui ne troublèrent pas l'eau du récipient ; mais sitôt que celle de soufre eut atteint 80° cent. environ, l'eau de chaux commença à se troubler, et plus encore lorsqu'elle arriva au terme de l'ébullition.

Dans cette expérience, la chaleur décompose les bi-carbonates que l'Eau peut tenir en dissolution, et l'acide carbonique qui s'en dégage vient se mêler à celui qui y existe à l'état de liberté ; mais comme ce

(1) Le tube doit plonger presque jusqu'au fond du flacon entre l'ouverture duquel et lui toute communication d'air doit être prévenue par un bouchon enfoncé avec peu de force. L'ammoniaque empêche le gaz acide carbonique de s'échapper avec les vapeurs sans être absorbé.

ne sont ici que des essais qualitatifs, nous verrons bientôt comment on peut séparer le gaz carbonique libre d'avec celui qui se trouve combiné, et le moyen d'assigner à chacun leur valeur relative (253).

240. Comme les acides sulfureux et chlorhydrique se sont quelquefois rencontrés dans certaines eaux minérales, quoique en très-petite quantité, j'ai dû m'assurer si celles de soufre en contenaient. Pour cela, j'en ai distillé une portion dans un appareil fermé, et le produit de la distillation a été reçu dans un flacon contenant de la teinture bleue de tournesol. Après avoir soutenu l'ébullition pendant une heure, la couleur bleue de cette teinture n'avait subi aucune altération.

241. Enfin, une dernière expérience de ce genre a dû être faite pour savoir si l'Eau de soufre ne renfermait pas quelques traces de carbonate d'ammoniaque. A cet effet, j'en ai distillé une nouvelle portion dans une cornue de verre, en faisant arriver les vapeurs, à l'aide d'un tube recourbé, dans un flacon aux trois quarts plein d'eau distillée, aiguisée d'un peu d'acide chlorhydrique. Après une heure d'ébullition, la majeure partie de l'eau du récipient a été évaporée dans une capsule de porcelaine, et le reste réduit à siccité dans un creuset de platine couvert et chauffé jusqu'au rouge. Après l'opération, la surface intérieure du couvercle ne contenait aucune trace de sel ammoniac. Le creuset ne renfermait qu'un léger résidu, provenant de quelques substances que la distil-

lation avait mécaniquement entraînées. Ce résidu traité par la potasse caustique, n'a pas laissé dégager d'odeur ammoniacale (1).

242. Pendant toutes les distillations précédentes, l'Eau de soufre ne s'est jamais colorée avant ni après l'ébullition, phénomène que présentent certaines eaux sulfureuses, qui offrent diverses teintes lorsqu'on les soumet, en vase clos, à l'action de la chaleur.

243. D'après ce qui précède, l'Eau de soufre renferme, 1° de l'acide sulfhydrique libre, sans sulfure ni sulfhydrate; 2° de l'acide carbonique libre, et enfin de l'azote. Elle ne renferme point d'oxygène, et les expériences 240 et 241 n'y laissent soupçonner aucune trace d'acides sulfureux et chlorhydrique, ni de carbonate d'ammoniaque.

244. Il reste à examiner la nature du gaz qui se dégage spontanément par bulles le long du canal de la source des Eaux de soufre, et dont j'ai déjà parlé en faisant la description de la grotte où cette source sourd (18).

Pour me procurer une certaine quantité de ce gaz,

(1) Quand on veut ainsi reconnaître de très-petites quantités de gaz ammoniac qui peuvent échapper à l'odorat, on mouille l'extrémité d'un tube de verre avec de l'acide chlorhydrique étendu, et on l'approche du corps d'où le gaz doit se dégager. Pour peu qu'il y en ait, il se manifeste de légères vapeurs blanches dues à la formation du sel ammoniac. Il faut nécessairement se servir d'acide chlorhydrique étendu pour mouiller le tube, parce que cet acide concentré répand à l'air des vapeurs blanches qui pourraient être confondues avec celles que produit le chlorhydrate d'ammoniaque formé.

j'ai exactement rempli d'Eau un grand flacon de verre à large ouverture, dont l'orifice plongeait au-dessous du niveau du liquide. Le flacon ainsi fixé, a été laissé quelque temps en repos, pour permettre au gaz de s'y rassembler en quantité suffisante. Le lendemain, l'appareil à moitié plein de gaz fut transporté, à l'aide d'une cuvette sur laquelle il était toujours tenu renversé, dans une cuve remplie d'Eau chaude prise à la source, afin de pouvoir être manié plus commodément.

245. J'en ai fait passer une portion dans une petite éprouvette qui a été débouchée sur le mercure, et dans laquelle j'ai introduit un morceau de potasse caustique, pour absorber l'acide carbonique. Après l'absorption, qui fut assez faible, le reste du gaz a été mis en contact avec du phosphore humide (toujours sur le mercure), qui ne s'est pas entouré de nuages, et vingt-quatre heures après, il n'y avait eu aucune absorption. C'était de l'azote pur, car il était sans couleur, éteignait les corps en combustion, ne troublait pas l'eau de chaux et ne rougissait pas la teinture de tournesol. Il avait une faible odeur sulfureuse, due à une petite portion de gaz sulfhydrique, qui avait été mécaniquement entraînée dans le flacon par l'ascension des autres gaz qui s'y étaient rassemblés.

Je conclus des expériences précédentes, que le gaz qui se dégage par bulles le long du canal de la source des Eaux de soufre, est presque entièrement formé

d'azote et d'une petite quantité d'acide carbonique (265).

En 1822, M. le chevalier Gimbernat reconnut déjà que ce gaz jouissait de toutes les propriétés de l'azote; mais il n'y accusa point d'acide carbonique. Quelques années après (1827), M. le chevalier Michelotti, docteur de collège à l'Université de Turin, vint confirmer les mêmes résultats; et il est à regretter que le temps n'ait pas permis à ce savant professeur de multiplier des recherches dans lesquelles la science aurait beaucoup gagné.

§ 2.

ANALYSE QUANTITATIVE GAZEUSE.

DES PRÉCAUTIONS A PRENDRE

ET DE QUELQUES MANIPULATIONS PARTICULIÈRES DANS L'ANALYSE DES GAZ.

246. Comme dans l'analyse des gaz on juge du poids des corps par leur volume, leur pesanteur spécifique étant connue, il est nécessaire, d'après cela, d'observer l'état du thermomètre et celui du baromètre, ou, en d'autres termes, il faut tenir compte de la pression à laquelle ils sont soumis, de leur tempé-

rature, et même, lorsqu'ils sont en contact avec l'eau, de leur état hygrométrique. Ce principe est fondé sur ce que les gaz se dilatent tous d'une manière égale (toutes circonstances égales d'ailleurs). Cette dilatation est de $\frac{1}{0,00375}$ du volume qu'ils occupent à zéro, après avoir d'abord calculé quel serait à zéro le volume du gaz mesuré.

Quant à l'observation de l'état du baromètre, pour les changemens qu'il peut éprouver pendant le cours d'une expérience, ces changemens se réduisent souvent à rien, lorsque celle-ci ne dure pas plusieurs jours. Cependant j'en ai toujours tenu compte. D'ailleurs, la détermination des changemens que les variations du baromètre font subir au volume d'un gaz est fort simple, puisque ces changemens sont en raison inverse de ceux du baromètre. Ainsi, le volume de deux quantités égales des gaz mesurés à 0^m 760 et à 0^m 750 de hauteur barométrique, sont, l'un à l'égard de l'autre, dans la proportion de 0^m 750 à 0^m 760. Par conséquent, si le volume d'un de ces gaz était 100 à 0^m 760 d'élévation barométrique, il devient 101,3 à 0,750. On voit par l'exemple ci-dessus que lorsque le baromètre monte, le gaz se contracte, et qu'il se dilate au contraire quand celui-ci vient à baisser.

247. Nous trouvons tout le contraire dans l'observation de la température de l'air. En effet, les gaz se dilatent toujours par une élévation de température, et nous avons vu plus haut que cette dilatation forme

le 0,00375 du volume (1) qu'ils occupent à zéro. Ensuite on trouve aisément combien il faut ajouter à ce volume, lorsqu'on mesure le gaz à une température quelconque au-dessus de zéro. Ainsi, par exemple, on a mesuré 100 volumes de gaz à 10 degrés au-dessus de zéro, et l'on veut savoir quel volume ce gaz aurait à 20°. Si les 100 volumes avaient été mesurés à zéro, et qu'ensuite la température se fût élevée de 10°, ils auraient augmenté de $10 \times 0,00375$, c'est-à-dire de 0,0375 de leur volume, ce qui aurait produit 103,75 volumes. Si la température avait monté à 20°, ils auraient augmenté de $20 \times 0,00375$, c'est-à-dire de 0,075 de leur volume, ce qui aurait produit 107,5 volumes. Ainsi donc, 100 volumes d'un gaz quelconque mesuré à 10°, sont au même gaz mesuré à 20°, comme 103,75 sont à 107,5; par conséquent, les 100 volumes mesurés à 10° deviennent 103,61 volumes mesurés à 20°.

248. Biggs indique une méthode qui est bien plus simple. Elle est basée sur ce que 266,7 volumes d'air à zéro, augmentent d'un volume à chaque degré du thermomètre. Si donc, dans l'exemple précédent, on ajoute 20 à 266,7, on obtient 286,7 exprimant le volume à 20°. Ajoute-t-on de même 10 à 266,7, on a 276,7 volumes à 10°. Alors on pose la proportion

(1) Cette proportion est pour le thermomètre centigrade. Pour celui de Réaumur, il faut, pour chaque degré, ajouter ou retrancher 0,0046875 du volume, et 0,002085 pour celui de Fahrenheit.

suivante : $276,7 : 286,7 :: 100 : x = 103,61$. On arrive donc ainsi au même résultat par un calcul bien plus court.

249. Quand on mesure des gaz, outre l'observation de l'état du baromètre et de leur température, il est d'autres circonstances auxquelles on doit avoir égard. Il faut bien se garder de toucher la mesure avec les doigts; on la saisit avec de petites pincettes en fer; et si, dans le cours de l'expérience, le gaz acquiert une autre température que celle de l'air ambiant, on le laisse en repos pendant une heure au moins, et d'autant plus long-temps que le vase qui le renferme offre un plus grand diamètre.

250. Il faut enfoncer la mesure jusqu'à ce qu'on ait bien égalisé le niveau intérieur et le niveau extérieur du mercure, après quoi on note l'état du baromètre et celui du thermomètre. On rend les niveaux égaux, parce que si la surface du mercure contenu dans le tube ou la mesure est au-dessous du niveau de la surface du mercure extérieur, le gaz est comprimé, tandis qu'il est dilaté si au contraire la mesure contient assez peu de gaz pour que le mercure s'y trouve à un niveau plus élevé que celui du métal extérieur.

Cependant, il est souvent difficile, quand on opère sur du mercure, de s'en procurer assez pour en remplir une cuve dont la profondeur permette d'enfoncer la mesure jusqu'à égalité parfaite des deux niveaux. On peut alors suppléer au manque de métal de la manière suivante : après avoir introduit le gaz dans le

tube gradué, j'ai exactement fermé l'ouverture de celui-ci avec l'index, puis je l'ai transporté dans une éprouvette à pied remplie avec le mercure de la cuve. De cette manière il m'a été facile de rendre égaux les niveaux intérieur et extérieur, et de mesurer exactement le gaz après l'avoir laissé en repos pendant quelque temps.

M. Berzélius conseille, dans ce cas, de mesurer avec toute la précision possible la hauteur dont la surface du mercure intérieur dépasse celle du mercure extérieur, et de la retrancher de la hauteur du baromètre. Ainsi donc, si le baromètre est à 23 pouc. $\frac{1}{2}$, et que le mercure du verre gradué soit plus haut de 1 pouce $\frac{3}{4}$ que celui de la cuve, on déduit 1 pouce $\frac{3}{4}$ de 23 $\frac{1}{2}$, et il reste 21 pouces $\frac{3}{4}$. De cette manière, le gaz a la même densité que s'il avait été mesuré à une hauteur barométrique de 21 pouces $\frac{3}{4}$. Si au contraire, la surface du mercure intérieur est plus basse que la surface du mercure extérieur, on n'a qu'à soulever le tube gradué avec des pincettes, jusqu'à ce que les deux niveaux soient parfaitement établis.

251. Pour transvaser un gaz, on remplit d'abord le tube de mercure (ou d'eau, si l'on opère sur ce liquide,) en ayant soin qu'il ne contienne plus d'air attaché à ses parois. Ensuite, le tenant d'une main, l'extrémité ouverte plongée dans le liquide, on y fait passer le gaz au moyen d'un petit entonnoir que l'on soutient avec la main qui tient le tube; on se sert de

L'autre main pour prendre le vase qui contient le gaz , et dont l'ouverture doit plonger dans le liquide comme celle du tube , et l'on engage peu à peu l'ouverture de ce vase sous l'entonnoir en penchant un peu le vase même. Lorsqu'on a fait passer dans le tube la quantité de gaz voulue , on remplit une éprouvette en la plongeant dans la cuve où se fait l'opération pour y recevoir le tube. On enlève le tout , après quoi saisissant le tube , non plus avec les doigts pour ne pas l'échauffer , mais avec une pince , on attend qu'il soit à la même température que l'atmosphère. Ensuite , rendant égaux les niveaux extérieur et intérieur , on lit sur la division du tube la quantité de gaz qu'il renferme , et l'on note de suite la pression et la température pour en tenir compte , si elles viennent à changer dans le cours de l'expérience.

252. Enfin , lorsqu'on fait absorber une portion du gaz par un liquide , il faut tenir compte de la pression de ce liquide qui se trouve sur le mercure ; cependant , lorsqu'on le peut , il vaut mieux l'absorber avec du papier brouillard qu'on introduit dans le tube au moyen d'une tige en fer , ou encore le soutirer à l'aide d'une pipette recourbée.

§ 3.

1° DÉTERMINATION DE L'AZOTE ET DE L'ACIDE CARBONIQUE.

253. Si dans la plupart des analyses qualitatives des gaz on peut obtenir , en opérant sur l'eau , des

résultats suffisamment exacts , il n'en est pas de même s'il s'agit d'en déterminer rigoureusement la quantité. Aussi , dans ce dernier cas , l'emploi du mercure devient-il de toute nécessité.

Pour déterminer la quantité d'azote et d'acide carbonique que renferme l'Eau de soufre , j'en ai rempli un ballon d'une capacité connue , auquel était adapté un tube recourbé plein d'Eau lui-même , et dont l'extrémité s'engageait sous un appareil à mercure. L'Eau , chauffée graduellement , a été entretenue en ébullition jusqu'à ce qu'il ne se dégageât plus de gaz.

Dans cette expérience , tous les gaz passent dans l'éprouvette avec une certaine quantité d'eau qui retient de l'acide carbonique , dont il faut tenir compte. On y parvient assez exactement en mesurant cette eau après l'avoir agitée avec le gaz pour la saturer , et se rappelant que , sous la pression ordinaire et à la température de 20 degrés , elle dissout un volume de ce gaz.

254. J'ai obtenu , terme moyen de plusieurs expériences , 38,29 centimètres cubes de gaz total pour mille grammes d'Eau.

Ce gaz ne se compose que d'azote et d'acide carbonique , l'Eau de soufre ne renfermant pas d'oxygène. Quant au gaz sulfhydrique , qui se dégage aussi avec les autres gaz pendant l'ébullition , et de la détermination duquel il sera bientôt question (268) , j'en ai toujours privé l'Eau en déterminant d'abord le volume du mélange gazeux obtenu par l'ébullition , et faisant

ensuite absorber le gaz sulfhydrique par une dissolution d'acétate de plomb, à laquelle on a ajouté de l'acide acétique libre, ou bien encore en ajoutant à l'Eau une dissolution de sulfate de cuivre avant de la porter à l'ébullition.

255. Pour connaître les quantités respectives des deux gaz obtenus (254), j'en ai fait passer 20 centimètres cubes dans un tube gradué, après quoi j'y ai introduit, à travers le mercure et à l'aide d'un fil de fer mince, un morceau d'hydrate de potasse (potasse caustique), puis j'ai fortement agité le tout en fermant exactement l'extrémité du tube avec le doigt. Ayant ensuite débouché le tube sous le mercure, il y a eu ascension du métal, causée par l'absorption du gaz carbonique. Après m'être assuré que tout ce dernier gaz avait été absorbé (ce que l'on reconnaît facilement, lorsqu'après avoir agité plusieurs fois le mélange de gaz avec la potasse, le mercure ne monte plus dans le tube), j'ai mesuré le gaz restant, en observant toutefois les précautions indiquées (246 et suiv.) Le résidu était de 13,20 centimètres cubes. Donc, 6,80 avaient été absorbés par la potasse. D'après cela, mille grammes d'Eau de soufre soumis à l'ébullition fournissent 38,29 centim. cubes de gaz, composé de :

	centim. cubes.		grammes.
Acide carbonique.	13,02	} 38,29	{ 0,026
Azote.	25,27		

256. Cette quantité d'acide carbonique ne préexiste

pas tout entière à l'état de liberté dans l'eau minérale. Celle-ci renferme des carbonates qu'elle tient en dissolution à la faveur d'un excès d'acide carbonique libre, et qui, à la température de l'eau bouillante, laissent dégager une portion de leur acide en se changeant en mélange variable de carbonate neutre et de bi-carbonate. Or, en comparant la quantité de gaz carbonique dégagé à la quantité de carbonates simples obtenus dans le cours de l'analyse, et connaissant d'ailleurs la composition des bi-carbonates comparée à celle des carbonates ordinaires, il sera facile de connaître la quantité d'acide carbonique libre et celle qui se trouve combinée.

257. On emploie quelquefois la méthode suivante, pour apprécier tout à-la-fois la quantité d'acide carbonique libre contenu dans les Eaux, et la quantité d'acide combiné. Elle consiste à verser dans l'Eau une solution de chlorure de barium, à laquelle on a ajouté de l'ammoniaque, et à soustraire le tout au contact de l'air. Il en résulte un précipité composé tout à-la-fois, 1° de carbonate de baryte, dû à la décomposition du chlorure de barium par les carbonates contenus dans l'eau minérale; 2° de sulfate de baryte, dû à l'action du même chlorure et des sulfates de cette Eau. On traite ce précipité par l'acide chlorhydrique faible, qui dissout le carbonate de baryte sans toucher au sulfate, puis on connaît la quantité d'acide carbonique d'après la quantité de baryte dissoute dans l'acide chlorhydrique. Le sulfate de baryte

obtenu peut servir à estimer la quantité d'acide sulfurique, afin de confirmer les résultats obtenus précédemment (200).

Cette méthode, selon M. Thénard, est la seule applicable aux eaux gazeuses, et doit être employée exclusivement quand l'Eau contient en outre des carbonates. Ce célèbre chimiste conseille de remplir une bouteille en la plongeant dans la source même, de la boucher avant de la retirer, et de la déboucher ensuite dans la solution de chlorure de barium chargée d'ammoniaque.

258. Si, au lieu de soumettre à l'ébullition l'Eau de soufre au sortir de sa source, on lui fait préalablement subir à l'air une exposition de quelques heures, le gaz que l'on obtient alors est différent. En effet, cette Eau, exposée à l'air, y absorbe de l'oxygène et perd une grande portion d'azote. Le volume du gaz acide carbonique diminue aussi, mais dans une proportion moins grande que ce dernier. D'après cela, il est permis de dire que, dans l'exposition de l'Eau à l'air, la quantité d'acide carbonique augmente, comparaison faite avec la quantité du gaz azote restant. J'ai reconnu, par expérience, que cette augmentation était d'autant plus grande que l'exposition de l'Eau à l'air avait été plus prolongée.

259. La quantité totale des gaz dégagés dans ce cas a été, terme moyen de deux expériences, de 15,72 centim. cubes pour mille grammes d'Eau.

Nous avons vu (254) que la même quantité d'Eau

soumise à l'ébullition sans avoir subi le contact de l'air, en fournissait 38,29. Ces 15,72 centim. cubes de gaz se composent d'azote, d'acide carbonique et de l'oxygène absorbé au contact de l'air (261.) Je vais entrer dans quelques détails au sujet de la détermination quantitative du dernier de ces gaz.

2° Détermination de l'oxygène.

260. La détermination quantitative de l'oxygène peut se faire de deux manières : ou avec l'hydrogène, ou avec le phosphore.

1° Après avoir mesuré dans un tube gradué un certain volume de gaz, que je suppose ici être composé d'acide carbonique, d'azote et d'oxygène, on absorbe le premier par la potasse (255) et on mesure le résidu. On introduit ce résidu dans un eudiomètre à eau ou à mercure ; on y fait passer du gaz hydrogène en excès, mais en volume déterminé, et l'on excite à travers leur mélange une étincelle électrique, soit avec une bouteille de Leyde, soit avec un électrophore. L'étincelle électrique en élèvera la température jusqu'au rouge et en opérera la combinaison. On mesure le résidu, et retranchant celui-ci du volume du mélange, on en conclut l'absorption. Comme dans cette expérience il ne se produit que de l'eau, et que l'eau est composée de deux volumes d'hydrogène et d'un volume d'oxygène, cette absorption divisée par trois, fait connaître la quantité d'oxygène qui, retrans-

chée elle-même du volume de gaz sur lequel on opère, donne la quantité d'azote. Supposons, par exemple, que le mélange introduit dans l'eudiomètre soit

de.	55	} 108
L'hydrogène, de.	53	
Le résidu après l'étincelle, de	46	
L'absorption sera de	60	
L'oxygène, de $\frac{60}{3}$	20	
L'azote sera donc de. . . .	35	

261. Pour absorber l'oxygène par le phosphore, j'ai fait passer dans un tube gradué les 15,72 centim. cubes de gaz obtenu (159), et j'ai absorbé l'acide carbonique par la potasse. Après avoir noté le volume du gaz restant, sa pression et sa température, j'ai introduit dans le tube un peu d'eau et un cylindre de phosphore, à l'aide d'une tige de fer. Le phosphore s'est de suite entouré de nuages, dus à la formation de l'acide hypo-phosphorique, qui, par lui-même, est solide, mais se dissout dans l'eau ajoutée en la rendant acide. Lorsque toutes les vapeurs de l'appareil ont été dissipées, j'ai encore attendu quelques heures pour être bien sûr que tout l'oxygène avait été absorbé, puis j'ai retiré le phosphore et mesuré le résidu, en tenant compte des changemens de température et de pression qu'avait éprouvés l'atmosphère pendant le cours de l'expérience. Ce résidu était de l'azote chargé de très-peu de phosphore, qui occupe le même volume que le gaz azote pur.

Deux expériences de ce genre ont fourni, sur 15,72 centim. cubes de gaz :

	1 ^{re} expér.	2 ^e expér.	terme moyen.
Azote	6,56	6,63	6,595
Acide carbonique.	6,00	5,95	5,975
Oxygène	3,16	3,14	3,150
	15,72	15,72	15,720

262. Le phosphore n'absorbe pas l'oxygène à une température qui ne dépasse pas 27° et sous la pression de 0^m 76. Mais si l'on vient à diminuer la pression, M. Bellani de Monza a observé le premier que le phosphore alors s'entoure de nuages, devient lumineux dans l'obscurité et absorbe peu à peu tout le gaz, en donnant lieu à de l'acide hypo-phosphorique. Plus on diminue la pression, moins il faut de chaleur pour produire la combustion, qui n'aura plus lieu à + 5° et au-dessous. L'addition d'une certaine quantité d'azote, d'hydrogène ou d'acide carbonique, à un volume donné d'oxygène, équivaut à une diminution de pression relativement à la combustion du phosphore, dans ce dernier gaz, au-dessous de 27°; voilà pourquoi, dans l'expérience précédente (261), le phosphore a absorbé l'oxygène et en a isolé l'azote.

Comment agit l'eau que l'on ajoute? On pensait qu'elle était la cause de l'union de l'oxygène avec le phosphore, et que l'acide hypo-phosphorique n'était qu'une combinaison d'eau, de phosphore et d'oxygène. M. Thénard a prouvé, 1° qu'elle n'agit réellement

qu'en dissolvant l'acide hypo-phosphorique qui se forme sans cesse à la surface du phosphore , et qui y resterait appliqué si l'air n'était point humide ; elle entraîne donc cet acide à mesure qu'il se forme , et entretient un contact continuuel entre le phosphore non brûlé et l'air ; 2° que , bien que l'humidité favorise la combinaison du phosphore et de l'oxygène , ces deux corps , parfaitement secs , peuvent aussi se combiner. (Thénard , 6^e édit. , t. I , p. 203.)

263. Lorsque les Eaux de soufre se trouvent altérées par des eaux étrangères , ce qui arrive quelquefois à la suite de grandes pluies , la quantité d'acide carbonique augmente , et elle se réduit à sa quantité primitive ou ordinaire , à mesure que l'Eau revient à son état normal. Ensuite , l'Eau prise à la source et soumise à l'ébullition , fournit de l'oxygène , bien qu'on ait pris le plus grand soin pour la priver du contact de l'air.

Cent parties de gaz obtenu par l'ébullition de l'Eau prise dans cet état de mélange , se sont trouvées formées de :

	1 ^{re} expér.	2 ^e expér.	terme moyen.
Azote.	43,01	43,59	43,300
Acide carbonique	51,03	50,18	50,605
Oxygène.	5,96	6,23	6,095
	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>

264. Le mélange des eaux étrangères avec les sources thermales d'Aix se reconnaît d'ailleurs facilement aux caractères sulfureux que celles de soufre

perdent plus ou moins complètement , et à la température de toutes deux , qui diminue de plusieurs degrés (31).

Les expériences précédentes nous apprennent que les Eaux de soufre ne renferment de l'oxygène que lorsqu'elles sont mélangées avec des eaux étrangères , ou qu'on les a laissées exposées à l'air ; tandis qu'elles ne contiennent pas un atôme de ce gaz quand elles sont dans leur état de pureté.

265. J'ai fait connaître précédemment (245) la nature du gaz qui se dégage par bulles le long du canal de la source des Eaux de soufre. Les quantités respectives de l'azote et de l'acide carbonique qui le composent , ont été déterminées par les moyens indiqués (255).

Voici le résultat de quatre expériences , faites chacune sur 23 centim. cubes de ce gaz.

	1 ^{re} expér.	2 ^e expér.	3 ^e expér.	4 ^e expér.	terme moyen.
Azote.	21,40	21,80	21,20	21,60	93,48
Acide carbon.	1,60	1,20	1,80	1,40	6,52
	<u>23,00</u>	<u>23,00</u>	<u>23,00</u>	<u>23,00</u>	<u>100,00</u>

266. Si , au lieu d'analyser ce gaz encore chaud , c'est-à-dire immédiatement après l'avoir recueilli , on le laisse refroidir , on le trouve alors entièrement formé d'azote. Dans ce cas , l'acide carbonique se dissout probablement dans l'eau sur laquelle le gaz a séjourné , dissolution à laquelle , sans doute , la pression atmosphérique a une certaine part.

267. Enfin , je ferai observer qu'ayant répété mes expériences eudiométriques à différentes époques , le phosphore avait semblé, dans quelques cas seulement, annoncer la présence d'une faible proportion d'oxygène dans le gaz qui se dégage spontanément de la source des Eaux de soufre. Sans doute qu'alors ces Eaux se trouvaient altérées par les eaux pluviales (263). Pour n'avoir plus de doute à cet égard (bien que la nature sulfureuse de l'Eau ne permît pas semblable hypothèse), je recueillis de ce gaz à deux époques différentes, où les Eaux de soufre jouissaient de toutes leurs propriétés sulfureuses et de leur maximum de température. Je traitai ensuite chacun de ces gaz par du bi-oxyde d'azote bien pur , au moyen de quoi je n'obtins que des résultats tout-à-fait négatifs relativement à la présence de l'oxygène. Pour faire l'expérience comparative , je fis passer quelques bulles d'air atmosphérique dans la cloche qui renfermait le mélange de gaz , et aussitôt on vit apparaître une légère teinte orangée due à la formation de l'acide hypo-azotique.

Quelquefois , lorsque la quantité d'oxygène est très-faible , les vapeurs jaunes d'acide hypo-azotique apparaissent à peine. Dans ce cas , après avoir fait passer un peu de gaz dans l'éprouvette , on y introduit, par le moyen d'un tube , un papier bleu de tournesol humecté et très-sensible attaché à son sommet. On y fait ensuite passer du bi-oxyde d'azote , et pour peu que le mélange contienne d'oxygène , le papier sera

rougi à l'instant par la formation de l'acide hypo-azotique. Cette expérience , comme celles qui précèdent , n'a pu laisser soupçonner , dans le gaz qui se dégage de la source des Eaux de soufre , la plus petite trace d'oxygène ; d'où je conclus que lorsque ce gaz s'y rencontre , sa présence ne peut être qu'accidentelle , ou ne peut provenir que d'une circonstance étrangère à la nature de ces Eaux (31 , 263).

3° Détermination du gaz acide sulfhydrique.

268. La détermination de l'acide sulfhydrique se fait toujours au moyen de l'azotate d'argent , à la dissolution duquel on a ajouté de l'ammoniaque. On ne peut pas se servir d'acétate de plomb pour connaître la quantité de soufre combiné que renferme une eau minérale , parce que , avec le sulfure de plomb , il se précipite aussi du sulfate , du carbonate et quelquefois même du chlorure de ce métal. Quelques chimistes se servent du sulfate de cuivre qui précipite bien du sulfure de cuivre seul , quand on a eu soin d'ajouter un acide libre à sa dissolution ; mais comme le sulfure de cuivre absorbe rapidement l'oxygène de l'air pendant qu'on le filtre , pour passer à l'état de sulfate , on n'obtient pas , par ce moyen , des résultats aussi exacts qu'avec le sulfure d'argent , qui est plus pesant et inaltérable à l'air. On doit donc accorder la préférence à la dissolution d'azotate d'argent toutes les fois qu'il s'agit de déterminer la quantité de principe sulfureux contenue dans une eau minérale.

269. En conséquence, le 1^{er} septembre 1836 j'ai versé dans un grand ballon contenant 10 kilogr. d'Eau de soufre, un excès d'une dissolution d'azotate d'argent, puis un léger excès d'ammoniaque. Après avoir fortement agité le mélange, la liqueur a été laissée en repos pendant quelque temps, et bientôt le sulfure d'argent s'est trouvé rassemblé au fond du ballon sous forme d'une poudre noire. Après avoir décanté la majeure partie de la liqueur qui le surnageait, et qui était du reste parfaitement limpide, j'ai recueilli le précipité sur un filtre pesé, et l'ai fait sécher après l'avoir bien lavé.

270. Comme la dissolution d'argent précipite, avec le sulfure de ce métal et à l'état de chlorure d'argent, toutes les combinaisons du chlore qui peut exister dans l'eau minérale, l'ammoniaque qu'on ajoute dissout le chlorure et ne touche pas au sulfure. Il ne faut pas mettre un trop grand excès de cet alcali, qui, seul, détermine ordinairement, dans la plupart des Eaux, un précipité qui se joint au sulfure et altère ainsi les résultats. M. Henri Rose conseille, dans ce cas, d'ajouter de l'ammoniaque à l'eau minérale avant d'y verser la dissolution d'azotate d'argent, de séparer par la filtration le précipité formé, et de précipiter ensuite du sulfure d'argent par les moyens ordinaires.

Je ne pense pas que cette méthode puisse être mise en pratique sur une Eau qui contient, comme celle de soufre, du gaz acide sulfhydrique libre, qui s'échapperait sans doute en grande partie pendant l'opéra-

tion. Il convient de précipiter d'abord l'Eau par l'azotate d'argent, de redissoudre le chlorure d'argent par l'ammoniaque que l'on ajoute peu à peu, et de s'arrêter quand on a mis un très-léger excès de cet alcali. Il vaut encore mieux précipiter d'abord l'eau minérale par l'azotate d'argent, et traiter le précipité lavé par l'ammoniaque pour en séparer le chlorure. En opérant ainsi, j'ai toujours obtenu du sulfure d'argent très-noir, exempt de toute matière étrangère.

271. Cette première expérience a fourni gram. 3,019 de sulfure d'argent. Le sulfure d'argent contient en proportions et en atômes :

1 d'argent 1351,60 + 1 de soufre 201,16 = AgS, 1552,76.

En établissant la proportion suivante, il est facile de connaître la quantité de soufre renfermée dans les 3 gram. 019 de sulfure d'argent obtenu. Ainsi :

$1552,76 : 201,16 :: 3,019 : x = 0,3911$.

On trouve de cette manière que 3 gram. 019 de sulfure d'argent renferment 0 gram. 3911 de soufre.

Connaissant la composition du gaz sulfhydrique, on saura facilement à quelle quantité de ce gaz répondent les 0 gram. 3911 de soufre du sulfure.

Le gaz acide sulfhydrique renferme :

En proportions : 1 de soufre 201,16 + 1 d'hydrogène 12,479 = 213,639.

En atômes : 1 de soufre 201,16 + 2 d'hydrogène 12,479 = H₂S.

Or, $201,16 : 213,639 :: 0,3911 : x = 0,4153$.

0 gram. 3911 de soufre produisent donc 0 gram. 4153 d'acide sulfhydrique en poids. Pour convertir cette quantité de gaz en volumes, il suffit de savoir que 1000 centimètres cubes de ce gaz à 0 de température et à 0^m 76 d'élévation barométrique, pèsent 1 gram. 53008. Ainsi :

$$1,53008 : 1000 :: 0,4153 : x = 271,42.$$

On voit que 0 gram. 4153 d'acide sulfhydrique équivalent à 271,42 centimètres cubes en volumes.

272. Lorsque je fis cette première expérience, la température des Eaux de soufre était à 45 degrés cent., et elles se trouvaient aussi sulfureuses qu'elles l'ont jamais été. Comme il importait de connaître la variation que leur principe sulfureux devait nécessairement éprouver à diverses époques de l'année, j'ai dû en déterminer la quantité dans chaque saison, en ayant soin toutefois de choisir pour cela le temps où ces Eaux se trouvaient le moins possible altérées par les eaux étrangères.

Les Eaux de soufre peuvent être regardées comme pures lorsque leur température n'est pas au-dessous de 42 degrés centigr., et que les dissolutions de plomb et d'argent y occasionnent des précipités bruns plus ou moins foncés.

Voici le résultat des expériences de ce genre faites chacune sur dix kilogr. d'Eau et à diverses époques de l'année.

	Sulfure d'argent.	Soufre.	Acid. sulfhydriq.	
	gram.	gram.	gram.	cent. cub.
1 ^{re} expér. le 1 ^{er} sept. 1836.	5,019	0,5911	0,4153	271,42
1 ^{re} id. bis le 2 sept. 1837.	5,010	0,5899	0,4140	270,57
2 ^e id. le 28 février 1837.	2,520	0,3264	0,5466	226,52
3 ^e id. le 21 avril 1837.	2,570	0,3070	0,5260	215,06
5 ^e id. bis le 28 avril 1837.	2,450	0,5147	0,5542	218,42
4 ^e id. le 25 juin 1837.	5,070	0,5964	0,4209	275,08
5 ^e id. le 28 juillet 1837.	2,940	0,5808	0,4044	264,50
6 ^e id. le 18 janvier 1838.	2,240	0,2901	0,5080	201,29

Ces résultats démontrent clairement que ces Eaux sont plus sulfureuses en été qu'en hiver; ce que vient encore confirmer la proportion de chaque résultat entre eux. En prenant le terme moyen de ces six expériences, celui de juin, juillet et septembre 1836, et enfin celui de février, avril (le 21) 1837, et janvier 1838, on aura la quantité moyenne du principe sulfureux des Eaux de soufre, pour l'année, pour l'été et pour l'hiver. (Voy. le tableau à la fin du chapitre.)

273. Ces données ne s'accordent guère avec celles qu'ont obtenues MM. Socquet et Thibaud. Ces deux chimistes n'ont trouvé que 0 gr. 0950 d'acide sulfhydrique (62 centim. cubes) sur dix kilogr. d'Eau de soufre, quantité qui n'est pas même le tiers de celle que j'ai reconnue sur un semblable volume d'Eau. Cette différence énorme vient sans doute des procédés dont ils se sont servis; j'ignore celui qu'a mis en usage M. Thibaud; mais voici en peu de mots le résumé de l'opération par laquelle M. Socquet est parvenu à estimer la quantité de principe sulfureux contenue dans

l'Eau de soufre , et qui se trouve décrite en entier page 140 de son ouvrage. Il a cherché à convertir en acide sulfurique le soufre du gaz sulfhydrique , en faisant arriver dans une bouteille à moitié pleine d'acide muriatique oxigéné (chlore liquide) , et à l'aide d'un tube recourbé, tous les gaz dégagés de dix litres de cette Eau , prise à la source et soumise à l'ébullition dans un grand matras de verre , avec addition préalable d'une livre d'alcool , pour porter , dit-il , le gaz hépathique plus facilement à l'état gazeux. Il a ensuite précipité l'acide sulfurique formé par un sel de baryte , d'où il a déduit la quantité de soufre.

Dans cette opération , il est difficile que tout le soufre de l'acide sulfhydrique se transforme en acide sulfurique par l'action oxigénante du chlore ; il en est resté sans doute une portion à l'état de pureté qui a échappé à l'opérateur , ce qui a dû lui causer une perte inévitable. Ensuite , il est très-probable que M. Socquet a fait ses expériences à une époque où ces Eaux se trouvaient altérées , puisque les précipités qu'il a obtenus avec les dissolutions de plomb et d'argent , étaient très-peu colorés au lieu d'être d'un brun noir ; en outre , ne les ayant pas répétées , le résultat qu'elles ont offert ne pouvait avoir toute la justesse qu'il est permis de désirer et que l'on peut obtenir.

*A quel état de combinaison se trouvent les élémens
contenus dans l'Eau minérale?*

274. Si l'analyse quantitative nous fait connaître le poids des diverses bases et celui des divers acides que renferme une eau minérale , elle ne nous apprend point que telle base est combinée à tel acide plutôt qu'à tel autre.

Quand il s'agit de nommer les produits qu'on a trouvés dans une analyse de ce genre , il vaut toujours mieux donner les quantités d'acide d'un côté et celles de bases de l'autre. Dans l'ordre des connaissances actuelles on peut , jusqu'à un certain point , reconstituer les sels , en supposant que les acides les plus forts s'emparent des bases les plus fortes , et les acides les plus faibles des bases les plus faibles. D'après cela , la soude sera toujours unie à l'acide sulfurique , etc. ; et si l'on obtient du sulfate de magnésie pour résidu de l'évaporation de l'Eau , ce n'est pas à dire pour cela que ce sel y existât tout formé ; il pourrait bien être le produit de la cohésion. C'est à notre illustre compatriote , Bertholet , qu'est due la découverte de la décomposition réciproque des différens sels , l'une des plus importantes dont la chimie se soit enrichie jusqu'à ce jour , et que Bergmann a appelée *attraction élective double*. Bertholet a démontré , en effet , qu'en mélangeant les dissolutions de deux sels solubles , qui , par l'échange de leurs bases et de leurs acides , étaient de nature à former deux autres sels également solu-

bles, et faisant évaporer le mélange, on obtenait des sels différens de ceux qu'on avait employés d'abord. C'est ainsi qu'en mêlant deux dissolutions de parties égales de sulfate de soude et d'azotate de potasse et évaporant suffisamment, il a obtenu d'une première cristallisation, du *sulfate de potasse* et un peu d'*azotate de soude*; d'une seconde cristallisation, en faisant évaporer l'eau-mère, de l'*azotate de potasse* et un peu de *sulfate de potasse*; et enfin d'une troisième cristallisation, de l'*azotate de soude* et un peu d'*azotate de potasse*. L'eau-mère restante était composée d'azotates de potasse et de soude.

En voilà assez pour démontrer la proposition que je viens d'établir, et pour prouver en même temps qu'il n'est pas possible de connaître le véritable état de combinaison des corps binaires tenus en dissolution dans une eau minérale, puisque l'on ne peut compter sur la constance de l'ordre d'attraction des corps, attendu que leur effet se modifie par la chaleur, par les attractions doubles, par la solubilité, etc., etc. On se contente donc, ainsi que je l'ai dit précédemment, de reconstituer les sels de la manière la plus probable, en combinant les acides énergiques avec les bases puissantes, et les acides faibles avec les bases faibles.

En suivant ce système, les bases et les acides trouvés, d'après les expériences qui précèdent, seraient combinés entre eux de la manière suivante.

Résultat pour 10,000 grammes d'Eau de soufre.

Azote		0,3204
Acide carbonique libre. .		0,2578
— sulfhydrique libre.		0,4140
Acide sulfurique, } 1,280 (1).	Sulfates	{ d'alumine. . 0,5480
		{ de magnésie 0,3527
		{ de chaux. . 0,1600
		{ de soude. . 0,9602
Chlore, 0,175. .	Chlorures	{ de magnés ^{um} 0,1721
		{ de sodium. . 0,0798
Acide carbonique } combiné, 0,817	Carbonates	{ de chaux. . 1,4850
		{ de magnésie 0,2587
		{ de fer . . . 0,0886
Silice		0,0500
Phosphates	{	de chaux. .
		d'alumine. . 0,0249
Fluorure de calcium. .		
Strontiane		
Sulfate de fer.		} des traces
Iode		
Glairine.		{ quantité in-
		déterminée.
		4,1800
Perte		0,1200
Résidu de 10 kil. d'Eau.		4,3000

(1) Dans ces 1 gram. 280 d'acide sulfurique, il y a la quantité d'acide trouvée dans l'expérience (200) 1,187, plus celle contenue dans 0,160 de sulfate de chaux (221), c'est-à-dire 0,095. Total 1,280.

Nota. On trouvera à la fin de cet ouvrage un tableau représentant les quantités des principes fixes et gazeux contenus dans mille grammes d'Eau de toutes les sources minérales d'Aix.

Arrivé à la fin de la première partie de cet ouvrage, je ne crois pas inutile de répéter ici les raisons qui m'ont engagé à donner un si grand développement de détails aux procédés dont je me suis servi dans les chapitres précédens. En rapportant d'une manière presque minutieuse les expériences que j'ai faites, je savais bien que les maîtres de la science y trouveraient un peu de prolixité; mais j'espère rencontrer en eux de l'indulgence en faveur des motifs qui m'ont dirigé. Je désirais être utile aux jeunes chimistes qui, comme moi, débutent dans cette carrière difficile, en décrivant la marche méthodique que j'ai suivie, et en réunissant par ordre et en un seul point les opérations communes à l'analyse des eaux minérales, travail que l'on ne trouve que disséminé et épars dans les divers ouvrages de chimie.



TABLEAU ANALYTIQUE

DES PRINCIPES GAZEUX CONTENUS, A DIFFÉRENTES ÉPOQUES,
DANS LES DEUX SOURCES PRINCIPALES D'AIX-EN-SAVOIE.

NOMS DES SUBSTANCES.	SOURCE DE SOUFRE.					S. CE D'ALUN.	
	GAZ OBTENU PAR ÉBULLITION.			GAZ QUI SE DÉGAGE DE LA SOURCE.		GAZ OBTENU PAR ÉBULLITION.	
	Centimètres cubes			Centimèt. cub.		Centimèt. cub.	
	sur mille gram. d'Eau.		sur cent parties.	sur cent parties.		sur mille gram. d'Eau.	
	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)
Azote.....	25,27	6,60	43,50	95,48	190	6,32	6,10
Acide carb. libre.	15,02	5,97	50,60	6,52	»	6,74	6,53
Oxigène.....	»	5,15	6,10	»	»	1,29	3,98

QUANTITÉS DU GAZ ACIDE SULFHYDRIQUE							
CONTENU, POUR CHAQUE SAISON, DANS MILLE GRAMMES D'EAU							
DE SOUFRE.							
MOYENNES							
	de l'année.		de l'hiver.		de l'été.		
	grammes.	centim. c.	grammes.	centim. c.	grammes.	centim. c.	
Sulfure d'argent.	0,2688	»	0,2570	»	0,3010	»	
Soufre.....	0,0548	»	0,0507	»	0,0589	»	
Acide sulfhydriq.	0,0572	243	0,0551	216	0,0414	270,37	

(1) Expérience sur l'Eau prise à la source et privée du contact de l'air (255).

(2) Expérience sur de l'Eau exposée à l'air pendant six heures (258).

(3) Expérience sur l'Eau prise à la source, après avoir perdu la plus grande partie de son principe sulfureux par son mélange avec les eaux étrangères (265).

(4) Expérience sur le gaz chaud (265).

(5) Expérience sur le gaz froid (266).

(6) Expérience sur l'Eau prise à sa sortie des robinets du réservoir (300).

(7) Expérience sur de l'Eau exposée à l'air pendant quelques heures (301).

DEUXIÈME PARTIE.

»

SOURCE DITE D'ALUN.

.....

CHAPITRE PREMIER.

—

CONSIDÉRATIONS PARTICULIÈRES SUR CETTE EAU.

—

Hypothèses sur l'origine des deux sources , etc.

275. Cette Eau a été de tout temps désignée sous le nom d'*Eau d'alun* , parce que les anciens avaient probablement cru que ce sel faisait partie de ses principes constituans. Quelques personnes l'ont aussi désignée sous le nom d'*Eau de la source Saint-Paul* , du nom d'une chapelle qu'on voyait jadis à peu de distance de ses réservoirs. Voyons jusqu'à quel point était fondée la première de ces dénominations.

Pendant long-temps l'alun a été regardé comme du sulfate d'alumine ; on en trouve la preuve dans tous les ouvrages du siècle dernier. Macquer , en parlant des propriétés de l'acide sulfurique (*Elém. de Chimie théorig.* , p. 42 , an. 1753) , dit : « L'acide vitriolique » (sulfurique) combiné jusqu'au point de saturation » avec une terre absorbante dont la nature n'est pas

« encore bien connue , forme un sel neutre qui se
« cristallise. La figure des cristaux de ce sel , qu'on
« nomme *alun* , sont des octaèdres , etc. » Plus tard ,
M. Sage , dans son analyse chimique (t. I , p. 372 ,
an. 1786) , s'exprime en ces termes : « L'alun est
« composé d'acide vitriolique et d'une terre qui se
« trouve en abondance dans l'argile , la serpentine ,
« l'ardoise , les basaltes et quelques mica. » D'après
cette théorie , ce serait à juste titre que le nom d'*alun*
aurait été donné à l'Eau de la source Saint-Paul ,
puisque'elle renferme assurément du sulfate d'alumine ,
ainsi que nous le verrons (296).

Mais , depuis lors , MM. Descroizilles , Vauquelin
et Chaptal ont prouvé que l'alun était un sel double ,
et qu'il contenait , outre le sulfate d'alumine , du sul-
fate de potasse ou d'ammoniaque ; en effet , celui que
l'on trouve dans le commerce est tantôt à base de
potasse , tantôt à base d'ammoniaque , et quelquefois
à base de l'une et de l'autre (1). La composition de ce
sel double étant connue , il n'est plus possible de le
confondre avec le sulfate d'alumine ; par cette raison ,
il ne paraîtrait pas exact d'appeler de ce nom l'Eau de
Saint-Paul , qui compte bien le sulfate d'alumine au
nombre de ses principes constituans , mais qui ne ren-
ferme ni potasse ni ammoniaque.

Cependant , comme le nom d'alun appliqué à la
source thermale dont il s'agit , n'entraîne avec lui

(1) Il existe aussi des aluns à base de soude et à base de magnésie.

aucun inconvénient , j'ai cru devoir respecter la dé-
nomination vulgaire sous laquelle elle est connue
depuis plusieurs siècles. Cette dénomination , d'ail-
leurs , n'est pas tout-à-fait dénuée de justesse ,
si l'on considère que cette Eau est imprégnée de
sulfate d'alumine , et que ce sel est le principe fon-
damental des aluns de tout genre. D'après ce qui
précède , c'est gratuitement qu'on a supposé jusqu'à
ce jour que le nom d'*alun* , appliqué à l'une des sour-
ces thermales d'Aix , venait de ce que les cavernes
où elle arrive sont recouvertes , dans certaines par-
ties , de sulfate de chaux , que les anciens désignaient
encore sous le nom d'*alun*. (Vitruve , *Architect.* ,
p. 271.)

276. Dans la commune de Pougny , à une heure
au-dessus d'Aix , est un champ où la neige ne séjourne
presque jamais. D'après MM. Thouvenel et Bleton ,
qui ont exploré ces lieux en 1784 , c'est là que serait
le point de bifurcation des deux sources , dont le
trajet se continue ainsi jusqu'à Aix. Plus récemment ,
M. l'abbé Paramelle partagea cette opinion dans une
excursion qu'il fit le 5 juillet 1836 , pour reconnaître
la direction de ces Eaux souterraines , et dont il avait
été chargé par la commission administrative des Bains.
L'avis de ces *géologues* serait donc que l'Eau dite
d'*alun* et l'Eau dite de *soufre* ont la même origine et
la même cause calorifique , qu'ils attribuent à des
décompositions chimiques dans le sein de la terre ;
que ces deux sources proviennent d'un grand nombre

de filets d'Eau épars le long de la courbe d'environ mille mètres, que décrivent les rochers du grand Revard, et ceux qui l'avoisinent au nord-est de la commune de Mouxy, et que tous ces filets se réunissent ensuite au-dessous du champ dont j'ai parlé, près du rocher de Saint-Victor, lieu où se bifurquent les deux sources jusqu'à leurs orifices respectifs de sortie, en suivant une ligne presque droite de l'est à l'ouest.

Nous allons examiner les probabilités en faveur de cette hypothèse, de même que celles qui tendraient à en admettre une autre.

277. Lors du fameux tremblement qui renversa une partie de Lisbonne, et en 1783, lors de celui qui bouleversa une partie de la Calabre, les Eaux de soufre se troublèrent, se refroidirent et charrièrent pendant plusieurs heures de nombreux flocons gélatineux blancs-bleuâtres. Les Eaux d'alun n'éprouvèrent alors aucune altération, bien qu'à cette époque un grand nombre de sources thermales aient présenté le même phénomène.

En 1816, après d'abondantes pluies, plusieurs filets d'Eau chaude parurent pendant quelque temps aux environs des deux sources principales. Les Eaux d'alun éprouvèrent un refroidissement considérable; celles de soufre ne s'abaissèrent pas au-dessous de 25 degrés.

Lors du tremblement de terre qui, en 1822, ébranla tout le sol de la Savoie, principalement le littoral des lacs du Bourget et d'Annecy, à neuf heures

du matin, l'Eau de soufre se troubla fortement, voyagea des matières organiques glaireuses d'un jaune rougeâtre, augmenta beaucoup de volume et se refroidit complètement. Tous ces phénomènes durèrent environ cinq à six heures, après quoi l'Eau reprit peu à peu son état naturel. Cette fois encore, l'Eau d'alun n'éprouva aucun changement pendant cette réaction souterraine.

M. Socquet dit, au contraire (p. 85), qu'à l'époque du tremblement de terre de Lisbonne, les Eaux de soufre n'éprouvèrent aucune altération, que celles d'alun seules devinrent troubles et bourbeuses le jour de la Toussaint, et continuèrent à couler ainsi jusqu'au soir, en charriant une quantité prodigieuse de flocons blancs et verdâtres.

Les renseignements que j'ai pris à ce sujet me permettent de dire que le docteur Socquet a fait erreur en annonçant des faits que la tradition rapporte d'une manière opposée. La vérité est qu'à l'époque du tremblement de terre de Lisbonne, ainsi qu'à l'époque de celui de 1822, les Eaux d'alun n'éprouvèrent aucun changement, et que, dans les deux cas, les Eaux de soufre seules se ressentirent de cette forte secousse.

278. Cette altération dans la nature des Eaux de soufre, ce changement dans leur volume et leur température lors des grandes révolutions intérieures du globe, la différence et la proportion des principes qui minéralisent les deux sources, leur différence constante de température, non-seulement dans leur

état normal , mais encore pendant leur mélange avec les eaux pluviales ou à la fonte des neiges ; tous ces caractères ne dénotent-ils pas que leur origine est différente et qu'elles ne se bifurquent pas à un certain point au-dessus d'Aix , ainsi que l'ont avancé MM. Thouvenel , Bleton et l'abbé Paramelle ? Telle est du moins mon opinion , qui est en effet celle que l'on admet généralement dans le pays. Cette hypothèse offre d'ailleurs plus de probabilités que celle qui tend à admettre une seule et même origine pour les deux sources et leur bifurcation. Enfin , la chaleur qui se développe à la surface du champ de Pougny et qui accélère la fonte des neiges , ne serait-elle pas plutôt due à un vaste réservoir souterrain d'une seule de ces sources qu'à leur bifurcation ?

En faveur de cette dernière hypothèse , on pourrait m'objecter , 1° que l'Eau d'alun coule plus superficiellement que celle de soufre , à partir seulement du point de leur bifurcation , et que de là viendrait le refroidissement plus prompt et plus grand de la première , après des pluies abondantes ; 2° que la différence et la proportion des principes minéralisateurs des deux espèces d'Eaux seraient par conséquent dues à la nature des terrains qu'elles parcourent dès leur bifurcation.

En résumé , ces deux hypothèses ne sont pas dépourvues de toute vraisemblance. Cependant , jusqu'à ce que de nouvelles découvertes viennent apporter de nouveaux faits à l'appui de l'une ou de l'autre , je me

prononce en faveur de la première , qui me paraît la plus probable. La dernière ne saurait être judicieusement émise qu'en reconnaissant le point de bifurcation des deux sources , non pas à une distance aussi rapprochée d'Aix que celle qui a été supposée par MM. Bleton et Paramelle , mais dans un point beaucoup plus reculé , ce qui permettrait alors d'expliquer les différences notables qu'elles présentent , soit dans leur état normal , soit à l'époque des variations atmosphériques , soit enfin lors des grandes perturbations intérieures du globe.



Fig. 1.

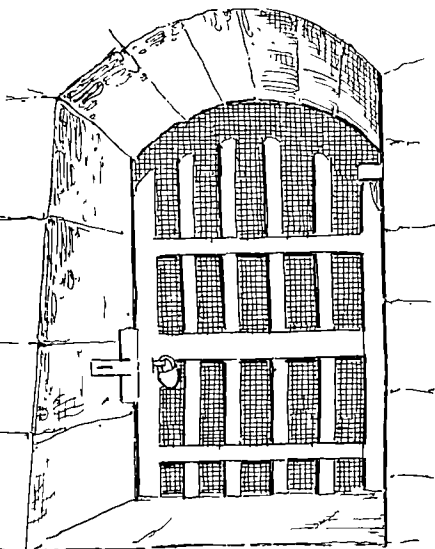


Fig. 4.

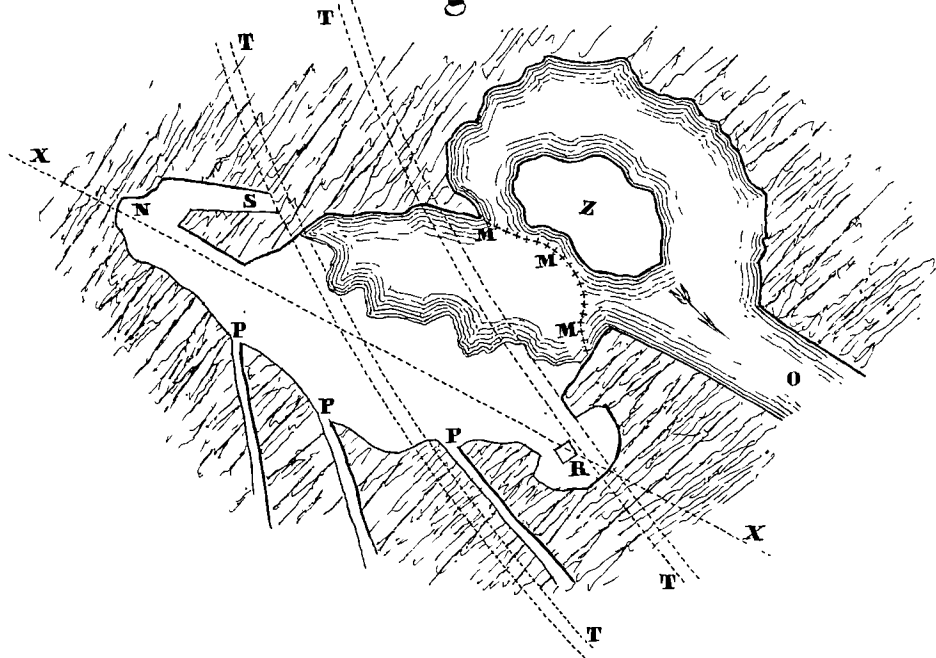


Fig. 2.

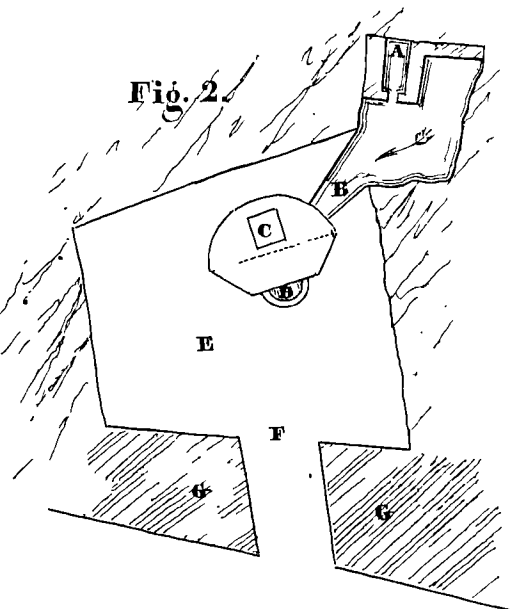
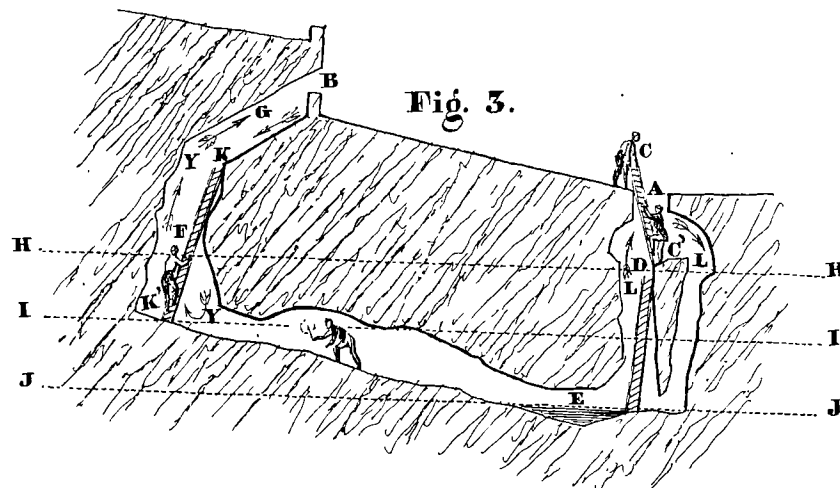


Fig. 3.



EXPLICATION DE LA PLANCHE.

FIGURE 1. — Porte d'entrée de la Grotte des Eaux de soufre.

FIGURE 2. — Plan général de cette Grotte.

- A Ouverture par où sourdent les Eaux de soufre.
- B Canal qui amène les eaux dans le réservoir C.
- D Bassin de décharge.
- E Intérieur de la Grotte.
- F Entrée de la Grotte.
- G G Murs de terrasse.

FIGURE 3. — Coupe longitudinale des souterrains de St-Paul où arrivent les Eaux d'alun, prise sur la ligne XX du plan.

- H H Niveau des grandes eaux.
- I I Niveau des eaux moyennes.
- J J Niveau des basses eaux.
- Y Y Direction du courant d'air dans la Grotte des Serpens.
- L L Direction du courant d'air qui s'établit dans le Puits d'Enfer, quand on enlève la pierre de regard, dans les grandes eaux et dans les eaux moyennes.
- K L Courant d'air qui a lieu dans les basses eaux.

FIGURE 4. — Plan général des souterrains dans les basses eaux.

- M M M Séparation du souterrain connu depuis long-temps, de l'île Faverin découverte le 4 janvier 1835.
- N Orifice par où arrivent les eaux dans les souterrains.
- O Grand canal d'écoulement des eaux.
- P P P Autres issues d'écoulement dans les eaux moyennes.
- Z Ile Faverin.
- R Partie inférieure des Puits d'Enfer.
- S Issue supérieure de la Grotte des Serpens.
- T T T T Tracé indiquant la place de la route au-dessus des souterrains.

Un centimètre par Mètre.

Un 1/2 centimètre par Mètre.



CHAPITRE II.

EXCURSION SOUTERRAINE

ET

DESCRIPTION DES CAVERNES OU ARRIVENT LES EAUX
D'ALUN.

(Pl. 5, fig. 3, 4 et 5)

279. Si l'on ne peut pénétrer d'un seul pas au-delà de l'orifice où jaillissent les Eaux de soufre , il n'en est pas de même de celles dites d'alun , que l'on peut suivre assez loin dans les grottes souterraines où elles arrivent , et où l'on peut facilement descendre à l'aide de quelques précautions.

Le 30 du mois d'août 1836 , à onze heures du matin , par un très-beau temps , je descendis dans ces cavernes avec MM. Despine père et fils , Mounet , de Lyon , Mazarin , de Marseille , tous docteurs en médecine ; Buisson , pharmacien à Lyon , et trois guides. Surpris par la température de ces lieux et la raréfaction de l'air , je ne pus , cette première fois , y séjourner plus de quatorze à quinze minutes , pendant lesquelles il me fut impossible d'y faire aucune observation scientifique , seul but de cette excursion souterraine.

Mes compagnons , plus forts et plus robustes que moi , y restèrent quelques instans de plus. Comme je ne pouvais entreprendre de connaître une Eau sans l'observer à sa source même , et que là d'ailleurs j'avais plusieurs choses importantes à recueillir , plusieurs faits à vérifier , je me décidai à faire une seconde descente , dans laquelle je priai M. le docteur Despine père de vouloir bien m'accompagner , ce qu'il accepta , malgré son âge , avec son obligeance habituelle. J'étais d'autant plus encouragé d'avoir un tel compagnon de voyage , que M. Despine étant descendu plusieurs fois dans ces souterrains , en connaissait tous les sentiers et les endroits qui pouvaient offrir quelque intérêt au chimiste. Enfin , ce fut avec MM. Despine père et fils , Louis Bonjean mon frère , docteurs en médecine , et deux guides , que je descendis pour la seconde fois dans ces grottes , par un temps couvert et légèrement pluvieux , le 17 septembre 1836.

280. A quatre minutes au-dessus d'Aix , sur l'ancien emplacement de l'église Saint-Paul , et sur le chemin au nord , on trouve une ouverture carrée A , de 0^m 67 de côtés , par où l'on descend dans les grottes. Cette entrée est fermée par une pierre de regard que l'on ôte à volonté. A 12^m au-dessus , toujours sur le chemin et contre le mur à gauche , est une porte B , qui ferme la grotte dite *des serpens* , parce qu'on y trouve quelquefois les dépouilles de ces reptiles. Ces deux ouvertures communiquent entre elles , comme nous le verrons plus loin.

En ouvrant cette dernière porte seulement , et laissant l'entrée du chemin fermée , les vapeurs qui se dégagent étaient à 32° $\frac{1}{2}$ C. à la partie supérieure , à 25° à la partie moyenne , et à 24 au bas. Après avoir enlevé la pierre de regard du chemin , le courant d'air s'établit rapidement en un quart de minute ; les vapeurs atteignirent 37° $\frac{1}{2}$ en une demi-minute et allèrent jusqu'à 42° $\frac{1}{2}$, terme où elles restèrent tout le temps que le courant d'air fut établi ; à la partie moyenne , il n'y avait que 40° , et 38° $\frac{1}{2}$ à la partie inférieure (1).

Après ces expériences préliminaires , nous descendîmes enfin à 3 heures 50 minutes , munis de tous les objets dont nous pouvions avoir besoin (2).

La descente dans les cavernes se fait d'abord par deux échelles , dont la première C prend depuis l'ouverture jusque sur la première saillie du roc C' , à 2^m 30 environ du chemin. La deuxième D , appuyée contre ce roc , descend à 3^m , dans un endroit où

(1) La température de l'air était en ce moment à 14° 1/2 centigr.

(2) Je crois être utile aux personnes qui désireraient visiter ces grottes vraiment curieuses , en leur donnant ici la note des objets dont nous nous étions munis pour nous aider dans nos observations : thermomètres ; flacons vides pour prendre de l'Eau ; flacons pleins de sable bien sec pour recueillir de l'air ; petits flacons émerillés où était renfermé à moitié du papier de Saturne (40) pour reconnaître la présence du gaz sulfhydrique ; marteaux et ciseaux pour tailler le roc ; paniers pour recevoir les pierres ; passoirs pour mettre les dépôts organiques ; décimètre pour prendre les dimensions ; lanternes ; petits bateaux en cartes garnis de bougies , et enfin un pot de terre contenant une flamme du Bengale. Nous n'avons pas oublié un flacon de liqueur pour ranimer les forces de ceux à qui elles auraient pu manquer.

l'on fait ensuite trois ou quatre pas de plain-pied , jusqu'à l'entrée des souterrains. Au bas de la première échelle et sur la droite , on aperçoit une ouverture qui se perd dans le roc , et où la température s'élève déjà à 36°. Là , toutes les surfaces sont garnies de cristaux gypseux qui recouvrent le roc calcaire , phénomène évidemment dû à l'action des vapeurs sulfureuses , car depuis le commencement de la seconde échelle et dans toute l'étendue des souterrains , on ne trouve plus de chaux sulfatée , parce que , le plus souvent , les Eaux en remplissent les vides.

En quittant la première échelle pour descendre par la seconde et jusqu'à la base de celle-ci , on perd la température de 36° qu'on avait plus haut , pour descendre à celle de 25° à 20°. Cet abaissement de température est dû à la communication avec l'air extérieur , qui se précipite au fond du *puits* par l'ouverture , qui est verticale.

A trois ou quatre pas de la dernière échelle , on entre dans les souterrains E , où l'on ne peut pénétrer qu'en marchant accroupi. Ici , où l'air marquait 45° cent. (1) , il y a ordinairement plus ou moins d'Eau ; à l'époque de ma première descente , il y en avait 0^m 40 , et sa température était à 47° $\frac{1}{2}$; à la seconde , il s'en trouvait un peu moins.

C'est au centre de cette Eau et sur les pierres , que

(1) Cette Eau marquait 50° cent. en 1822 , d'après MM. Despine père , Gimbernati et plusieurs autres savans qui visitèrent alors ces cavernes.

l'on trouve un abondant dépôt de nature organique , contenant une grande quantité de soufre , et que l'on désigne à Aix sous le nom de *matière végéto-animale des Eaux d'alun* (307).

Perpendiculairement au-dessus , à la surface du roc non atteinte par l'Eau , j'ai recueilli une espèce de végétal qui ressemblait à un fucus (1).

En avançant de trois ou quatre pas sur la droite et toujours dans l'Eau , on arrive à une nouvelle île appelée *île Faverin* , du nom d'un de nos guides , qui l'aperçut pour la première fois le 4 janvier 1835. On y parvient en franchissant un petit roc qui lui sert , pour ainsi dire , de rebord , comme le contour d'un four de boulanger , dont elle a presque la forme. L'Eau qu'elle renferme est si chaude , qu'on a de la peine à y tenir les pieds et les mains ; elle marquait 49° $\frac{1}{2}$ et l'air ambiant 47°.

Nous sommes les premiers qui avons pu observer parfaitement cette île , au moyen d'une flamme du Bengale , à laquelle nous avons mis le feu , après avoir fixé le vase où elle était placée sur l'extrémité du rocher qui la borde. La lumière qu'elle produisit fut si éclatante que le spectacle qui frappa nos regards fut vraiment beau et pittoresque.

L'île et les souterrains se trouvèrent illuminés de

(1) D'après M. Duby , cette substance organique est une sorte de gelée muqueuse se dissolvant dans l'eau , remplie de petits groupes de cristaux prismatiques très-bien formés et contenant par-ci par-là quelques débris de tissu cellulaire végétal.

manière à nous en laisser voir jusqu'aux endroits les plus reculés. Elle est presque ronde et d'une circonférence moyenne de quarante pieds environ. La voûte qui la recouvre est presque sphérique. M. Despine père pense que cette île a été formée par une lame de la roche calcaire qui forme la voûte, et qui en aurait été détachée à une époque inconnue.

Sur la droite et dans le fond (O, *fig. 4*), les Eaux continuent leur cours, d'où elles paraissent se rendre dans le *cul-de-lampe* (1), et de là dans leur réservoir. (282).

En même temps, nous avons allumé nos bougies, qui brûlaient assez bien; fixées sur de petits bateaux en cartes abandonnés au courant, elles nous laissaient apercevoir, à une distance assez éloignée, les galeries souterraines servant à la direction des Eaux. Nous avons aussi fait porter avec nous un panier de chaux éteinte, que nous jetâmes au courant de l'Eau, pour savoir s'il en arriverait quelque portion au réservoir de celle d'alun ou à la source de celle de soufre. Des personnes placées dans ces deux endroits n'aperçurent aucun changement dans l'Eau de ces sources, après l'avoir observée pendant deux heures.

Il ne faudrait pas conclure de cette expérience que l'Eau de ces souterrains n'alimente ni celle de soufre

(1) On connaît à Aix, sous le nom de *cul-de-lampe* des Eaux d'alun, un réservoir qui alimente les Thermes-Bertholet, et de là fournit au grand établissement et sur la place publique.

ni celle d'alun; il est probable que l'Eau étant stagnante, et la chaux d'une pesanteur spécifique assez considérable, celle-ci s'est précipitée avant d'arriver à l'orifice extérieur, le courant n'étant pas assez fort pour l'entraîner avant sa précipitation (1).

Après avoir ainsi parcouru la nouvelle île, nous revînmes sur nos pas, où sont les basses Eaux, pour faire provision d'échantillons de roches, de dépôts organiques, d'Eau, d'air, etc., et nous nous dirigeâmes vers la grotte des serpens. Nous étions ruisse- lans de sueur; notre fatigue était telle que nous avions peine à nous soutenir. Mon poulx, qui, avant la descente, marquait 68 pulsations par minute, en avait alors plus de 120. La respiration était difficile; la voix un peu éteinte et précipitée, n'avait presque pas de son, et la tête était lourde et près de se troubler.

En quittant ce centre des basses Eaux E, l'on grimpe à l'aide des pieds et des mains, pendant dix pas environ, et l'on arrive enfin dans la partie des souterrains K' appelée le *puits de la grotte des serpens*, où trois ou quatre personnes seulement peuvent se tenir debout. Cet endroit paraît être beaucoup plus chaud que les autres, à raison de son resserrement. Comme l'Eau n'y pénètre presque jamais, sa surface entière

(1) J'ai répété plus tard cette expérience avec M. le Docteur Davat, en remplaçant la chaux par une forte dissolution de sulfate de fer, et une autre fois par du son. Dans tous les cas, nous avons obtenu les mêmes résultats négatifs.

est recouverte d'une couche très-épaisse de sulfate de chaux très-blanc, quelquefois mou, et en forme de stalactites dans les parties qui n'ont point été touchées avec le marteau (1). Sous ce sulfate de chaux, on retrouve le roc calcaire. C'est en fixant ensuite contre la paroi de ce puits une échelle F de deux mètres de longueur, que l'on arrive dans la grotte des serpents G.

Epuisés par un long séjour dans ces cavernes, il fallut réunir toutes nos forces et notre courage pour atteindre l'issue de cette grotte, qui a plus de dix mètres de longueur. Il fallut supporter des vapeurs épaisses et brûlantes, ramper pendant les quatre ou cinq premiers pas (ce passage a été agrandi depuis, sur la demande de M^{lle} J. Bernard), dans un lieu où il y a très-peu d'air en raison de l'espace et de la température, pour se trouver enfin dans la grotte dite des serpents, dont la hauteur de 1^m 15 permet de se tenir presque debout (2).

Après avoir séjourné cinquante-cinq minutes dans

(1) Ces stalactites, de même que celles qui se forment dans le fond de la source des Eaux de soufre (205), improprement appelées *sulfate acide de chaux*, ne sont que du sulfate de chaux pur; seulement quelques morceaux sont imprégnés d'une très-petite quantité de sulfates de fer et d'alumine qui leur donnent une saveur acide et astringente.

(2) Dans l'automne de 1837, M^{lle} J. Bernard, auteur de plusieurs ouvrages très-estimés, fut la première femme qui osa pénétrer dans ces grottes, jalouse qu'elle était d'offrir au public une description fidèle de ces lieux pittoresques. Cette nouvelle production, actuellement sous presse, est vivement attendue par tous ceux qui ont pu lire le *Luth des Alpes*.

ces souterrains, nous en sortîmes couverts de boue et de sueur. Des chaises à porteurs nous attendaient, et nous étant enveloppés dans des draps chauffés, on nous transporta à l'établissement, où nous fîmes au Bouillon un séjour d'une demi-heure. On nous mit ensuite dans un lit bien chaud, pour prolonger quelque temps une abondante transpiration. Lorsque je fus couché, la chaleur de mon corps était telle que ma tête se troubla. J'eus un accès de fièvre qui ne tarda pas à se dissiper; du reste, je me levai deux heures après, sans éprouver d'autre symptôme qu'une faim dévorante.

281. M. Socquet (p. 53), dit avoir vu découler de certains endroits de ces grottes, des gouttelettes d'eau acidule, et que cet acide analysé lui a paru être de l'acide sulfurique alongé, tenant en dissolution une petite quantité de chaux; et MM. Despine père et fils, dans les excursions qu'ils ont faites dans ces souterrains avec différens physiciens et médecins de Genève, y ont toujours rencontré de ces gouttes d'acide découlant des stalactites membraneuses suspendues à la voûte du couloir par lequel les vapeurs de ces cavernes se font issue au dehors. (Voy. p. 37 de l'*Essai topographyq. méd.*, dont j'ai parlé p. 113.)

Nous avons été moins heureux dans cette dernière descente: j'ai recueilli à divers endroits de ces gouttelettes et je n'ai pu y découvrir aucune trace d'acide.

J'ai également bien examiné toutes les surfaces supérieures du roc sans avoir pu y rencontrer une

parcelle de soufre. Ce qui m'a le plus étonné dans ces cavernes, c'est qu'on n'y sent nullement l'odeur hépatique, qui est si forte à la source de soufre. Cependant, du papier de Saturne noircit dans certains endroits, à partir seulement du commencement des Eaux, à quelques pas de la deuxième échelle; mais jusqu'au pied de celle-ci, depuis l'ouverture du chemin, le même papier n'avait pas changé au bout de dix minutes. Ce papier noircit encore très-fortement et en quelques instans dans toute la grotte des serpens, bien que dans cette espèce de couloir il n'y ait non plus aucune odeur sulfureuse (1). Du mercure mis dans un flacon que j'avais rempli au centre des grottes, sous une partie du roc où l'Eau ne pouvait être en contact avec l'air, n'avait pas perdu son brillant métallique au bout de quarante-huit heures.

Ce même jour, un de nos guides trouva dans l'Eau un marteau en fer qu'il y avait laissé deux ans auparavant. Ce marteau était recouvert d'une couche de sulfure de fer; car, l'ayant mis dans de l'eau aiguisée d'acide chlorhydrique, il s'en dégagait une forte odeur d'acide sulfhydrique (2).

(1) La raréfaction de l'air, l'excessive température de ces lieux et les vapeurs qui s'en dégagent sans cesse, peuvent bien être des causes suffisantes pour rendre l'odorat insensible au dégagement du gaz sulfhydrique, dont la présence dans quelque partie de ces souterrains ne saurait être mise en doute.

(2) Voy. à la fin de ce chapitre (308) pour l'explication des faits contradictoires en apparence que je viens de signaler.

Ces Eaux tarirent tout-à-fait, il y a près de cinquante ans, et vinrent sortir à plus de cent mètres de leur issue naturelle. Cet accident avait été causé par l'éboulement de quelques parties de la roche, qui s'étaient détachées de la voûte et avaient momentanément obstrué les conduits. C'est à tort que M. Socquet avance (p. 49) qu'on fit jouer la mine pour rompre les masses calcaires détachées; on se contenta d'employer quelques ouvriers à déblayer le tout avec des pelles et des pioches, après quoi les Eaux reprirent leur cours primitif.

La roche de ces cavernes n'est pas pyriteuse comme celle de la grotte des Eaux de soufre (211). Je l'ai trouvée formée de :

Argile (silicate d'alumine).	0,010
Carbonate de magnésie . .	0,014
Per-oxide de fer	0,015
Carbonate de chaux. . . .	0,961
	1,000



CHAPITRE III.

DESCRIPTION

DU RÉSERVOIR DES EAUX D'ALUN.

Thermes-Bertholet (9).

282. L'Eau d'alun est amenée des cavernes que je viens de décrire , dans le grand établissement , par un aqueduc en plomb partant du cul-de-lampe , et situé au-dessus des Thermes-Albertins. De ce canal partent deux tuyaux qui alimentent les douches Albertines , les Princes et la Piscine. Le trop-plein vient se vider dans un réservoir et se rend de là dans la piscine des pauvres et le bain des chevaux , au-dessus duquel il y a une fontaine d'Eau chaude , alimentée encore par le trop-plein des Eaux d'alun.

Ce réservoir est une espèce de hangar voûté , large de 6^m environ , sur un peu plus de quatre de profondeur. Sa hauteur est de 4^m 60 , prise du sommet de la voûte jusqu'au fond du réservoir. L'Eau y est versée par deux tuyaux en plomb armés de robinets en cuivre , et tombe dans un enfoncement de 0^m 65. Entre ces deux tuyaux se trouve un petit bassin adhérent au mur , destiné à recevoir l'Eau qui passe

par un autre tuyau , et va alimenter la fontaine d'Eau chaude , à côté du bain des chevaux.

En entrant dans ce réservoir , on ne sent aucune odeur sulfureuse ; on aperçoit seulement d'abondantes vapeurs près du mur où les Eaux se versent , occasionnées par la chute de celles-ci. Du papier de saturne placé dans tous les points de ce cabinet , n'avait pas changé après quarante-huit heures d'exposition. Ici , comme dans l'intérieur de la grotte des Eaux de soufre , on retrouve bien le roc sulfaté , mais dans une proportion infiniment moindre ; il n'y a que les parties du mur les plus proches de la chute d'Eau qui éprouvent cette altération , à partir seulement de 0^m 60 à 0^m 90 au-dessus du sol. La couche de chaux sulfatée est très-mince et d'une épaisseur variable de 0^m 003 à 0^m 008 ; la dureté de la surface des cristaux annonce d'ailleurs que cette sulfatation date de plusieurs années , et qu'elle n'a plus lieu maintenant. Toutes les portions de pierre calcaire non exposées à l'action directe des vapeurs aqueuses ne sont pas attaquées et sont restées carbonate.

Il s'en faut aussi de beaucoup que les robinets de cuivre aient subi et subissent la même altération que ceux placés dans les douches du centre (4) , et soumis à l'action corrosive des vapeurs des Eaux de soufre : tandis que ceux-ci sont fortement attaqués et présentent une couche très-épaisse de sulfate de cuivre (199) , les premiers sont à peine recouverts d'une légère teinte noire de sulfure de ce métal.

283. Contre le mur et au-dessous de ces robinets se trouve une végétation verdâtre , qui , selon M. Duby , est un mélange de l'*Anabama Thermalis* (Bory et Duby , *Bot. Gall.* , II , p. 992) , et de l'*Oscillaria Moutonii* (Bory et Duby) . Un peu plus bas , j'en ai trouvé une autre sous forme d'aiguilles , d'un vert foncé ; ce sont des filaments de l'*Oscillaria major* (Vaucher et Duby) , *Osc. Grateloupii* (Bory) , incrustés sur un tuf calcaire que déposent ces Eaux (303).

284. Les deux tuyaux qui partent du canal de la source d'alun , avant de distribuer l'Eau dans le grand établissement , passent par un étage supérieur , où une petite portion se verse dans un bain doublé de plomb , pour servir de douche ascendante. Au fond de ce bain , on trouve une grande quantité d'une boue épaisse , rougeâtre à sa surface , d'un vert noirâtre en-dessous , ayant dans le pays un usage médical ; on s'en sert , appliquée en topique , dans les rétractions ténueuses et les plaies cancéreuses. Il est à remarquer que l'Eau d'alun ne dépose nulle autre part de cette boue minérale (306).

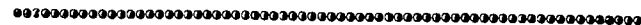
285. Dans toutes les portions qui sont hors de l'Eau , le plomb de ce bain est recouvert d'une croûte blanche colorée en jaune dans certaines parties , fortement adhérente au métal , et de l'épaisseur de 0^m 001 à 0^m 002. Le plomb que l'Eau recouvre n'en contient presque pas.

C'est dans ce dépôt calcaire que j'ai reconnu , par le procédé indiqué (95) , l'existence du fluorure de

calcium, de même que celle du phosphate de chaux (96). Du reste, il se compose de carbonate de chaux, de carbonate de magnésie, d'oxide de fer, de fluorure de calcium et de phosphate de chaux.

Une chose remarquable, c'est que le robinet de cuivre qui verse l'Eau dans ce bain, loin d'être noirci comme les autres, est au contraire recouvert d'une couche blanche calcaire assez épaisse et en forme de cristaux, ce qui lui donne l'air d'une pétrification.

286. A partir des Thermes-Bertholet, les tuyaux de plomb qui arrivent de la source d'alun au grand bâtiment sont parfaitement libres dans leur intérieur, parce qu'ils sont toujours pleins; mais celui qui conduit les Eaux de la même source aux bains des chevaux et de l'hôpital, et qui ne l'est pas toujours, se remplit d'un dépôt calcaire blanc jaunâtre, dont on le débarrasse chaque année. Je l'ai trouvé formé de carbonate de chaux, de carbonate de magnésie, d'oxide de fer et de silice.



CHAPITRE IV.

ANALYSE DES EAUX D'ALUN.

287. Les procédés mis en usage pour l'analyse de ces Eaux étant les mêmes que ceux dont je me suis servi pour celle des Eaux de soufre, je me contenterai d'énoncer ici les principaux caractères qui établissent entre ces deux sources une différence marquée.

Toutes mes expériences ont été faites au réservoir dont je viens de parler, ce lieu étant le plus voisin de la source où cette Eau puisse être étudiée; je ferai observer aussi que les principales ont été répétées avec de l'Eau prise au centre des cavernes Saint-Paul, et dans les deux cas les résultats ont été les mêmes.

Propriétés physiques.

288 L'Eau d'alun est incolore, transparente, *insipide* et *inodore*.

Sa température moyenne est de 45° C. Je l'ai souvent trouvée de 46°, mais après de longues pluies, elle baisse plus ou moins, comme celle de l'Eau de soufre (31). Sa pesanteur spécifique comparée à celle de l'eau distillée, est de 100,025.

Propriétés chimiques.

289. L'ACÉTATE DE PLOMB ne produit dans l'Eau d'alun qu'un abondant précipité blanc, sans la moindre coloration, même au bout de trente-six heures. Ce précipité recueilli, séché et traité dans un petit tube de verre, par l'acide chlorhydrique étendu, n'a pas laissé dégager un atôme d'acide sulfhydrique.

Du papier imprégné d'une dissolution de ce sel ne change pas, après avoir été exposé plusieurs jours au-dessus de la surface de cette Eau.

290. L'ACIDE AZOTIQUE ajouté même en grand excès, ne la colore pas, non plus que la potasse caustique et son carbonate, phénomène qui arrive avec l'Eau de soufre, par l'action des mêmes réactifs (45). Ce caractère négatif vient confirmer la théorie que j'ai donnée sur cette coloration, parce que l'Eau d'alun, à son arrivée dans le réservoir, ne produit pas de glairine, ou du moins elle en fournit à peine quelques légers flocons, quoiqu'on en trouve une assez grande quantité dans le cul-de-lampe.

291. Une LAME D'ARGENT bien décapée et plongée dans un verre d'Eau d'alun, ne se recouvre pas de bulles d'air et ne perd rien de son brillant métallique, après trente heures de contact.

292. L'AZOTATE D'ARGENT en dissolution forme un abondant précipité blanc très-pur, qui ne change pas après plusieurs jours, si l'on opère dans un flacon émerillé et entouré de papier noir. J'ai obtenu des

résultats identiques en répétant cette expérience sur dix litres d'Eau renfermée dans un grand ballon soustrait à l'influence de la lumière. Deux mois après, le précipité qui s'était formé était blanc, sans la moindre apparence de la plus petite quantité de sulfure d'argent.

293. L'EAU DE CHAUX versée par gouttes forme un précipité qui disparaît sur-le-champ par l'agitation, et devient permanent par une nouvelle affusion du réactif; ce qui annonce de l'acide carbonique libre (60).

294. Le MERCURE mis en contact pendant plusieurs jours avec de l'Eau prise au centre des grottes, ne perd rien de son brillant. Cette expérience répétée un grand nombre de fois avec de l'Eau du réservoir, m'a fourni les mêmes résultats; jamais le mercure ne s'est terni, quel que soit le temps pendant lequel on l'ait laissé en contact avec l'Eau.

295. Le SULFATE DE PROTOXIDE DE FER dissous, ne produit d'abord aucun changement dans l'Eau d'alun; par son exposition prolongée à l'air, il en absorbe lentement l'oxygène, la liqueur se trouble, jaunit et laisse déposer une poudre jaune de sulfate se-basique de sesqui-oxide de fer, sans aucune trace noire de sulfure

296. L'AMMOMIAQUE CAUSTIQUE produit dans cette Eau un léger précipité blanc, d'apparence gélatineuse, qui ne se dépose qu'au bout de quelque temps.

Ce caractère indiquait déjà la présence de l'alu-

mine , que personne n'avait encore rencontrée dans les sources d'Aix. Pour m'en convaincre d'une manière certaine , j'ai concentré deux litres d'Eau d'alun jusqu'à réduction de quatre onces , et le résidu filtré a été traité par un excès d'ammoniaque , avec addition préalable d'une dissolution de sel ammoniac , pour prévenir la précipitation de la magnésie. La liqueur s'est fortement troublée , puis , au bout de quelques heures , il s'est déposé un précipité gélatineux assez abondant , qui , recueilli sur un filtre et séché , a pris un retrait considérable. Essayé par l'azotate de cobalt au chalumeau , il a fourni tous les caractères de l'alumine pure (48 bis)

297. L'ACIDE ARSÉNIEUX ne change pas sa couleur, même avec addition d'acide chlorhydrique.

Les expériences précédentes ne laissaient pas supposer un atôme de principe sulfureux dans l'Eau d'alun ; cependant j'ai voulu tenter une dernière épreuve pour n'avoir plus de doute à cet égard.

298. Un ballon rempli au réservoir fut soumis à l'action de la chaleur ; les gaz , à l'aide d'un tube recourbé , arrivaient dans un flacon contenant une dissolution filtrée d'acétate de plomb dans l'eau distillée. Après une heure d'ébullition , la liqueur du récipient n'était que troublée sans coloration , et l'Eau bouillie ne fournissait que des précipités blancs par les sels de plomb et d'argent.

De tout ce qui précède , je conclus que l'Eau d'alun , à son arrivée dans les cavernes , dans le réservoir et

enfin dans l'établissement , ne contient pas un atôme d'acide sulfhydrique libre ni combiné , appréciable aux réactifs les plus propres à déceler la présence de ces sortes de corps. Nous verrons plus loin (312) que cette Eau finit par donner à la longue des preuves non équivoques d'un principe sulfureux insaisissable , et dont la quantité échappe à tous les moyens connus jusqu'ici.

Tous les autres essais , dont je supprime ici le détail , ont à peu près offert les mêmes résultats que l'Eau de soufre , expériences comparatives faites sur ces deux Eaux à la fois et au même instant.

Ainsi , l'analyse m'a démontré qu'elles contiennent , à peu de chose près , les mêmes principes , quoique dans des proportions différentes. Mais ce qui distingue particulièrement ces deux sources et qui établit entre elles une grande différence , c'est que , 1° l'Eau de soufre est sulfureuse et contient une combinaison d'iode ; celle d'alun , au contraire , ne renferme ni iode ni principe sulfureux appréciable aux réactifs ; 2° la première fournit une grande quantité de glairine à son arrivée dans les douches ; l'autre en produit à peine quelques légers flocons. Enfin , celle d'alun est bien plus chargée en carbonate de chaux et en sel marin que celle de soufre , mais elle renferme moins de sulfate de soude.

299. Nous avons vu (117) que les rideaux de toile exposés à l'action des vapeurs sulfureuses , étaient acidifiés , corrodés , dans un assez court espace de

temps , ce qui les mettait bientôt hors d'usage. A la porte des douches Albertines, alimentées par les Eaux d'alun , se trouve aussi un rideau de toile , dont l'altération, moins prompte que celle des précédens , est d'une tout autre nature. On ne leur a jamais remarqué des traces d'acidité ; pourtant , au bout de trois ou quatre semaines , ils se trouvent fusés , se déchirent à la moindre tension , et ne peuvent servir que deux mois au plus. Dans tous les cas, les rideaux sont beaucoup plus altérés à leur partie supérieure.

PRINCIPES GAZEUX DES EAUX D'ALUN.

300. Les Eaux d'alun ne sont pas sulfureuses , du moins à leur point d'émergence ; elles ne laissent pas non plus , à leur arrivée dans le grand établissement , dégager de ces bulles de gaz que l'on observe à la source de soufre , le long du conduit horizontal , d'où ces Eaux sortent tranquillement , parce qu'elles y sont amenées par des tuyaux de plomb placés à trois ou quatre pieds au-dessus du fond du réservoir dans lequel elles sourdent.

Les principes volatils de l'Eau d'alun se réduisent donc à ceux que l'on obtient par l'ébullition , en les privant du contact de l'air, c'est-à-dire à du gaz azote, du gaz acide carbonique et du gaz oxygène , qui ne se trouve pas dans l'Eau de soufre , sa qualité sulfureuse excluant la présence du dernier de ces gaz.

La nature et la quantité de ces gaz ont été déter-

minées à l'aide des procédés indiqués (237 et suiv.) ; je n'ai donc rien à ajouter à ce qui a été dit dans ce chapitre , relativement aux précautions à prendre et à la manière d'opérer.

1000 grammes d'Eau d'alun soumis à l'ébullition dans un appareil clos , ont fourni , terme moyen de trois expériences : 14,35 cent. cubes de gaz total , composé de :

Azote.	6,32	} 14,35
Acide carbonique .	6,74	
Oxygène	1,29	

Relativement à la proportion totale de gaz obtenue dans cette opération , nous trouvons plus d'acide carbonique et moins d'azote que dans l'Eau de soufre , pour la même quantité de liquide (255).

301. Enfin , l'Eau d'alun soumise à l'ébullition après avoir subi à l'air une exposition de quelques heures , a produit , pour 1000 grammes , un volume de gaz égal à 16,41 cent. cubes , et composé de :

Azote.	6,10	} 16,41
Acide carbonique .	6,33	
Oxygène	3,98	

Il est démontré, par cette dernière expérience , que l'Eau d'alun exposée à l'air perd de l'azote et de l'acide carbonique pour absorber de l'oxygène ; tandis que celle de soufre , dans les mêmes circonstances , absorbe un peu d'acide carbonique au lieu d'en laisser dégager (259).

302. Afin de connaître la nature de l'air dont les cavernes Saint-Paul se trouvent imprégnées, le jour de ma descente dans ces grottes, je vidai dans l'atmosphère un flacon que j'avais exactement rempli de sable bien sec, après avoir fait sécher le flacon lui-même, et je le bouchai immédiatement, en ayant soin d'appliquer, entre le goulot et le bouchon, une couche de suif de chandelle, pour prévenir l'issue de l'air. Cet air, analysé ensuite, s'est trouvé formé en grande partie d'azote, et d'une petite quantité d'oxygène et d'acide carbonique; je n'ai pu y reconnaître une trace d'acide sulfhydrique.



CHAPITRE V.

DÉPOTS, MATIÈRES ORGANIQUES, ETC.

—

§ 1.

DÉPOT CALCAIRE DE L'EAU D'ALUN DANS SON RÉSERVOIR (285).

Recherche de la strontiane.

303. Ce dépôt s'accumule en masse sur le mur où se verse cette Eau dans son réservoir. Il est blanc et coloré en jaune par une petite quantité de fer. Après en avoir traité une certaine quantité par l'acide azotique, dans un creuset de platine, j'ai fait évaporer la dissolution à siccité. Le résidu repris par de l'eau distillée, en laissa indissoute une petite portion grisâtre, composée d'oxide de fer, de magnésie et de silice.

La dissolution aqueuse, filtrée et évaporée dans un creuset de platine, laissa pour résidu une masse très-blanche d'azotate de chaux, qui, traité par l'alcool à 38° bouillant, fournit un nouveau résidu

peu considérable, blanc et nullement déliquescent. Après avoir calciné dans un tube de verre la portion insoluble dans l'alcool, je la traitai par l'acide chlorhydrique bouillant, et fis évaporer à siccité la dissolution acide. Ce dernier résidu repris enfin par de l'alcool bien pur, le fit brûler d'abord avec une flamme jaunâtre, puis, sur la fin de l'évaporation de ce menstrue, il parut une suite de flammes purpurines très-belles, d'où je conclus que l'Eau d'alun renferme de la *strontiane*. Du reste, ce dépôt calcaire, dans lequel j'ai pu constater la présence de cette terre, se trouve composé de :

Carbonate de chaux. . . .	($\text{CaO}, \text{C}^2\text{O}^2.$)
Carbonate de magnésie . .	($\text{MgO}, \text{C}^2\text{O}^2.$)
Oxide de fer	($\text{Fe}^2\text{O}^3.$)
Silice.	($\text{SiO}^2.$)
Strontiane	($\text{SrO}.$)

§ 2.

EFFLORESCENCE SALINE DES THERMES-ALBERTINS.

304. Sur les paremens vus et principalement sur les joints des briques qui forment la construction de cette nouvelle partie de l'établissement royal, on trouve une efflorescence saline sous forme de filamens soyeux d'une blancheur éclatante, imitant assez bien une écume légère. Elle n'a point d'odeur; sa saveur est chaude et franchement salée sans être piquante.

Traitée convenablement dans un tube de verre par

l'acide sulfurique et la limaille de cuivre (108), elle n'a pas laissé dégager des vapeurs jaunes; donc absence d'*azotates*.

Elle fait une légère effervescence avec les acides, se dissout complètement dans l'eau distillée, et la dissolution possède les propriétés suivantes :

1° Elle est transparente, incolore, inodore et salée.

2° Elle rougit le papier de curcuma, verdit le sirop de violettes, et ramène au bleu du papier de tournesol rougi.

3° Le chlorure de barium y produit un abondant précipité blanc, soluble en petite quantité dans l'acide azotique.

4° L'azotate d'argent la précipite aussi en blanc, et le précipité est non-seulement soluble dans l'ammoniaque, mais encore dans l'acide azotique. Ce dernier caractère nous permet de distinguer le carbonate d'argent du chlorure de ce métal, que l'ammoniaque dissout aussi très-bien, mais que l'acide azotique ne redissout pas.

5° L'oxalate d'ammoniaque, l'ammoniaque caustique, la potasse et son carbonate, le sulfhydrate d'ammoniaque, le phosphate de soude ammoniacal, etc., etc., ne produisent aucun changement dans cette liqueur.

6° Évaporée en grande partie et traitée par le chlorure de platine, je n'ai pu y découvrir une trace de potasse.

7° Une nouvelle portion de cette dissolution concentrée à une douce chaleur, laissa déposer, par le refroidissement, des cristaux aiguillés bien formés, qui ne tardèrent pas à s'effleurir. La saveur de ces cristaux était franchement salée, tandis que l'eau-mère était très-alcaline.

D'après les résultats obtenus, cette efflorescence saline n'est que du sulfate de soude mêlé à une petite quantité de carbonate de soude, l'un et l'autre combinés à une certaine proportion d'eau de cristallisation.

305. Pour estimer la quantité relative de ces deux sels, j'en ai fait dissoudre un gramme dans de l'eau distillée, après quoi la dissolution a été traitée par une solution de chlorure de barium en léger excès. L'acide sulfurique et l'acide carbonique ont été ainsi précipités à l'état de sulfate et de carbonate de baryte; ce précipité recueilli, séché et pesé, a été traité par l'acide chlorhydrique, pour séparer le carbonate de baryte du sulfate, qui est insoluble dans les acides. Le résidu lavé, séché et pesé de nouveau, m'a fait connaître la quantité de carbonate de baryte, dont le poids se déduit d'après la différence ou la perte qu'a éprouvé le premier précipité, dans son traitement par l'acide chlorhydrique.

J'ai obtenu, en opérant ainsi :

Sulfate de baryte. . 0,7099

Carbonate de baryte. 0,2260

Ou bien :

Acide sulfurique . . 0,244

Acide carbonique. . 0,050

Ces quantités d'acide correspondent à :

Sulfate de soude . . 0,434 ($\text{NaO}, \text{SO}^\text{s}$.)

Carbonate de soude. 0,120 ($\text{NaO}, \text{C}^\text{s}\text{O}^\text{s}$.)

Eau de cristallisation 0,446

1,000

La quantité d'eau de cristallisation a été évaluée d'après la perte. On peut la déterminer directement en faisant chauffer au rouge un gramme de ce sel dans un creuset de platine, et pesant le résidu. J'ai trouvé ainsi que cette quantité était de 0,450.

305 bis. Bertholet a observé que partout où le sel marin se trouvait mêlé avec la craie ou carbonate de chaux, la décomposition de ces deux sels donnait lieu à des efflorescences de carbonate de soude.

Le ciment qui a servi à la construction des Thermes Albertins est composé de beaucoup de carbonate de chaux, de silice et d'alumine, et d'un peu de chlorure de sodium, de carbonate de magnésie, de sulfate de chaux et d'oxide de fer.

La décomposition réciproque de ces différens sels peut donc donner naissance au carbonate et au sulfate de soude en efflorescences, puisqu'ils réunissent pour cela tous les élémens nécessaires, c'est-à-dire de l'acide carbonique, de la soude et de l'acide sulfurique. La brique elle-même contient beaucoup

de silice et de fer, et très-peu de carbonate de chaux. Elle ne renferme ni sulfate de chaux, ni chlorure de sodium.

§ 3.

BOUES D'ALUN.

306. Ce dépôt organique, dont il a déjà été question, ne se trouve qu'au fond d'un bain où se verse une partie des Eaux d'alun (204). On le désigne à Aix sous le nom de *Boues d'alun*.

Il est sous forme de gelée, brun rougeâtre à sa surface et noir ou vert noirâtre dans les parties qui ne sont pas en contact avec l'air et la lumière. Il a une forte odeur de fucus, qu'il perd complètement si on le fait dessécher à l'étuve. Calciné dans un creuset de platine, il noircit en répandant une odeur de matière animale, et laisse dégager des vapeurs qui bleussent un papier de tournesol rougi; après la calcination, son volume semble avoir peu diminué, et le résidu ressemble à du lignite réduit en poudre grossière.

Séché et projeté sur des charbons ardents, il ne laisse dégager aucune odeur d'acide sulfureux. Il fait une vive effervescence avec les acides azotique; sulfurique et chlorhydrique, ce qui est dû aux carbonates qu'il renferme; mais il n'est point décoloré par ces acides: le premier se trouve décomposé en partie, même à froid, de là un dégagement de vapeurs ruti-

lantes; le dernier se colore en jaune par la présence d'une petite quantité d'oxide de fer: la dissolution acide renferme en outre beaucoup de chaux. Le chlore ne le décolore pas non plus, et les alcalis caustiques ne le verdissent ni à froid ni à chaud.

L'alcool n'en dissout qu'une très-petite quantité. L'éther n'en dissout point; il laisse seulement après son évaporation un très-petit résidu jaunâtre, légèrement amer, qui ne renferme point de soufre. L'eau distillée bouillante en dissout une petite portion, qui se coagule par la concentration de la liqueur; sur la fin de l'évaporation de celle-ci, il reste un léger résidu brunâtre, d'une saveur amère. Enfin, cette matière organique se rapproche plutôt de la *glairidine* que de la *glairine*, et elle contient, comme celle-là, une combinaison d'iode dans une proportion bien plus sensible; mais elle ne fournit point de zoïodine.

§ 4.

DÉPOT ORGANIQUE

DES CAVERNES ST-PAUL.

307. Ce dépôt se trouve au centre des grottes des Eaux d'alun. Selon M. Duby, c'est un mélange de substances inorganiques, de poussière, de cristaux amorphes, et d'un tissu araneux d'une finesse et d'une ténuité extrêmes, très-adhérent, et qui n'offre aucune trace d'infusoires ni de végétations cryptogamiques.

Il a une forte odeur de fucus, accompagnée de celle

qui s'exhale du soufre déposé sur le bassin d'écoulement cité (141). Il renferme une grande quantité de soufre sous forme de pellicule d'un blanc jaunâtre. Projeté sur des charbons ardents après avoir été desséché, il brûle avec une belle flamme bleue, en répandant une forte odeur d'acide sulfureux, puis après, celle de corne brûlée. Calciné dans un creuset de platine, 100 parties se réduisent à 71, et les 29 de perte contiennent 20 de soufre pur.

Traité par l'eau distillée froide, on obtient une dissolution laiteuse, ce qui est dû à une petite quantité de soufre très-divisé, qu'elle tient en suspension. Cette dissolution ne s'éclaircit ni par le repos, ni par des filtrations successives; l'ébullition seule la rend transparente et en précipite des flocons rougeâtres.

Filtrée alors, elle est incolore, limpide, d'une odeur très-marquée de la substance qui l'a produite, et d'une saveur faiblement acide et assez astringente. Elle précipite en blanc par le chlorure de barium et l'oxalate d'ammoniaque; en gris noir par la teinture de noix de galle, et en noir par le sulfhydrate d'ammoniaque. L'ammoniaque en excès y détermine un précipité gélatineux blanc jaunâtre, insoluble en partie dans une dissolution de sel ammoniac. Le phosphate de soude ammoniacal y accuse un peu de magnésie. Enfin, cette dissolution évaporée en grande partie, laisse déposer du sulfate de chaux, et, réduite à siccité, elle fournit un résidu léger qui se carbonne facilement par l'action d'une chaleur médiocre.

L'expérience (102) répétée plusieurs fois, ne m'a donné que des résultats négatifs sur la présence d'un iode dans ce dépôt.

Cette production minérale est plutôt un mélange de pierres, de boue, de débris organiques et de soufre, qu'une espèce de glairine, avec laquelle elle a si peu de rapport. La grande quantité de soufre qu'elle renferme démontre clairement que l'Eau d'alun est sulfureuse dans son origine, où l'on ne peut pénétrer, et que dans les cavernes où elle arrive, elle a déjà subi, pendant son trajet, une grande décomposition relativement à son principe sulfureux, dont elle ne fournit plus aucune trace à son arrivée dans l'établissement.

En résumé, ce dépôt, outre des substances organiques, contient :

Sulfates de magnésie.	$(\text{MgO}, \text{SO}^5) + 7\text{H}^2\text{O}$
— de fer. . . .	$(\text{FeO}, \text{SO}^5) + 6\text{H}^2\text{O}$.
— d'alumine. .	$(\text{Al}^2\text{O}^5, 3\text{SO}^5) + 18\text{H}^2\text{O}$.
— de chaux. .	$(\text{CaO}, \text{SO}^5)$
Oxide de fer. . . .	(Fe^2O^5) .
Carbonate de chaux.	$(\text{CaO}, \text{C}^2\text{O}^2)$.
Soufre ($\frac{1}{5}$ de son poids)	(S).



CHAPITRE VI.

OBSERVATIONS

SUR LA NATURE DE L'EAU D'ALUN ET SUR QUELQUES
PROPRIÉTÉS QUI LUI SONT ATTRIBUÉES.

308. On avait jadis attribué à l'Eau d'alun la propriété singulière de faire reverdir les feuilles flétries des végétaux , et de leur rendre , après un quart d'heure de contact, leur première fraîcheur. On disait même que les barbiers trouvaient une différence sensible dans l'emploi de cette Eau comparativement à celle de soufre , celle-ci gâtant le fil et le tranchant de leurs rasoirs , tandis que celle-là produisait un effet contraire. C'est d'après ces prétendues qualités que M. Daquin établissait entre ces deux Eaux une grande différence (2^e édit., p. 63), et s'étonnait de ce qu'aucun des analystes des Eaux d'Aix n'avait fait mention de cette propriété des Eaux d'alun. « Propriété rare ,
« dit-il (p. 64) , peut-être unique dans la classe des
« eaux thermales sulfureuses , et qui est cependant
« connue à Aix de toutes les cuisinières , comme des

« plus grossières paysannes , et que chacun , sans être chimiste , peut aisément vérifier. »

Désirant m'assurer par moi-même de la véracité de ces faits , j'abandonnai pendant vingt-quatre heures , dans un vase d'Eau d'alun prise à son réservoir , plusieurs feuilles et fleurs fanées par une exposition au soleil. Au bout de ce temps , les plantes avaient repris toute leur vigueur , leurs couleurs n'avaient point été altérées , et les feuilles que le soleil avait jaunies ne sont point redevenues vertes. Des fleurs et des feuilles jetées dans la même Eau , mais dans le réservoir , devinrent en quelques heures livides , molles et se flétrirent totalement ; les feuilles vertes devinrent d'un jaune pâle , et la couleur des fleurs changea considérablement.

Les mêmes expériences répétées sur l'Eau de soufre , hors de sa source et dans sa source , ont fourni des résultats identiques. Des fleurs fanées par un séjour de vingt-quatre heures dans la source d'Eau de soufre , n'ont pu , mises ainsi en contact avec de l'Eau d'alun , dans un vase , reprendre leur force et leur fraîcheur , et vice-versà. Je me suis assuré , par des expériences comparatives , que l'eau ordinaire , portée au même degré de chaleur que ces eaux thermales , avait également la propriété de rendre aux fleurs fanées leur force et leur fraîcheur , en les mettant en contact avec elle jusqu'à son parfait refroidissement et au-delà , comme je l'ai fait pour l'Eau de soufre et celle d'alun. L'eau froide donne aussi de la vigueur

et du ton aux plantes flétries , mais un peu moins promptement que si on lui fait préalablement acquérir une température de 38° à 45° cent.

Ces expériences nous prouvent que la propriété que possède l'Eau d'alun de rendre la force et la fraîcheur aux végétaux flétris , ne lui est pas particulière , puisque l'Eau de soufre , l'eau ordinaire préalablement chauffée et même froide , produisent le même phénomène. En agissant sur l'eau chaude , il ne faut pas que sa température se soutienne long-temps au même degré : nous avons vu que les végétaux fanés qui renaissent , pour ainsi dire , dans l'eau thermale hors de sa source , périssent ou se flétrissent complètement quand on les laisse quelque temps au contact de la même Eau dans sa source. Dans tous les cas , l'Eau d'alun et l'Eau de soufre n'ont pu , dans aucune circonstance , rendre la couleur verte aux feuilles végétales que l'air ou le soleil avaient décolorées.

309. Quant à la propriété de faire couper les rasoirs , attribuée encore à l'Eau d'alun , des personnes d'Aix , capables de m'éclairer sur ce sujet , m'ont assuré que celle de soufre la possédait également. Ici encore , la température de ces Eaux est sans doute la seule cause de cette action. Qui ne sait d'ailleurs , que pour faire couper les rasoirs , les barbiers les trempent dans l'eau chaude , surtout en hiver ?

310. Si l'on considère l'Eau d'alun seulement à son arrivée dans l'établissement , elle ne doit pas être mise au rang des eaux sulfureuses , quoique ceux qui

en ont fait l'analyse lui aient attribué le même principe sulfureux qu'à celle de soufre, en moindre quantité il est vrai. (Bonvoisin seul en accuse un volume égal dans les deux sources.) Je ne dirai rien à cet égard, parce que cette Eau pouvait bien avoir à cette époque les propriétés chimiques qu'on lui a reconnues. Ce qu'il y a de certain, c'est qu'aujourd'hui les réactifs les plus sensibles, les plus propres à déceler la présence du soufre dans une eau minérale, n'ont pu accuser immédiatement une seule trace de ce corps dans celle d'alun. Outre l'action des réactifs, j'ai fait les recherches les plus minutieuses, toujours dans le but de découvrir si cette Eau ne contiendrait pas quelque atôme de principe sulfureux, et dans toutes mes expériences (287 et suiv.), je n'ai obtenu que des résultats négatifs, en opérant tant sur l'Eau prise à son réservoir que sur la même Eau recueillie dans les cavernes Saint-Paul, où je suis descendu. Cependant, chose curieuse, dans quelques portions de ces cavernes, le papier de saturne se noircit plus ou moins vite. A ce caractère, suffisant pour admettre l'existence du gaz sulfhydrique dans l'intérieur de ces grottes, si l'on ajoute que certaines parties des roches calcaires se changent à leur surface en belles stalactites de sulfate de chaux, nous aurons la preuve irréfutable de la présence du soufre dans ces souterrains.

311. Deux hypothèses semblent pouvoir expliquer ces phénomènes, que la théorie paraît contredire d'une manière formelle.

1° Ou l'Eau d'alun n'est pas sulfureuse ; alors elle serait accompagnée çà et là de sources gazeuses, soit de courans aériformes de gaz sulfhydrique, qui circuleraient dans les lieux où elle sourd.

2° Ou bien elle est sulfureuse, mais à partir seulement de sa source, où l'on n'a pu pénétrer jusqu'à ce jour. Dans ce dernier cas, en arrivant dans les cavernes Saint-Paul, et même plus avant, elle se trouve battue par une masse d'air plus ou moins grande, et le gaz qu'elle renferme est décomposé ; de là naissent des vapeurs sulfureuses qui donnent lieu à la sulfatation dont j'ai parlé plus haut, et l'Eau arrive enfin dans l'établissement telle que les réactifs nous l'ont fait connaître, c'est-à-dire privée de principe sulfureux. Cette dernière hypothèse me paraît la mieux fondée ; je citerai à l'appui de cette opinion la facilité avec laquelle l'Eau de soufre perd ses propriétés sulfureuses au contact de l'air, puisqu'après neuf heures d'exposition (34) elle ne donne presque plus de marque de l'existence de ce principe. Avec quelle promptitude plus grande l'Eau d'alun ne doit-elle pas laisser dégager le gaz sulfhydrique qu'elle contient à sa source même, qui nous est inconnue, si depuis là jusqu'à son entrée dans les cavernes, ou tout au moins dans une partie du trajet, elle se trouve sous l'influence d'une quantité d'air variable dont la force de réaction serait encore augmentée par le concours de plusieurs circonstances, telles que la rapidité du courant, les lits rocaillieux qu'elle parcourt, etc. !

Enfin , la grande quantité de soufre pur contenu dans le dépôt minéral du centre de ces grottes (307) , et qui ne peut provenir que de la décomposition , au contact de l'air , du gaz acide sulfhydrique que l'Eau tient indubitablement en dissolution avant d'arriver dans les souterrains , n'est-elle pas une nouvelle preuve incontestable de la nature sulfureuse de cette source dans son origine , et de la décomposition de son principe sulfureux pendant l'espace qu'elle est obligée de parcourir pour arriver dans les grottes dont j'ai donné la description ?

312. Il existe d'ailleurs plusieurs exemples de ce genre, où une eau décidément sulfureuse à son origine ne l'est plus ou presque plus à son point d'émergence. Je citerai les Eaux d'Arles , dont les vertus médicales sont loin de pouvoir être contestées , qui n'offrent rien de sulfureux , prises à la source située devant l'établissement ; tandis que , mises à découvert à cent mètres en amont du premier point , elles ont fourni du sulfhydrate de soude dans la proportion de 0 gr. 0944 par 70 pouces cubes d'Eau.

Ces sortes d'Eaux , qui n'offrent aucun caractère sulfureux à leur point d'émergence , quoiqu'elles soient très-probablement sulfureuses dans une partie de leur cours souterrain , ont été désignées par Anglada sous le nom de *sulfureuses dégénérées*.

L'Eau d'alun peut être rangée dans cette catégorie. Mais s'il est vrai que les réactifs les plus fidèles ne puissent y accuser la plus petite trace d'acide sulfhy-

drique libre ou combiné , on ne peut du moins nier qu'elle renferme un principe de nature vraiment sulfureuse , mais insaisissable , et qui échappe à tous les moyens que la chimie a créés jusqu'ici pour déceler immédiatement ou presque immédiatement la présence de ces sortes de corps.

Par exemple , l'Eau d'alun n'a pas d'odeur sulfureuse ; elle ne précipite pas en noir les sels de plomb et d'argent ; elle ne noircit pas immédiatement l'argent , le plomb , le cuivre , soit qu'on y plonge ces métaux , soit qu'on les expose au contact de ses vapeurs ; mais le temps qui supplée aux masses , semble venir contredire le résultat de ces diverses réactions. En effet , dans les cavernes Saint-Paul , où elle arrive , le carbonate de chaux , dans certains endroits , se trouve transformé en sulfate. Ce phénomène de sulfatation se reproduit encore , mais d'une manière bien moins intense , dans d'autres points de son cours , tels que le cul-de-lampe , etc. , où l'Eau paraît abandonner un dernier reste de principe sulfureux ; et les robinets de cuivre qui la versent dans les différentes parties de l'établissement , se recouvrent d'une légère teinte noire de sulfure , sans jamais donner lieu à la formation d'un sulfate ou d'un sous-sulfate de cuivre.

Dans tous les cas , ce n'est qu'au bout de quelques années que ces phénomènes de *sulfurisation* et de sulfatation se manifestent , et il est impossible de fournir immédiatement , par l'emploi de tous les

moyens connus jusqu'à ce jour, la preuve physique de l'existence du principe qui y donne lieu.

Malgré cela, l'Eau d'alun ne laisse pas que d'être douée de propriétés médicales nombreuses, qui ne la rendent pas moins utile que l'Eau de soufre, tant pour les bains que pour la douche et ses étuves.

Dix kilogr. d'Eau d'alun renferment en principes, tant fixes que volatils :

	grammes.
Azote	0,8010
Acide carbonique. . . .	0,1334
Oxigène	0,1840
Carbonates de chaux . .	1,8100
— de magnésie. . . .	0,1980
— de fer.	0,0936
Sulfates de soude. . . .	0,4240
— d'alumine.	0,6200
— de magnésie. . . .	0,3100
— de chaux	0,1500
Chlorures de sodium . .	0,1400
— de magnésium	0,2200
Silice	0,0430
Strontiane	} des traces
Sulfate de fer	
Phosphate de chaux . .	} 0,0260
Fluorure de calcium . .	
Glairine	{ quantité indéterminée.
Perte	
Résidu total.	4,1070

APPENDICE.

§ 1.

SOURCE SULFUREUSE FROIDE

DITE CHEVILLARD.

313. Cette source jaillit sur l'ancienne propriété de feu M. le colonel Chevillard, dont elle a conservé le nom; elle est située au hameau de Marlioz, à 25 minutes d'Aix, sur la route de Chambéry. Elle sourd au milieu d'un pré, dans un petit enfoncement de 0^m 60 environ de profondeur. Elle est si peu abondante, qu'il faut plusieurs minutes pour s'en procurer quelques kilogrammes.

Propriétés physiques et chimiques.

314. 1^o L'Eau Chevillard est limpide, transparente et incolore; d'une odeur bien marquée d'œufs pourris, que l'on reconnaît quelquefois à une assez grande distance, et que les paysans de l'endroit désignent en disant qu'elle sent le *punais*. Sa saveur est analogue. Cette odeur, quoique moins intense que celle des Eaux de soufre, est cependant plus repoussante, probablement parce qu'elle ne fournit pas de vapeurs propres à en modifier la force (24).

2° Sa température est de 14 degrés centigrades, et sa pesanteur spécifique de 100,021.

3° Elle forme, avec la dissolution d'azotate d'argent, un précipité brun que l'ammoniaque redissout en partie en laissant un léger résidu noir de sulfure d'argent.

4° L'acétate de plomb et le sulfate de cuivre la troublent fortement en la colorant peu d'abord; mais sa couleur se fonce insensiblement, et, dans les deux cas, il se forme bientôt un précipité brun plus ou moins foncé.

5° L'Eau de chaux y détermine un précipité blanc qui se dissout par l'agitation, et devient permanent par l'affusion d'une plus grande quantité de ce réactif. (60).

6° L'ammoniaque ne la trouble que légèrement, et n'y détermine qu'à la longue un léger précipité floconneux. Cet alcali ne la précipite plus si l'on ajoute préalablement une dissolution de sel ammoniac pour prévenir la précipitation de la magnésie. J'ai tenté plusieurs fois cette expérience sur cinq kilogrammes d'Eau très-concentrée, dans le but de m'assurer si elle contenait de l'alumine, et je n'ai pu reconnaître une trace de cette terre dans l'Eau Chevillard.

7° L'acide azotique reproduit sur elle le même phénomène de coloration que sur celle de soufre (45), et, dans tous les cas, le chlore rend à l'Eau sa transparence et sa limpidité.

8° L'acide arsénieux ne produit sur elle aucun

changement; si l'on ajoute un peu d'acide chlorhydrique, elle semble prendre une légère teinte jaune presque imperceptible. Les autres acides n'exercent sur elle aucune action.

9° Une pièce d'argent plongée dans un verre de cette Eau, jaunit au bout de quelques minutes, et le papier de saturne exposé au-dessus de sa surface, y noircit entièrement au bout de quelques heures.

10° Exposée à l'air, elle se trouble à la longue, et sa surface se recouvre d'un léger enduit blanchâtre.

11° Du mercure, mis en contact avec elle dans un flacon bouché, a bientôt perdu son brillant métallique; trois jours après, il était fortement bruni. Après ce temps, l'Eau du flacon se colorait encore légèrement par les sels de plomb et d'argent.

Cette Eau contient donc de l'acide sulfhydrique libre et un sulfure, de l'acide carbonique libre, et une certaine quantité de matière organique en dissolution.

Des expériences ultérieures qu'il est inutile de décrire ici, m'ont prouvé qu'elle renfermait en outre des carbonates de chaux, de magnésie et de fer; des sulfates de soude, de chaux et de magnésie; du chlorure de magnésium et de la silice. Elle ne produit point de glairine en flocons, mais elle en contient en dissolution une petite quantité, dont la présence, accusée déjà par l'acide azotique, se trouve confirmée par la couleur brune que prend le résidu de son évaporation, lorsqu'on le soumet à une température un peu élevée.

La strontiane, le sulfate de fer, l'iode, les phosphates de chaux et d'alumine, le fluorure de calcium, le chlorure de sodium et le sulfate d'alumine ne font pas partie de ses principes constituans.

315. Mille grammes de cette Eau soumis à l'ébullition ont fourni, terme moyen de deux expériences :

	grammes.	cent. cubes.	
Azote	0,0093	7,33	} 10,81
Acide carbonique libre.	0,0069	3,48	

Elle ne renferme point d'oxygène quand elle est dans son état de pureté.

Revenons maintenant au principe sulfureux de cette source, qui est, sans contredit, le point le plus important de son histoire.

316. La lenteur avec laquelle cette Eau laisse dégager l'acide sulfhydrique, l'odeur bien prononcée de ce gaz, qu'elle conserve après avoir séjourné plus d'un mois dans des bouteilles qui en étaient remplies et bien bouchées (1), enfin l'action du mercure sur l'Eau elle-même, m'avaient autorisé à croire qu'elle renfermait un sulfure. Pour prouver exactement la présence de ce corps, j'en ai fait bouillir une certaine quantité dans un matras exactement rempli, au col duquel était adapté un tube recourbé plein de la même Eau, et qui venait s'engager sous une cloche pleine de ce liquide. Après avoir soutenu l'ébullition pendant

(1) Il faut, pour cela, la recueillir à une époque où les pluies ne l'ont point altérée.

trois quarts d'heure, l'eau du matras continuait à précipiter en brun foncé par les sels de plomb et d'argent. Plusieurs expériences de ce genre m'ont offert les mêmes résultats.

317. D'après ce qui précède, l'Eau Chevillard se trouve minéralisée par un sulfure uni à un excès d'acide sulfhydrique. En la traitant par l'azotate d'argent ammoniacal avant et après l'ébullition (268), on parvient facilement à estimer la quantité de ce gaz libre et celle qui se trouve combinée. 1000 grammes d'Eau prise à sa source ont fourni, de cette manière, 0 gr. 2570 de sulfure d'argent. Après l'ébullition, la quantité de soufre s'est trouvée réduite à 0 gr. 0421, ce qui donne :

	grammes.	cent. cubes.	
Acide sulfhydr. libre. . .	0,0291	19,02	} 22,81
— — combiné .	0,0058	3,79	

On parvient aussi à connaître la quantité d'acide sulfhydrique libre et combiné, en traitant d'abord l'Eau par l'azotate d'argent, puis répétant cette épreuve sur de l'Eau préalablement agitée avec de la poudre d'argent, qui n'absorbe que le gaz libre. La différence entre les deux résultats indique celle du gaz non combiné.

318. A quelle espèce appartient le sulfure que renferme l'Eau Chevillard? La portion de gaz acide sulfhydrique non libre s'y trouve-t-elle combinée à la soude, à la chaux ou à toute autre base? C'est ce qu'il est assez difficile de prouver d'une manière satis-

faisante. Je la supposerai donc ici à l'état de sulfure de sodium, cette combinaison étant celle sous laquelle l'ingrédient des eaux sulfureuses s'est le plus souvent rencontré jusqu'ici. Cette hypothèse n'entraîne d'ailleurs avec elle aucun inconvénient.

Le sulfure de sodium contient, en proportions et en atomes :

1 de sodium, 290,90 + 1 de soufre, 201,16 = NaS. 492,06.

Or, 0,0058 d'acide sulfhydrique correspondent à 0,0132 de sulfure de sodium. Ce sulfure, comme nous l'avons vu, est uni à un excès de gaz sulfhydrique à l'état de sulfhydrate de sulfure. Dans ces composés, véritables espèces de sels dans lesquels le sulfure joue le rôle de base, l'acide sulfhydrique et les sulfures qui les constituent contiennent la même quantité de soufre, d'où l'on peut déduire, pour celui de sodium, la formule suivante : $\text{NaO},\text{S}+\text{H}^2\text{S}$.

Enfin, par l'évaporation de l'Eau, le sulfure absorbe l'oxygène de l'air et se transforme en hypo-sulfite de soude d'abord, puis en sulfite, dont il est facile de démontrer la présence en versant sur le résidu de l'acide sulfurique, qui en dégage de l'acide sulfureux.

319. Cette source sulfureuse froide se trouve placée, par Anglada, dans la première espèce composée des eaux sulfureuses, sous le nom de *sulfureuses sur-hydro-sulfatées* (et mieux *sulfureuses sur-sulfhydratées*, pour se conformer au langage actuel de la science), parce que l'acide sulfhydrique s'y montre à-la-fois

libre et combiné ; tandis qu'il appelle *hydro-sulfuriques* (mieux *sulfhydriques*), celles dans lesquelles l'ingrédient sulfureux ne se trouve qu'à l'état d'acide sulfhydrique et simplement dissous dans l'Eau, comme celle de soufre.

320. 1000 grammes d'Eau Chevallard contiennent en principes fixes et volatils :

	grammes.
Azote.	0,0093
Acide carbonique libre.	0,0069
Acide sulfhydr. libre. . . 0,0291	} 0,0349
— — combiné . 0,0058	
Carbonate de chaux	0,1900
— de magnésie	0,0160
— de fer	0,0090
Sulfate de soude.	0,0420
— de magnésie	0,0282
— de chaux.	0,0020
Chlorure de magnésium	0,0215
Silice	0,0040
Glairine. ,	quant. indéterm.
Perte	0,0373
Résidu total.	0,3500

§ 2.

SOURCE FLEURY.

321. Cette source, ainsi appelée du nom de l'ancien propriétaire du jardin où elle sourd, est située à mi-coteau au-dessus d'Aix. Elle n'est jamais d'un bien gros volume et coule quelquefois comme un fil de la grosseur du petit doigt, ce qui annonce qu'elle est sur le point de tarir. Quand elle est abondante, elle produit environ 100 litres par minute.

Après de longues pluies et malgré les infiltrations, elle ne déborde jamais son petit bassin de décharge, dont le diamètre est de 0^m 10 à 0^m 12. Sa température est ordinairement d'un degré et demi à deux degrés C. au-dessus de celle de l'Eau d'alun, qu'elle suit dans sa progression de température. Les cas d'exception sont infiniment rares.

Elle tarit quelquefois, soit en été, soit en hiver, après de grandes sécheresses, mais jamais dans les saisons pluvieuses. Elle a toujours donné de l'eau en 1836, dès le mois de février; en 1837, elle n'a cessé de couler que quinze à vingt jours seulement, pendant l'automne. Cette année elle n'a pas encore tari (10 août 1838), probablement à cause de l'abondance des neiges et des pluies tombées l'hiver dernier.

Cette Eau paraît être une branche de celle d'alun,

et elle disparaît lorsque celle-ci est très-basse dans les *puits d'enfer* des cavernes Saint-Paul.

Tantôt elle est sulfureuse, tantôt elle ne l'est nullement. Au commencement de 1837, je m'aperçus pour la première fois qu'elle répandait une assez forte odeur hépatique, et qu'elle précipitait en brun foncé les sels de plomb et d'argent (cette observation n'avait pas été faite jusqu'ici). Elle ne resta pas long-temps dans cet état; car, trois ou quatre jours après, elle était revenue à son état primitif. Depuis cette époque, j'ai reconnu qu'elle contenait, parintervalle, des quantités variables d'acide sulfhydrique libre, et alors elle dépose sur les bords de son petit bassin un sédiment verdâtre de nature organique, recouvert de belles végétations de soufre pur, sous forme d'une couche blanche légèrement jaunâtre. Quand elle cesse d'être sulfureuse, ce dépôt soufré disparaît insensiblement, pour se reproduire si l'Eau vient à changer de nouveau.

M. Despine père pense que la *sulfurisation* temporaire et intermittente de cette source est due au trop-plein de celle de soufre, qui viendrait se verser souterrainement dans les conduits du calcaire jurassique, qui servent de déversoir à l'Eau de la première de ces sources. Cette hypothèse me paraît d'autant plus probable, que chaque fois que l'Eau Fleury se trouvait accidentellement sulfureuse, la couleur des précipités qu'elle fournissait alors par les sels de plomb et d'argent, était toujours en parfait rapport de

nuances avec ceux que produisait l'Eau de soufre dans les mêmes circonstances, à la même époque et au même instant.

Jusqu'ici, l'Eau Fleury n'a pas été utilisée pour le service des bains, les sources de soufre et d'alun fournissant au-delà des besoins de la consommation.

Voici la quantité de principes fixes et volatils contenus dans 1000 grammes de cette Eau.

Azote.	0,06310
Acide carbonique libre. .	0,01820
Oxigène.	0,02710
Carbonate de chaux . . .	0,17860
—— de magnésie. . .	0,02625
—— de fer.	0,01020
Sulfate de soude.	0,05610
—— d'alumine. . . .	0,06000
—— de magnésie. . .	0,03350
—— de chaux	0,01660
Chlorure de sodium. . . .	0,01700
—— de magnésium. .	0,02460
Silice.	0,00380
Sulfate de fer.	des traces.
Phosphate de chaux . . . }	0,00280
Fluorure de calcium. . . }	
Glairine	quant. indéterm.
Perte.	0,04055
Résidu total, . . .	0,47000

CONCLUSIONS.

Je vais maintenant résumer l'ensemble des faits et expériences qui précèdent, afin de voir d'une manière nette et concise les conséquences qu'il est possible d'en tirer.

Nous verrons d'abord que les sources minérales d'Aix-en-Savoie peuvent former quatre divisions d'eaux médicinales bien distinctes.

1° Une SOURCE SULFUREUSE THERMALE, dite DE SOUFRE, de l'espèce des *sulphydriques* d'Anglada, parce que le principe sulfureux y est tout entier à l'état de gaz acide sulphydrique libre ou simplement dissous dans l'Eau.

2° Une autre SOURCE THERMALE, dite D'ALUN, de la classe des *sulfureuses dégénérées*, l'ingrédient sulfureux qu'elle renferme se détruisant dans son cours souterrain par l'oxigène de l'air qui y circule. Comme elle contient de l'acide carbonique libre, on peut encore la placer parmi les *Eaux gazeuses*.

3° Une SOURCE SULFUREUSE FROIDE, dite CHEVILLARD, comprise dans les *sulfureuses sur-sulphydratées*, parce que l'acide sulphydrique s'y montre à-la-fois libre et combiné.

4° Enfin une SOURCE FERRUGINEUSE FROIDE, située à vingt minutes d'Aix, au hameau de Saint-Simon. Je me contente de rapporter le résultat de l'analyse

qui en a été faite par M. le professeur Michel Saint-Martin. (Voy. le tableau à la fin de l'ouvrage.)

La source Fleury rentre dans la catégorie de celle d'alun , étant très-probablement une branche de cette dernière , comme j'ai déjà eu occasion de le dire.

La source de soufre est sans contredit la plus importante de toutes, tant par son usage médical que par les phénomènes divers auxquels elle donne naissance. Il faut bien remarquer que l'ingrédient sulfureux s'y trouve tout entier à l'état libre , tandis que presque toutes les eaux sulfureuses analysées jusqu'ici sont minéralisées par un sulfure ou un sulfhydrate. C'est en faisant l'étude de ce principe sulfureux dans son mélange avec la vapeur d'Eau et en dissolution dans l'Eau elle-même , que je suis parvenu à trouver la solution de plusieurs faits intéressans que l'on s'était contenté d'observer , mais qu'on n'avait point encore cherché à approfondir. On savait bien depuis longtemps qu'il se formait de l'acide sulfurique dans toutes les eaux minérales sulfureuses , mais personne n'avait encore démontré , comme je l'ai fait , que l'acide sulfhydrique répandu à l'état de gaz dans l'air humide, se convertit en totalité en eau et en acide sulfurique , sans *dépôt de soufre* ni formation préalable d'*acide sulfureux* , et que l'acidification a lieu dans l'air et sans l'intermède des bases ; tandis qu'au contraire , lorsque ce gaz est en dissolution dans l'Eau , il se décompose au contact de l'air en *déposant du soufre*. J'ai prouvé ensuite par diverses expériences

faites sur la vapeur des Eaux de soufre, en y exposant différens métaux , qu'au milieu même d'un grand excès d'air humide , ces métaux s'emparent du soufre de l'acide sulfhydrique , et empêchent la combustion de ce métalloïde par l'oxigène. Les sulfates de fer et de cuivre , que l'on rencontre dans les diverses parties de l'établissement , proviennent donc de la transformation des *sulfures* en *sulfates* , et non pas de l'action immédiate de l'acide sulfurique ; ce que l'on avait toujours pensé.

La source de soufre se distingue encore des trois autres par la présence d'un iodure et d'une assez grande quantité de glairine qu'elle produit, au contact de l'air , à son arrivée dans les douches. On a vu que , lorsque cette Eau se trouve altérée par les pluies ou la fonte des neiges , la glairine est remplacée par une autre substance analogue , la glairidine. On remarquera en outre que l'Eau de soufre, la glairidine et la *boue d'alun* renferment une combinaison d'iode , tandis que la glairine et l'Eau d'alun elle-même n'en contiennent pas.

Si l'Eau Chevillard ne possède pas , comme les autres sources thermales d'Aix , une température qui la rende propre à l'usage des bains , des douches , etc. , on ne saurait douter que la nature de son principe sulfureux ne l'ait douée de propriétés médicales dont l'art de guérir pourrait utilement profiter. Elle a encore l'avantage de pouvoir retenir pendant long-temps une portion de son ingrédient sulfureux , ce qui per-

mettrait de la transporter à une assez grande distance avec une partie des propriétés qui la caractérisent ; cette qualité devient surtout précieuse pour les personnes qui ne peuvent se transporter à sa source. Il serait à désirer qu'on en fit arriver une portion jusqu'à Aix, où l'on pourrait l'employer avec succès pour diminuer la température des bains sulfureux, lorsqu'ils devraient être pris à un degré de chaleur au-dessous de celui des eaux thermales ; son emploi serait bien préférable à celui de l'eau ordinaire, qui, par l'oxygène qu'elle renferme, détruit nécessairement une certaine quantité du principe sulfureux, et diminue d'autant, par là-même, l'effet médical qu'on doit en attendre. C'est donc à tort qu'on l'a négligée jusqu'ici, et il faut espérer qu'on ne tardera pas à l'utiliser dès qu'on aura bien compris tout l'avantage qu'on peut retirer de cet agent thérapeutique. Il faudrait donc changer son point d'émergence, faire quelques recherches pour connaître sa direction et augmenter son volume, s'il est possible, et l'amener ensuite au bord de la grande route, où l'on établirait une petite fontaine à son usage. Elle deviendrait, pour le malade, un but de promenade utile et agréable, et un moyen curatif de plus à Aix pour la médecine hydrologique.

La dépense nécessaire pour ce travail serait si minime, que l'administration n'hésitera pas sans doute à augmenter le nombre des ressources médicales qu'elle possède déjà, en mettant à profit toutes celles que la nature amises si généreusement à sa disposition.

Les eaux sulfureuses étant celles que le contact de l'air altère le plus promptement, il conviendrait de remplir les baignoires de bas en haut et non pas de haut en bas, et de les couvrir ensuite. De cette manière, l'Eau ne serait pas vivement battue par l'air, ce qui arrive quand elle tombe avec force d'un robinet placé au-dessus du bain. Le but qu'on se propose dans ce genre de médication se trouverait ainsi mieux atteint.

Il est peu de villes qui possèdent, comme Aix, des sources minérales aussi abondantes et aussi variées dans leur nature, et que l'art médical puisse employer avec autant de succès. Elles ont toujours suffi et au-delà, aux besoins de l'établissement. Ces nombreux moyens de guérison trouvent un puissant auxiliaire dans les plaisirs et les distractions de tout genre que l'on rencontre à Aix, dans la salubrité de son climat et les sites charmans et variés qui en entourent le bassin. Aussi l'affluence des étrangers y devient toujours croissante, et il ne se passe pas de saison qu'il ne s'opère des cures remarquables dignes de la réputation de ces Eaux et des médecins éclairés qui les ont opérées.

Me voici à la fin de la tâche que je m'étais imposée. Si mon travail laisse encore quelque chose à désirer, il est du moins consciencieux. Toutes mes expériences ont été répétées plusieurs fois pour m'assurer de l'exactitude des résultats, et la plupart ont été corroborées par d'autres du même genre, pour reconnaître la supériorité d'un procédé sur un autre. Les

questions que j'ai soulevées , les hypothèses que j'ai hasardées , en susciteront d'autres de la part de chimistes plus habiles que moi. Il en résultera un bien et pour l'avancement de l'analyse des eaux minérales, et pour la connaissance intime de tous les phénomènes qui s'y rattachent.

En profitant , dans les diverses opérations que j'ai eu occasion de faire , de toutes les nouvelles découvertes dont la chimie s'est enrichie de nos jours , j'ai dû me conformer au langage actuel de cette science en me servant des expressions créées dans sa dernière nomenclature. Pour faciliter ceux qui ne sont point assez familiarisés avec ce langage , j'ai placé à la fin de cet ouvrage une table comparative des noms nouveaux et anciens.

Un reproche que l'on fait assez généralement aux analystes d'eaux minérales , est celui d'annoncer des résultats , sans indiquer la marche qu'ils ont suivie et sans faire connaître les divers procédés à l'aide desquels ils les ont obtenus. J'ai tâché d'éviter cet écueil en décrivant avec détail non-seulement la manière de constater la présence de tous les corps qui existent réellement dans les sources d'Aix , mais encore les essais que j'ai dû faire pour la recherche des substances qui ne s'y trouvent pas , et que l'on avait quelquefois rencontrées ailleurs. J'offre donc un moyen de contrôle à l'aide duquel chacun peut s'assurer de l'exactitude de mon travail ; en outre , connaissant la nature des principes constituans fixes et volatils de

ces Eaux , on sera encore à peu près certain qu'elles n'en contiennent pas d'autres. Enfin, quelques auteurs pensent que les principes minéralisateurs des Eaux varient en nature et en quantité après un certain laps de temps. Il sera alors facile de s'assurer de la vérité de cette opinion , en répétant à chaque période indiquée les procédés que j'ai suivis et décrits dans le cours de cet ouvrage.

Je ne puis terminer cet ouvrage sans témoigner publiquement ma reconnaissance à MM. les médecins d'Aix pour les soins obligeans qu'ils m'ont prodigués, et auxquels je dois plusieurs renseignemens utiles ; et surtout à M. Despine père , médecin-directeur de l'établissement, qui, pendant le cours de mes expériences , m'a traité comme un fils , a bien voulu m'aider de ses conseils , et me transmettre tous les documens qui m'étaient nécessaires.

FIN.

TABLE SYNONYMIQUE

*De quelques noms nouveaux employés dans cet ouvrage
et de leurs correspondans dans l'ancienne nomen-
clature.*

Acide azoteux.	Acide nitreux phlogistique, esprit de natre fumant.
— sulfhydrique.	Hydrogène sulfuré, acide hydro-sulfurique, gaz hépatique.
— chlorhydrique.	Acide muriatique, esprit de sel.
— azotique.	Acide nitrique, eau forte.
— arsénieux.	Arsenic blanc, mort-aux-rats.
— silicique.	Silice, terre vitrifiable.
— hypo-azotique.	Acide hypo-nitrique.
— fluorhydrique.	Acide hydro-fluorique.
Azotate de bi-oxyde de cuivre.	Nitrate de cuivre.
Azotates en général.	Nitrates.
Bi-oxyde d'azote.	Deut-oxyde d'azote, gaz nitreux.
Bi-chlorure de mercure (sublimé corrosif).	Deuto-chlorure de mercure, muriate suroxigéné de mercure.
Cyanhydrate d'ammoniaque.	Hydro-cyanate d'ammoniaque.
Chlorures en général.	Muriates.
Cyanure jaune de potassium et de fer.	Prussiate de potasse.
Chlore.	Acide muriatique oxigéné.
Fluorure de calcium.	Spath fluor.
Papier de saturne.	Papier imprégné d'une dissolution d'acétate de plomb.
Phosphure d'hydrogène.	Hydrogène phosphoré.
Sulfate de protoxyde de fer.	Proto-sulfate de fer, vitriol vert.
Sulfate de bi-oxyde de cuivre.	Deuto-sulfate de cuivre, vitriol bleu.
Sulphhydrate d'ammoniaque.	Hydro-sulfate d'ammoniaque, hydro-sulfure d'ammoniaque, liqueur fumante de Boyle.

Avec permission.

TABLEAU ANALYTIQUE

Des Principes fixes et volatils contenus dans 1,000 grammes d'Eau des Sources minérales d'Aix-en-Savoie (1).

N. B. Le signe + signifie quantité indéterminée, et le signe ∞, des traces.

NOMS DES SUBSTANCES.	FORMULES ATOMIQUES. (2)	BONVOISIN.		SOCQUET.		THIBAUD.				S ^t -MARTIN St-Simon.	J. ^h BONJEAN.			
		Soufre.	Alun.	Soufre.	Alun.	Soufre.	Alun.	Fleury.	Chevillard.		Soufre.	Alun.	Fleury.	Chevillard.
Azote.	(Az).	+	+	+	+	+	+	+	+	+	0,05204	0,08010	0,06510	0,0095
Acide carbonique libre	(CO ou C ² O ²).	+	+	0,02492	0,05880	0,1540	0,0830	0,0210	0,0222	0,00558	0,02578	0,01554	0,01820	0,0069
— sulfhydrique libre. (H ² S)	(H ² S)	1/5 du vol.	1/5 du vol.	0,00950	0,00360	0,0095	0,0036	»	»	»	0,04140	»	»	0,0291
— — combiné. (NaO, S+H ² S). (5)	(NaO, S+H ² S). (5)	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	0,0058
Oxigène	(O).	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	0,01840	0,02710	»
Carbonate de chaux.	(CaO, C ² O ²).	0,11805	0,12584	0,12252	0,11666	0,0860	0,0780	0,0250	0,0440	0,00592	0,14850	0,18100	0,17860	0,1900
— de magnésie.	(MgO, C ² O ²).	»	»	0,06685	0,06685	0,0250	0,0160	»	»	»	0,02587	0,01980	0,02625	0,0160
— de fer	(FeO, C ² O ²).	0,00587	0,00774	»	»	0,0050	∞	0,0190	0,0120	0,00169	0,00886	0,00956	0,01020	0,0090
Sulfate de soude	(NaO, SO ³).	0,05485	0,02522	0,05758	0,04191	0,0620	0,1068	0,1150	0,0720	»	0,09602	0,04240	0,05610	0,0420
— d'alumine.	(Al ² O ³ , 5SO ³).	»	»	»	»	»	»	»	»	»	0,05480	0,06200	0,06000	»
— de magnésie.	(MgO, SO ³).	0,07555	0,02522	0,05285	0,04078	0,0560	0,0020	0,0140	0,0048	»	0,05527	0,05100	0,05550	0,0282
— de chaux	(CaO, SO ³).	0,04257	0,06966	0,08155	0,08582	0,0640	0,0862	0,0700	0,0152	0,00127	0,01600	0,01500	0,01660	0,0020
— de potasse.	(K ² O, SO ³).	»	»	»	»	0,0600	∞	»	»	»	»	»	»	»
Chlorure de sodium.	(NaCh ²).	»	»	0,01019	0,02039	»	»	»	»	»	0,00798	0,01400	0,01700	»
— de magnésium. (MgCh ²).	(MgCh ²).	0,01548	0,01548	0,05511	0,02605	»	»	»	»	»	0,01721	0,02200	0,02460	0,0215
— de calcium	(CaCh ²).	»	0,04644	»	»	0,0280	0,0252	0,0200	0,0560	0,00127	»	»	»	»
Silice.	(SiO ²).	»	»	»	»	0,0160	0,0200	0,0080	0,0060	»	0,00500	0,00450	0,00580	0,0040
Carbonate de strontiane. (SrO, C ² O ²).	(SrO, C ² O ²).	»	»	»	»	»	»	»	»	»	∞	∞	»	»
Sulfate de fer.	(FeO, SO ³).	»	»	»	»	»	»	»	»	»	∞	∞	∞	»
Phosphate d'alumine	(5Al ² O ³ , P ² O ⁵).	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»
— de chaux.	(2CaO, P ² O ⁵).	»	»	»	»	»	»	»	»	»	0,00249	0,00260	0,00280	»
Fluorure de calcium	(CaF).	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»
Iode (à l'état d'iodure alcalin.) (I).	(I).	»	»	»	»	»	»	»	»	»	∞	»	»	»
Glairine		∞	∞	0,00227	0,00227	0,0120	0,0658	»	»	»	+	+	+	+
Matière bitumineuse		»	»	»	»	»	»	0,0520	0,0530	»	»	»	»	»
Perte		»	»	0,00455	»	0,0200	0,0658	0,0020	0,0010	»	0,01200	0,00724	0,04555	0,0575
Résidu total.		0,28851	0,50960	0,42745	0,44507	0,55555	0,5006	0,5240	0,2462	0,01555	0,45000	0,44070	0,47000	0,5500
Tempér. moy., therm. c.											45° 1 2	45°	47°	14°
Pesanteur spécifique											100,010	100,025	100,020	100,021

(1) J'ai rapporté à mille grammes les résultats de ces analyses, qui avaient été calculés pour dix mille; et dans le poids total des principes fixes que j'ai obtenu d'une quantité donnée d'Eau, je n'ai pas cru devoir comprendre celui des principes gazeux, parce que ces derniers ne se trouvent pas dans le résidu de l'évaporation.

(2) Dans leurs formules atomiques, les sels sont représentés sans eau de cristallisation.

(3) Cette formule représente un atome d'acide sulfhydrique combiné à un atome de sulfure de sodium.

TABLEAU ANALYTIQUE

Des Efflorescences, Roches, Dépôts des Sources minérales d'Aix-en-Savoie, et de quelques autres Substances accessoires.

NOMS DES SUBSTANCES.	FORMULES ATOMIQUES.	EAU DE SOUFRE.			EAU D'ALUN.								
		DÉPOT de concentration. (91)	EFFLORESC ^{CE} SALINE de la Grotte. (165)	ROCHE de la Grotte. (169)	DÉPOT CALCAIRE sur le plomb du réservoir des douches ascendantes. (285)	DÉPOT des tuyaux de conduite. (286)	DÉPOT CALCAIRE des Thermes Berthollet. (305)	ROCHE des cavernes St - Paul. (281)	EFFLORESC ^{CE} SALINE des Thermes Albertins. (304)	CIMENT des Thermes Albertins. (305 bis.)	BRIQUES des Thermes Albertins. (305 bis.)	MARBRE des Bains Romains. (p. 16.)	CIMENT des Bains Romains. (p. 16.)
Carbonate de chaux .	(CaO,C ² O ²). . .	+	»	0,46	+	+	+	0,961	»	+	+	0,981	+
— de magnésie	(MgO,C ² O ²). . .	+	»	0,05	+	+	+	0,014	»	+	»	0,010	+
— de soude . .	(NaO,C ² O ²). . .	»	»	»	»	»	»	»	0,120	»	»	»	»
Sulfate de soude . . .	(NaO,SO ⁵). . .	»	»	»	»	»	»	»	0,454	»	»	»	»
— d'alumine . .	(Al ² O ³ ,3SO ⁵). . .	»	0,555	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»
— de magnésie .	(MgO,SO ⁵). . .	»	0,117	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»
— de chaux . . .	(CaO,SO ⁵). . .	»	»	»	»	»	»	»	»	+	»	»	»
— de fer	(FeO,SO ⁵). . .	»	0,085	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»
Chlorure de sodium .	(NaCl ²). . . .	»	»	»	»	»	»	»	»	+	»	»	»
Pyrite de fer.	(FeS ²).	»	»	0,45	»	»	»	»	»	»	»	»	»
Argile	(Al ² O ³ ,SiO ³). . .	»	»	0,08	»	»	»	0,010	»	+	»	0,009	+
Per-oxide de fer . . .	(Fe ² O ³). . . .	+	»	»	+	+	+	0,015	»	+	+	»	+
Silice.	(SiO ³).	»	»	»	»	»	»	»	»	»	+	»	»
Strontiane	(SrO).	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»
Phosphate de chaux .	(2CaO,P ² O ⁵). . .	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»
— d'alumine .	(3Al ² O ³ ,P ² O ⁵). .	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»
Fluorure de calcium .	(CaF).	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»
Eau de cristallisation.	(H ² O).	»	0,465	»	»	»	»	»	0,446	»	»	»	»