Conditions d’utilisation des contenus du Conservatoire numérique

1. **Le Conservatoire numérique communément appelé le Cnum constitue une base de données, produite par le Conservatoire national des arts et métiers et protégée au sens des articles L341-1 et suivants du code de la propriété intellectuelle. La conception graphique du présent site a été réalisée par Eclydre.**
2. **Les contenus accessibles sur le site du Cnum sont majoritairement des reproductions numériques d’œuvres tombées dans le domaine public, provenant des collections patrimoniales imprimées du Cnam. Leur réutilisation s’inscrit dans le cadre de la loi nº 78-753 du 17 juillet 1978 :**
    - **la réutilisation non commerciale de ces contenus est libre et gratuite dans le respect de la législation en vigueur ; la mention de source doit être maintenue (Cnum - Conservatoire numérique des Arts et Métiers - https://cnum.cnam.fr)**
    - **la réutilisation commerciale de ces contenus doit faire l’objet d’une licence. Est entendue par réutilisation commerciale la revente de contenus sous forme de produits élaborés ou de fourniture de service.**
3. **Certains documents sont soumis à un régime de réutilisation particulier :**
    - **les reproductions de documents protégés par le droit d’auteur, uniquement consultables dans l’enceinte de la bibliothèque centrale du Cnam. Ces reproductions ne peuvent être réutilisées, sauf dans le cadre de la copie privée, sans l’autorisation préalable du titulaire des droits.**
4. **Pour obtenir la reproduction numérique d’un document du Cnum en haute définition, contacter cnum(at)cnam.fr**
5. **L’utilisateur s’engage à respecter les présentes conditions d’utilisation ainsi que la législation en vigueur. En cas de non respect de ces dispositions, il est notamment passible d’une amende prévue par la loi du 17 juillet 1978.**
6. **Les présentes conditions d’utilisation des contenus du Cnum sont régies par la loi française. En cas de réutilisation prévue dans un autre pays, il appartient à chaque utilisateur de vérifier la conformité de son projet avec le droit de ce pays.**

NOTICE BIBLIOGRAPHIQUE

Auteur(s)	**Bary, Paul (scientifique ; 1891-19..)**
Auteur(s) secondaire(s)	**Fleurent, Émile (1865-1938)**
Titre	**Chimie des colloïdes : applications industrielles : conférences faites au Conservatoire des arts et métiers du 16 au 25 mai 1928**
Adresse	**Paris : Dunod, 1929**
Collation	**1 vol. (VIII-132 p.) : ill. ; 21 cm**
Nombre de vues	**146**
Cote	**CNAM-BIB 8 Lej 28**
Sujet(s)	**Chimie des surfaces** **Colloïdes -- Applications industrielles**
Thématique(s)	**Histoire du Cnam** **Matériaux**
Typologie	**Ouvrage**
Langue	**Français**
Date de mise en ligne	**29/10/2026**
Date de génération du PDF	**29/10/2026**
Recherche plein texte	**Disponible**
Notice complète	https://www.sudoc.fr/01612040X
Permalien	https://cnum.cnam.fr/redir?8LEJ28

8° LEJ 28

CHIMIE DES COLLOÏDES

APPLICATIONS INDUSTRIELLES

Conférences faites au Conservatoire des Arts et Métiers du 16 au 25 Mai 1928

PAR

PAUL BARY

INGÉNIEUR CONSEIL
ANCIEN CHEF DE TRAVAUX A L'ÉCOLE DE PHYSIQUE ET DE CHIMIE
ET AU LABORATOIRE CENTRAL DE L'ÉLECTRICITÉ

PRÉFACE DE

M. E. FLEURENT

Professeur au Conservatoire des Arts et Métiers

PARIS

DUNOD

92, RUE BONAPARTE (VI)

1929

CONSERVATOIRE Nal DES ARTS & MÉTIERS
Bibliothèque

ƒ 16 -

CHIMIE DES COLLOÏDES

APPLICATIONS INDUSTRIELLES

C.

Class. déc. 541. 18 : 66 + 67

OUVRAGES DU MÊME AUTEUR

Librairie Dunod

Les Colloïdes, leurs gelées, leurs solutions ..... 1 vol.

Les Colloïdes dans l'industrie :

Les Colloïdes métalliques ..... 1 vol
Le Caoutchouc ..... 1 vol.
Les Fibres textiles et la Teinture ..... 1 vol.

Librairie Gauthier-Villars

Où en est la Chimie colloïdale ? ..... 1 vol.

L'expansion Scientifique Française

Les Origines de la Chimie colloïdale. — A. Baudrimont .. 1 vol.

L'Édition technique

La Régénération du Caoutchouc ..... 1 vol.

8° LE5 28

CHIMIE DES COLLOÏDES

APPLICATIONS INDUSTRIELLES

Conférences faites au Conservatoire des Arts et Métiers du 16 au 25 Mai 1928

PAR

PAUL BARY

INGÉNIEUR CONSEIL
ANCIEN CHEF DE TRAVAUX A L'ÉCOLE
DE PHYSIQUE ET DE CHIMIE
ET AU LABORATOIRE CENTRAL DE L'ÉLECTRICITÉ

PRÉFACE DE

M. E. FLEURENT

Professeur au Conservatoire des Arts et Métiers



PARIS

DUNOD

92, RUE BONAPARTE (VI)

1929

Tous droits de reproduction, de traduction et d'adaptation réservés pour tous pays
Copyright 1929 by Dunod

DONS
N° 15561

2545 8

PRÉFACE

Pour servir d'introduction à l'intéressante publication de M. Paul Bary, *je ne puis mieux faire que de reproduire ici les quelques phrases que j'ai prononcées, devant le public du Conservatoire, à l'ouverture de sa première conférence :*

« La Chimie, comme toutes les sciences, subit, dans ses connaissances, une évolution qui ne s'interrompt jamais. L'étude des colloïdes, qui doit faire ici l'objet de cinq conférences, va vous en apporter une preuve des plus convaincantes. Lorsque j'étais sur les bancs de l'Ecole, on se bornait, en signalant quelques-uns de ces produits, à les différencier des cristalloïdes en invoquant seulement, pour ces derniers, la faculté qu'ils ont de traverser les membranes végétales et à baser, sur cette propriété, quelques applications industrielles comme celle de l'osmose des mélasses en sucrerie. Depuis, de nombreux chercheurs, en s'appliquant à l'examen soit de produits de réaction, soit de produits naturels, ont étendu, d'une façon très vaste, la fonction colloïdale et créé pour elle un corps de doctrine qui, bien qu'encore fort incomplet, éclaire cependant

sous un jour nouveau, des applications industrielles variées, et les phénomènes dominants de la vie végétale et animale, si bien qu'aujourd'hui il est prouvé que la chimie colloïdale pénètre tous les domaines et ne peut plus être ignorée d'aucun de ceux qui s'intéressent aux progrès de la chimie théorique et technique.

« C'est la raison pour laquelle j'ai demandé cette année au Conseil d'Administration du Conservatoire National des Arts et Métiers de réserver, dans les conférences d'Actualités Scientifiques et Industrielles, cinq séances destinées, sinon à traiter complètement le sujet, tout au moins à porter à votre connaissance, pour la théorie, ce que je pourrais appeler les éléments constructifs de l'ensemble et pour les applications, les données intéressant les produits industriels les plus importants.

« Pour cet enseignement, le Conservatoire National des Arts et Métiers ne pouvait trouver de meilleur officiant que mon camarade Paul Bary, qui s'est spécialisé, depuis de longues années, dans l'étude théorique et technique des colloïdes et qui est connu de tous les savants par les travaux qu'il a publiés à cet égard sur les sujets les plus variés. Je le remercie, au nom de notre Maison, du concours qu'il a bien voulu lui prêter à cette occasion.

« Je ne veux donc pas retarder le désir que vous avez de l'entendre et je lui donne la parole. »

E. Fleurent.

Professeur au Conservatoire des Arts et Métiers,
Directeur de l'Office des Produits chimiques et pharmaceutiques.

INTRODUCTION

La série des conférences publiées ici s'adressait à un public déjà éclairé sur les questions de Chimie générale et le but que j'ai poursuivi a été de montrer comment la colloïdité a sa place marquée en Chimie et de donner dans la forme la plus générale un schéma type du genre de réactions les plus courantes dans cette partie de la science.

J'ai écarté avec intention certaines difficultés rencontrées dans l'application des données purement chimiques à certains faits qui paraissent encore en désaccord avec cet exposé, pour ne pas troubler son harmonie générale et dans la conviction que les progrès, qui donnent à la théorie chimique de plus en plus de force, feront bientôt rentrer ces faits dans le cadre qui comprend déjà ceux décrits.

Le lecteur ne trouvera pas dans les pages qui suivent un traité de Chimie colloïdale qu'on ne peut aisément faire d'une façon aussi résumée, mais seulement les indications qui permettent de rattacher très directement cette chimie à celle de l'enseignement classique et les éléments de nature à faire ressortir l'étendue des applications pratiques qui en découlent.

Pour des raisons de circonstance, l'ordre des conférences a dû être modifié à la lecture qui en a été faite ; j'ai cru devoir dans cette publication reprendre la forme primitive, qui est la plus naturelle, en apportant les petites modifications que ce redressement rendait nécessaires.

Avant de clore ce court préambule, je tiens à remercier les personnes dont l'aide m'a permis de réaliser cet exposé dans la forme même que je souhaitais lui donner ; ce sont d'abord M. E. Fleurent qui en mettant une partie de son laboratoire à ma disposition, m'a permis de faire à ces conférences un certain nombre d'expériences de nature à rendre le sujet moins abstrait et plus facilement compréhensible malgré sa brièveté ; M. Cordier qui a accepté de me donner son concours pour des préparations que je n'aurais pu montrer sans son obligeante assistance et M. J. Cogniard pour l'aimable empressement qu'il a apporté à m'aider. Enfin cette énumération ne serait pas complète si je n'ajoutais les noms des fabricants qui ont gracieusement mis à ma disposition des échantillons de leurs produits souvent si intéressants :

Les Laboratoires Clin : Produits colloïdaux thérapeutiques.

La Compagnie Nobel : Celluloïde, Dérivés de la Caséine et résines artificielles.

La Compagnie Thomson-Houston : Dérivés de la Caséine.

La Soie d'Amiens : Soies artificielles.

La Société des Ultra-Filtres D. M. S : Appareils et membranes.

MM. Coignet Père et Fils : Gélatine.

MM. Korfan et Brun : Gélatines insolubilisées.

Et les Maisons Bauer, Crosnier, Didier et Gasnier, Joël, etc., qui m'ont permis de montrer comme soies artificielles et matières plastiques l'infinie variété des objets que ces nouvelles industries sont arrivées à créer.

P. B.

CHIMIE DES COLLOÏDES

CHAPITRE PREMIER

LES MATIÈRES COLLOÏDALES

1. Préliminaires. — Les matières colloïdales et leurs suspensions sont connues de toute antiquité puisque les substances naturelles, dans leur presque totalité, sont sous la forme colloïdale. Tous les tissus des animaux et des plantes sont formés de colloïdes. Le sang, les liquides humoraux des êtres animés, la sève des arbres, leur latex, leurs excrétions gommeuses ou autres sont de nature colloïdale. La plupart des roches, la terre arable, le sable, sont des colloïdes. Il n'y a pas eu de découverte des colloïdes puisque cet état spécial des corps est celui sous lequel se présente presque tout ce qui nous entoure et que c'est à cet état que nous devons l'existence.

La chimie spéciale de ces matières est, par contre, de formation récente. Elle a pris naissance, en France, par les travaux de Baudrimont, professeur agrégé de la Faculté de Médecine, vers 1844, et un peu plus tard, mais tout à fait indépendamment, par ceux de Francesco Selmi en Italie.

Baudrimont donnait à un certain nombre de matières le nom de « particulaires » pour les distinguer des corps cristallisables. Il classait parmi les corps particulaires non seulement les colles, gélatines, albumines,

celluloses, etc., d'origine organique, mais aussi tous ceux qui sont « amorphes, tels que les silex, les agates, les verres, le soufre mou, le phosphore limpide et incolore, l'acide arsénieux vitreux », etc...

C'est à ces mêmes corps que Graham, vingt ans plus tard, donna le nom de « colloïdes », par opposition à celui de « cristalloïdes ».

2. Généralités. — Baudrimont, puis Graham, ont divisé l'ensemble des matières connues en deux grandes classes : celles qui sont cristallisées et celles qui ne le sont pas.

Le caractère principal des colloïdes est donc de n'avoir pas de formes déterminées, d'être amorphes. On a exprimé dernièrement avec éclat que l'amorphisme n'existait pas, les analyses spectrographiques faites par diffraction des rayons X permettant de déterminer, dans beaucoup de ces corps dits amorphes, une organisation moléculaire analogue à celle des cristaux. Il est naturel, quand on dit qu'un corps est amorphe, que l'on entende parler de l'absence de forme extérieure de ce corps, qui, plus ou moins plastique, se prête dans certaines circonstances à garder celle qu'on lui a donnée par pression. Lorsqu'on brise un tel corps redevenu solide, la cassure ne laisse pas apparaître de formes géométriques analogues à celles des cristaux qui présentent des plans, des angles dièdres et des sommets réguliers. Il a une cassure vitreuse

On a cependant considéré longtemps en Chimie qu'il n'y avait de corps définis et présentant par suite un intérêt suffisant pour qu'ils valussent d'être étudiés, que ceux qui pouvaient prendre la forme cristallisée ou qui avaient un point d'ébullition bien déterminé.

Naturellement les colloïdes ne remplissent ni l'une

ni l'autre de ces conditions, puisque la cristallisation est incompatible avec la colloïdité par définition et que les colloïdes solides sont à peine liquéfiables ou fusibles et ne sont jamais volatils.

3. — En 1874, un mémoire de Edmond Ter Meer paru dans les *Berichte* dit :

« Les recherches relatives à la production de composés entre le phénol et l'aldéhyde méthylique par union directe n'ont jusqu'à présent conduit à aucun résultat intéressant ; au lieu de produits cristallisables ou distillables on n'obtient jamais que des corps résineux. » (1)

Voilà comment le mépris des composés chimiques qui ne rentrent pas dans la classe des cristalloïdes a pu retarder pendant des dizaines d'années l'industrie aujourd'hui florissante des résines synthétiques.

Cet état d'esprit des chimistes a malheureusement persisté assez longtemps encore après cette date, mais il n'existe plus à l'heure actuelle. On sait qu'à côté de la chimie des cristalloïdes qui est la base la mieux établie et la plus solide de toute la chimie, il existe une chimie des colloïdes dont l'importance est, sans aucun doute, beaucoup plus grande que la première parce qu'elle est indispensable à l'étude des phénomènes biologiques dans leur ensemble, qu'elle est la base de toutes les industries si nombreuses qui ont pour but le traitement des matières organisées d'origines animale et végétale et qu'elle a joué un rôle considérable dans la structure minéralogique du globe.

Le caractère particulier de cette chimie est qu'elle s'adresse à des corps de composition et de structure

(1) Ellis, *Synthetic Resins and their Plastics*, p. 17. New-York, 1923. Edm. Ter Meer. *Ber.*, VII, p. 1200, 1874

essentiellement variables avec toutes les conditions du milieu où ils se trouvent. C'est ce que Graham exprimait en disant : « La qualité éminemment caractéristique des colloïdes est leur mutabilité. Leur existence est une continuelle transformation. »

Ce sont, en effet, des corps en évolution perpétuelle, soit qu'ils subissent l'influence du milieu liquide ou gazeux dans lequel ils se trouvent, soit que seulement la chaleur et la lumière interviennent pour les modifier plus ou moins lentement, ils continuent à se transformer progressivement vers un état de plus grande ou de plus faible colloïdité, suivant les cas, mais ils ne trouvent une stabilité presque parfaite que lorsqu'ils ont cessé d'exister en tant que colloïdes et qu'ils ont pris la forme cristalline.

Il semble donc que l'état colloïdal se manifeste dans tous les cas par une vitalité moléculaire persistante alors que l'état cristalloïdal est un point d'aboutissement que les corps ne peuvent plus perdre que par une intervention énergique de chaleur ou de réaction chimique.

4. Gonflement. — Une des propriétés les plus curieuses des corps colloïdaux est que, au contact de certains liquides, ils se gonflent en absorbant de ceux-ci une quantité souvent considérable. Si, par exemple, dans deux tubes contenant chacun un morceau de gélatine de même dimension et de même poids, on laisse le premier dans l'air, ses dimensions restent celles d'origine ; en mettant le second dans l'eau, on constate aisément l'augmentation considérable qu'il prend. Dans un troisième tube, on place un échantillon semblable aux deux autres et on ajoute une solution chlorhydrique à 0,03 p. 100 ; son gonflement est encore plus

grand, il atteint un volume environ huit fois plus grand que dans l'eau pure, soit plus de quatre-vingts fois le volume de gélatine sèche (1).

La même chose s'observe sur les échantillons de caoutchouc vulcanisé en opérant de la même manière :

Le premier tube contenant de l'air ; le second contenant du toluène ; le troisième contenant de l'éther et enfin le quatrième contenant de l'alcool. On voit que le gonflement diffère beaucoup suivant le liquide employé, comme dans le cas de la gélatine.

Ces corps amorphes et colloïdaux ont donc la propriété de dissoudre les corps cristalloïdes. L'analogie avec la dissolution réside dans le fait que c'est la nature chimique du liquide et du colloïde qui détermine le gonflement et que celui-ci a une limite de saturation variable avec la température et avec le corps à dissoudre, comme pour les solutions liquides.

De plus, si le colloïde employé était transparent, comme dans le cas de la gélatine, cette transparence persistera dans l'état gonflé.

Les substances capables de se gonfler de liquides sont dites *hydrophiles* ou *lyophiles*, par opposition aux substances *hydrophobes* ou *lyophobes*, chez lesquelles ce phénomène ne se produit pas.

Les dissolutions d'un corps par une matière colloïdale forment ce qu'on nomme les *gelées*. Elles sont de différentes sortes. Si le corps dissous est un liquide, on obtient les gelées que je viens de vous montrer dont la consistance et la rigidité sont d'autant plus faibles que le gonflement est plus grand. Toutefois, le corps dissous peut être solide à la température de la gelée ; suppo-

(1) Il y a intérêt à colorer la gélatine avec du bleu de méthylène pour distinguer la gélatine gonflée du liquide dans lequel elle se trouve.

sons que nous ayons gonflé de la nitrocellulose avec une solution de camphre ; en évaporant la gelée ainsi obtenue, on peut permettre le départ du dissolvant du camphre, sans qu'une quantité appréciable de ce dernier soit enlevée. La nitrocellulose est ainsi gonflée de camphre ; il y est à l'état de dissolution ainsi qu'on peut en juger par le fait que la gelée a gardé sa transparence d'origine. Cette gelée solide est appelée *celluloïde*.

5. Fusion et dispersion des gelées. — Les gelées sont des matières généralement fusibles ; on peut en les chauffant les faire passer à l'état fluide, au moins tant que leur composition n'est pas telle qu'il se produise à la température qu'il faut atteindre des décompositions chimiques ou l'évaporation du corps dissous. La pression, combinée ou non à l'élévation de température, facilite la réalisation de ces conditions.

Le caractère particulier de la fusion des gelées est qu'elle est progressive ; elle commence à une température d'autant plus basse que le colloïde est plus gonflé. La matière devient d'abord pâteuse, puis de plus en plus fluide, mais elle garde toujours, même lorsqu'elle est liquide, une viscosité relativement élevée pour la faible quantité de substance solide contenue dans le volume total.

Le liquide plus ou moins onctueux obtenu finalement est ce qu'on nomme une *solution colloïdale*.

Le passage de la gelée saturée à la solution se produit à des températures différentes pour les différents colloïdes et varie pour chacun d'eux avec le liquide employé. L'échantillon de gélatine gonflée dans l'eau, dont nous venons de parler, passera à l'état liquide en le chauffant vers 35° ; c'est ainsi que l'on fait la colle forte. Mais pour certaines matières colloïdales, le point

de fusion de la gelée saturée est très inférieur à la température ordinaire et leur dissolution s'opère rien qu'en les plaçant dans un excès de liquide. C'est le cas, par exemple, de la gomme arabique dans l'eau et de toute une série de matières qu'on nomme les mucilages et qui existent dans de nombreuses plantes (graines de lin, psyllium, racines de guimauve, etc.).

Quelle que soit la manière dont les solutions colloïdales sont obtenues, elles possèdent le caractère commun d'avoir une structure particulière qui les différencie des solutions ordinaires. Quant à la forme de cette structure, nous en sommes réduits aux hypothèses ; cependant nous pouvons essayer de nous la représenter par une image qui n'est peut-être pas très éloignée de la réalité, ainsi que nous le verrons dans la suite.

Les cristalloïdes peuvent généralement exister sous les trois états physiques de gaz, de liquides et de solides ; on sait qu'ils sont formés de molécules petites, très libres de se déplacer les unes par rapport aux autres, dans l'état gazeux, moins libres dans l'état liquide, où la diminution de volume a beaucoup réduit les distances qu'elles avaient entre elles, et presque complètement immobilisées dans l'état solide.

Les colloïdes n'ont pas cette constitution. On peut se les représenter comme formés de parties élémentaires de dimensions beaucoup plus grandes que les molécules cristalloïdales et en forme de filaments très longs. L'enchevêtrement de toutes ces particules filiformes produit quelque chose qui peut être assimilé à un feutre. Dans l'état solide des colloïdes (leur seul état sûrement connu, quand ils ne sont pas en dissolution), tous ces filaments moléculaires forment un bloc qui peut être extrêmement rigide.

6. — Si l'on soumet un cristalloïde au contact d'un liquide pour lequel il a des affinités, chacune de ses molécules, peu à peu, s'écarte des voisines et se disperse dans le liquide ; quand la dissolution est complète, le corps a repris au sein du liquide la structure qu'il aurait dans l'état gazeux et les molécules ont retrouvé leur grande mobilité. On sait que la théorie cinétique des solutions est basée sur cette hypothèse.

Lorsque l'on met un colloïde en présence d'un liquide, les choses ne peuvent se passer de la même façon. Chaque molécule supposée filiforme ne peut prendre sa liberté complète au contact du liquide, car si une partie de cette molécule est au contact du solvant, l'autre reste serrée entre les molécules voisines. Ce qui se produit est donc tout d'abord une augmentation partielle de liberté à la surface ou un gonflement superficiel, qui ne gagne que peu à peu en profondeur.

La force qui pousse ainsi le liquide dans la matière colloïdale, soumise à un certain état de tension dû au gonflement, peut être suffisante à un moment donné pour produire des glissements entre les filaments, les uns par rapport aux autres, et des ruptures de certains d'entre eux, quand le glissement n'est pas possible (1).

Dans le cas où le gonflement est assez grand, les glissements et les ruptures produites ainsi sont suffisants pour donner à chaque filament ou à de petites agglomérations de filaments toute liberté de se séparer de la masse du colloïde.

La solution colloïdale est donc formée, non pas de molécules simples dispersées dans le liquide, mais de groupes plus ou moins nombreux de molécules filiformes,

(1) P. Bary, *Rev. gén. des Colloïdes*, IV, n° 37, p. 322, 1926.

gonflés du dissolvant, comme l'était la gelée dont ils dérivent.

Nous verrons dans la suite que cette manière de se représenter les solutions colloïdales permet de se rendre compte des propriétés particulières de ces solutions au point de vue de leur viscosité et de leur rigidité.

7. Réactions chimiques dans les gelées. — Le caractère semi-liquide est montré par la possibilité que l'on a d'y produire des réactions chimiques comme on les peut produire dans les milieux liquides. Le fait cependant de la faible mobilité du liquide emprisonné dans une gelée donne à ces réactions un caractère spécial que les expériences de Stéphane Leduc et de Liesegang mettent en relief d'une manière particulièrement brillante.

Si dans une gelée de gélatine et d'eau, nous avons fait dissoudre un sel tel que le bichromate de potassium et que nous ayons étalé cette gélatine à chaud, pendant qu'elle était fondue, sur une plaque de verre, nous aurons après refroidissement une couche mince de gelée bichromatée. Versons sur cette plaque de verre gélatinée, une goutte ou deux d'une solution de nitrate d'argent. Il y a au contact des deux sels formation de chromate d'argent insoluble dans l'eau et de couleur rouge. C'est la couleur prise par la gélatine au contact de la goutte. Mais le nitrate d'argent diffuse peu à peu dans la gelée et on observe après quelques heures et plus une formation d'anneaux à peu près concentriques à la goutte. C'est ce que montre la figure 1. On remarquera la multiplicité des petites bandes formées périodiquement autour de la tache solaire ; en particulier dans la figure 1 *a* qui est un agrandissement d'une partie de la figure 1.

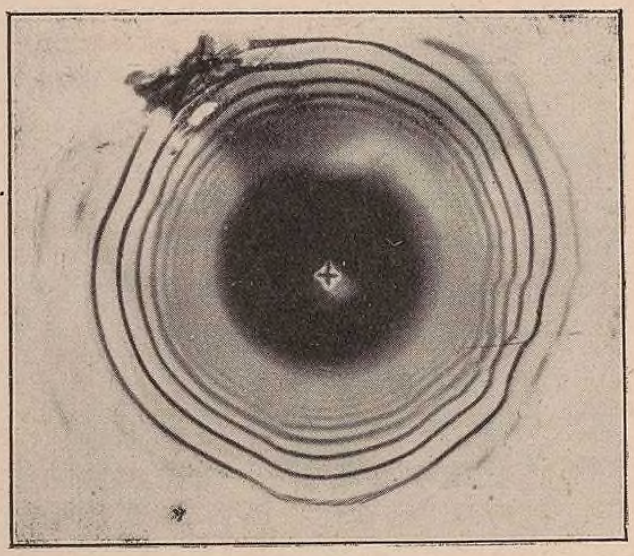


Fig. 1.

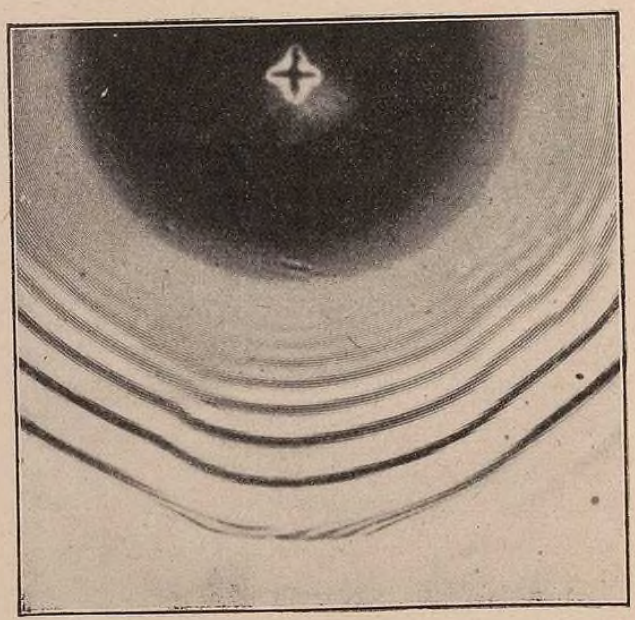


Fig. 1 *a*.

Anneaux de Liesegang.

Pour comprendre le mode de formation de ces bandes, je vais vous montrer un autre cas de réaction progressive dans un milieu plus liquide.

Lorsque dans une solution assez concentrée de silicate de sodium, qui est un colloïde soluble, on fait tomber un cristal d'un sel métallique également soluble et capable de fournir avec la solution un silicate insoluble, on observe la très curieuse formation progressive que montre la figure 2.

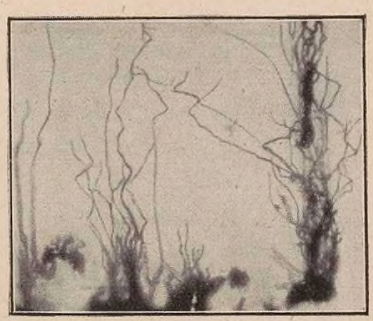


Fig. 2. — Jardin des colloïdes.

Les sels cristallisés à employer peuvent être le chlorure manganeux, le sulfate de nickel, le chlorure ou mieux le nitrate ferrique, etc.. On observe que la formation du précipité n'est pas continue, mais saccadée. Il y a d'abord, au contact du cristal et de l'eau, un commencement de dissolution, production d'une couche de précipité de silicate insoluble agissant comme une membrane osmotique ; elle laisse entrer l'eau vers le cristal, mais non le silicate de sodium. Cette eau se sature du sel soluble et la membrane se gonfle en formant une sorte de cellule contenant, par exemple, une solution saturée de chlorure manganeux à l'intérieur et plongeant dans la solution de silicate. Le gonflement de cette cellule devient à un moment donné trop considérable et elle éclate. Il y a alors échappement de la solution au point de rupture, formation d'une nou-

velle goutte, d'une nouvelle cellule et ainsi de suite.

L'effet obtenu après quelques heures donne l'illusion d'une plantation d'herbes ou d'algues dont les couleurs et les formes peuvent être extrêmement variées. L'expérience peut se faire sous forme de projection et l'on voit la rapidité avec laquelle poussent ces excroissances minérales et leur formation en cellules.

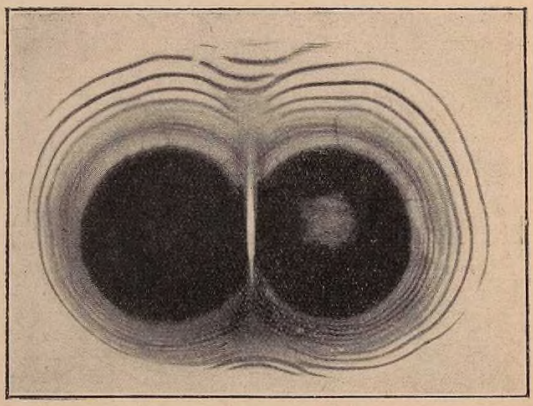


Fig. 3. — Doubles anneaux de Liesegang.

Le rythme suivant lequel les cellules se forment, se brisent et se prolongent alors par une cellule nouvelle, nous montre comment la discontinuité peut naître de la formation de membranes osmotiques qui protègent pour un temps les milieux réagissants l'un de l'autre.

Quand la réaction se produit à l'intérieur d'une gelée dans laquelle le corps dissous diffuse plus difficilement que dans l'eau, il y a appauvrissement de la concentration après la réaction et elle ne peut se produire de nouveau qu'après un certain temps. La figure 3 repré-

sente une préparation faite sur gélatine bichromatée en versant côte à côte deux gouttes de nitrate d'argent ; elle permet de voir la formation d'une zone intermédiaire dans laquelle le bichromate a été complètement épuisé et où la propagation des bandes a cessé d'une façon absolue.

8. La colloïdité. — La colloïdité des corps est un état par lequel passe ces corps dans des conditions de pression et de température déterminées. Pour certains corps, la colloïdité persiste sur un espace considérable de la surface pression-température ; pour d'autres, cet espace est au contraire très faible, ou nul.

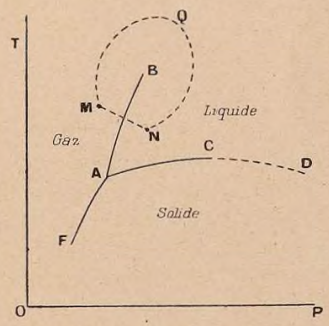


Fig. 4.

On représente le plus souvent les différents états d'un corps par les courbes de la figure 4 qui sont bien connues. La première AB donne la valeur de la température T pour laquelle se produit la vaporisation d'un liquide à chaque valeur de la pression P. La courbe FA, donne la tension de vapeur du solide à chaque température. Enfin la courbe AC est la courbe de fusion du solide.

On retrouve donc les trois états : solide, liquide et gazeux entre les trois branches de courbes qui se joignent en un point commun dit triple point A.

Le point B qui limite la courbe de vaporisation est le point critique, au delà duquel le corps est en totalité

liquide ou gazeux, sans que jamais ces deux états soient présents simultanément. Si nous considérons un corps à la température et à la pression représentées par N et que, laissant peu varier sa température, nous réduisions la pression jusqu'au point M, nous couperons la courbe de vaporisation sur laquelle nous aurons à la fois du liquide et de la vapeur superposés. Une fois la ligne AB franchie, toute la masse n'est que vapeur, alors qu'avant, elle n'était que liquide ; mais nous ne pouvons savoir dans chaque cas si le corps qui occupe le volume total est liquide ou gazeux qu'en les faisant traverser la ligne de vaporisation qui nous le montre simultanément dans les deux états.

En effet, si au lieu de laisser la température presque constante, nous avions commencé par faire varier celle-ci au-dessus de la température critique en suivant la courbe MQN qui nous ramène au point initial, nous n'aurions pas observé à aucun moment de passage de l'état liquide à l'état gazeux. Cependant, il nous est possible de revenir à l'état précédent M en suivant la ligne NM et en observant de nouveau la vaporisation.

Il résulte de cette discussion que le passage de gaz à liquide peut être absolument continu et sans transition, si l'on se place dans des conditions telles qu'on ne coupe jamais la courbe de vaporisation. Les états liquide et gazeux ne se différencient l'un de l'autre que lorsqu'ils sont tous deux en présence. C'est ce qu'on nomme la continuité des états gazeux et liquide.

9. — En est-il de même des états solide et liquide ?

Tammann (1) a montré que, au moins en ce qui concerne l'eau, les courbes d'états se présentaient d'une

(1) TAMMANN, Congrès Int. de Phys., I, p. 449. Paris, 1900.

façon un peu différente pour la courbe de fusion. Celle-ci n'est pas une simple courbe limitée à un point critique comme AB, mais une courbe fermée (fig. 5) avec un second triple point P, qui limite l'état cristallin.

Suivant les variations qu'on fait subir aux cristaux, en température et en pression, on peut donc, ou les vaporiser, ou les fondre, ou les transformer en une matière amorphe, c'est-à-dire, leur faire subir une modification allotropique.

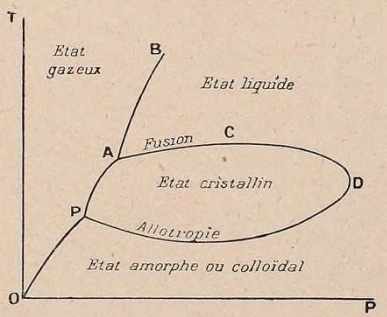


Fig. 5.

De même qu'on ne peut distinguer un gaz d'un liquide quand les variations qu'on fait subir à l'un ou à l'autre passent au delà du point critique, de même les corps solides amorphes qu'on fera varier de température et de pression en évitant de couper la courbe de cristallisation passeront progressivement de solide à liquide, sans qu'à aucun moment on puisse dire si le corps est dans l'un ou l'autre état. C'est le cas des matières colloïdales (1).

L'état solide est représenté par la propriété qu'on nomme la *rigidité*. Un liquide parfait a une rigidité nulle. Dans la fusion d'une matière colloïdale par la chaleur, la rigidité diminue progressivement et on peut dire que jamais on n'a l'état solide parfait, de fluidité

(1) P. Bary, *Les Colloïdes, leurs gelées, leurs solutions*, p. 200. Dunod, Paris, 1921.

nulle. Les matières colloïdales et principalement les matières plastiques sont des composés à un état intermédiaire entre le solide et le liquide.

La fluidité relative est augmentée par le gonflement qui les rend plus plastiques ; c'est pourquoi on donne le nom de *plastifiants* aux corps qui fournissent des gelées avec les colloïdes.

10. — Nous nous excusons d'insister un peu sur ces notions abstraites, mais nous les croyons indispensables pour qu'on puisse avoir une notion définie de ce que sont les matières colloïdales. Cette notion sera naturellement hypothétique puisqu'elle est basée sur la théorie qui est une chose modifiable avec les découvertes nouvelles et qu'elle s'appuie sur des hypothèses dont la valeur peut n'être pas vérifiée dans l'avenir.

Nous ne savons quel savant physicien du siècle dernier disait qu'on ne pouvait être sûr d'avoir bien compris une théorie scientifique que lorsqu'on était capable de l'expliquer à quiconque, y fût-il le moins préparé du monde. Il y mettait sans doute une exagération voulue, mais il est bien exact que toute théorie doit partir d'une notion hypothétique assez simple et assez matériellement tangible, elle doit avoir aussi des applications tellement immédiates qu'on cesse rapidement de penser à l'hypothèse qui en est la base et que l'édifice construit sur elle nous donne l'assurance d'une solidité parfaite.

C'est sur de telles données que peuvent s'appuyer les industriels dans l'étude des problèmes souvent complexes qu'ils ont à solutionner.

Les travaux scientifiques poursuivis d'autre part obligeront certainement à compléter la théorie qui nous aura servi de base, à la transformer, ou même à la remplacer en totalité par une autre ; peu importe aujour-

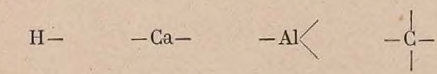
d'hui ce que sera l'avenir de la question théorique, les résultats obtenus n'en resteront pas moins acquis, si le chemin que nous avons choisi nous permet plus facilement que tout autre de relier ensemble les faits connus.

11. Propriétés chimiques. — Nous allons maintenant passer rapidement en revue les propriétés chimiques générales qu'on doit attribuer à ces corps pour comprendre leurs propriétés. Le caractère fondamental des colloïdes est dans la constitution de leurs molécules qui sont des polymères de degré variable et toujours élevé.

Parmi les quatre-vingts et quelques corps simples qui sont les matériaux utilisés par les chimistes dans la constitution de tous les corps connus ou à connaître, il existe quelques grandes classes basées sur ce qu'on appelle leur *valence*. Chaque atome, suivant la classe à laquelle il appartient, possède la propriété de pouvoir s'unir directement à d'autres atomes en nombre limité. Cette valence s'exprime par un chiffre compris entre 0 et 8 et indique le nombre d'affinités que possède un atome pour s'unir à d'autres.

L'hydrogène, le potassium, le sodium, le chlore, l'iode, l'argent, etc., ont des atomes monovalents. L'oxygène, le soufre, le calcium, le zinc, le mercure, etc., sont bivalents. L'azote, le phosphore, l'arsenic, l'aluminium, etc., sont trivalents. Le carbone, le silicium, le platine, etc., sont tétravalents, et ainsi de suite.

Chacun de ces corps représenté par son symbole chimique peut donc être pourvu d'autant de traits de liaison qu'il possède de valences. On écrira ainsi :



Si l'on suppose chaque liaison de ces divers atomes saturée par un atome monovalent de chlore, on a les composés suivants :

H— donnera H—Cl ou HCl l'acide chlorhydrique.

—Ca— donnera Cl—Ca—Cl ou $CaCl^2$ le chlorure de calcium.

—Al< donnera Cl—Al(Cl)(Cl) ou $AlCl^3$ le chlorure d'aluminium.

—C(—)(—)— donnera Cl—C(Cl)(Cl)—Cl ou CCl^4 le tétrachlorure de carbone.

Les composés ainsi obtenus, parmi tant d'autres que j'aurais pu choisir, ont des molécules simples, c'est-à-dire que ce sont les plus petites qu'on puisse avoir pour que tous les éléments qui y entrent soient dans le rapport voulu. Ce sont, en outre, des composés saturés, en ce sens que toutes les valences des atomes qui les forment sont entièrement utilisées sans qu'il soit possible d'augmenter le nombre des atomes.

12. — Au lieu de saturer l'atome de carbone par quatre atomes de chlore, il est naturellement possible de lui ajouter deux atomes de corps divalents, tels que l'oxygène ou le soufre et d'obtenir :

O=C=O ou OCO — anhydride carbonique

S=C=S ou SCS — sulfure de carbone

On obtient encore ainsi des corps saturés, mais ils possèdent ce qu'on nomme des *doubles liaisons* et ce caractère particulier rend possible leur transformation en composés complexes dits polymères colloïdaux.

Considérons le soufre S qui possède normalement deux valences. Pour que le corps formé par des atomes de soufre soit stable, il est indispensable que ces valences soient satisfaites, c'est-à-dire que le corps soit saturé.

Le molécule stable de soufre est donc S^2 ou S=S, composé qui remplit les conditions nécessaires pour donner des polymères de la forme :

$$-S-S-S-S.....-$$

qui sont connus et forment ce qu'on nomme le soufre mou ou le soufre δ (S^n).

Toutefois ce composé S^n n'est pas saturé ; les liaisons terminales restent libres. Si un tel corps se forme en milieu aqueux, il aura tendance à fixer de l'eau pour donner un hydrate

$$H-S-S- - - - ... S-S-OH$$

tel que celui décrit par Spring, S^8H^2O. Si l'on est en milieu sulfureux, on formera des corps de la série des acides thioniques :

$$HSO^3-S^{n-2}-SO^3H$$

qui contiennent n atomes de soufre par molécule. Si $n = 2$, on aura l'acide dithionique, si $n = 3$, l'acide trithionique, etc.. On a préparé ainsi jusqu'à l'acide pentathionique qui est très instable. En fait, ces composés sont d'autant plus instables que la valeur de n est plus grande, et leur colloïdité croît en même temps que leur instabilité.

La colloïdité d'un composé est d'autant plus grande qu'il est un polymère plus élevé. L'*acide polythionique* dont je viens de donner la formule, quand n est grand, est ce qu'on appelle le soufre colloïdal comme l'hydrate que nous avons vu plus haut. En milieu d'hydrogène sulfuré, nous aurions pu préparer un *acide polysulfhydrique :*

$$HS-S^n-H$$

et, sans doute, beaucoup d'autres composés analogues.

Tous ces corps sont des soufres colloïdaux qui ne diffèrent entre eux que par la grandeur du degré n de polymérisation du soufre et par leur union avec un composé ou un autre qui n'entre dans la molécule que pour un faible poids par rapport à la totalité. L'union s'opère généralement par la solution dans laquelle on produit la réaction et la combinaison qui se fait, soit avec le solvant, soit avec les corps dissous, se nomme un solvate.

A l'exemple du soufre, choisi parce qu'il est particulièrement simple, on peut en ajouter beaucoup d'autres que nous rencontrerons dans la suite. Qu'il nous suffise pour le moment d'avoir compris que ce qui constitue l'état colloïdal consiste dans l'union chimique de molécules simples identiques entre elles et la formation de grandes molécules dont le degré de polymérisation est limité par l'adjonction de groupes moléculaires terminaux, passant souvent inaperçus dans l'ensemble parce qu'ils n'en représentent qu'une partie restreinte, mais qui sont la cause de certaines propriétés du colloïde, en particulier de sa solubilité et de son insolubilité dans les liquides.

13. Gelées et gels. — Les gelées produites soit par le refroidissement d'une solution colloïdale, soit par une réaction chimique qui produit une substance colloïdale en milieu liquide, ne sont souvent qu'un état passager ; ces matières nées, par exemple, dans un milieu aqueux ont tout d'abord un très grand degré d'hydratation, mais cet état peut n'être pas stable et tendre vers un état d'hydratation moindre, ou même vers l'état anhydre. Le nouveau corps formé a alors généralement moins d'affinité pour l'eau, son gonflement

diminue et une certaine quantité d'eau se sépare de la gelée ; dans cette transformation, la gelée avait la constitution d'une solution, elle passe à la forme que l'on nomme un *gel*, par contraction et exclusion de l'eau qu'elle contenait. C'est un phénomène de *synérèse*.

Prenons un exemple : En ajoutant à une solution assez concentrée de silicate de sodium, une proportion convenable d'acide chlorhydrique, on obtient immédiatement une augmentation de la viscosité et celle-ci va en croissant assez vite avec le temps. Si nous avons pris soin de vaseliner ou de paraffiner le verre dans lequel nous opérons le mélange, pour empêcher l'adhésion aux parois, nous observons après quelques minutes ou quelques jours, suivant les conditions, la formation d'un caillot qui avait d'abord les dimensions du verre et qui va en se rétrécissant de plus en plus. C'est le résultat d'un phénomène de déshydratation de la silice. La réaction chimique théorique qui se forme tout d'abord est :

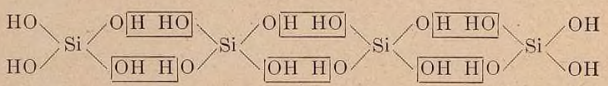
$$(SiO^2)^n.2Na^2O + 4HCl + nH^2O = nSi(OH)^4 + 4NaCl + H^2O$$

mais l'acide silicique $Si(OH)^4$, s'il se forme tout d'abord, n'a qu'une existence éphémère, deux de ses molécules s'unissent avec séparation d'eau pour donner un hydrate ou acide bisilicique moins riche en eau :

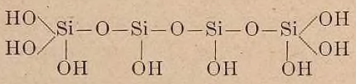
$$2Si(OH)^4 = SiO^2 . Si(OH)^4 + 2H^2O$$

puis le nouvel hydrate se combine à lui-même en perdant encore de l'eau pour donner un hydrate inférieur, etc. ; on obtient ainsi progressivement toute la série des acides polysiliciques. C'est ce qu'on peut schématiser de la manière suivante :

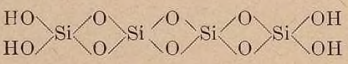
Considérons quatre molécules, par exemple, d'acide silicique $Si(OH)^4$



Ces molécules perdent de l'eau en s'unissant les unes aux autres, d'abord pour donner un produit moins hydraté



Puis, par une nouvelle perte d'eau, accompagnée d'une forte synérèse pour fournir un composé presque anhydre :



Lorsqu'on ne prend pas la précaution de paraffiner le vase où se fait la réaction du silicate de sodium sur l'acide chlorhydrique, le phénomène change de caractères extérieurs. La silice adhère si fortement au verre que malgré le retrait qu'elle subit, elle ne s'en détache pas et le gel qui se forme garde dans sa masse tout le volume du liquide de la solution ; ce liquide qui était d'abord dissous dans la silice n'y est plus alors que sous une forme dispersée plus ou moins grossière.

La synérèse a eu pour effet de mettre les fibres moléculaires de silice dans un état de tension considérable qui donne à toute cette masse encore pâteuse, ou du moins semi-liquide, une rigidité analogue à celle des solides. On s'en rend compte en constatant que ces gels

vibrent sous les chocs imprimés aux vases qui les contiennent (1). Leur sonorité disparaît quand avec un agitateur on rompt les fibres qui servaient d'armature à la masse.

14. — Le temps pendant lequel le gel peut vibrer à la manière d'un solide ne dure guère qu'un jour ; il se produit ensuite dans sa masse des ruptures du squelette silicique. Dès que celles-ci commencent à se produire, si l'on détache le bloc de silice et qu'on le place dans l'eau courante pendant plusieurs jours pour enlever les sels et l'acide qu'il renferme, et qu'ensuite on le laisse sécher lentement à l'air, le gel continue à se contracter de plus en plus. Pendant ce travail de synérèse, l'état de tension du squelette a persisté et ce gel a la curieuse propriété de se mettre bruyamment et violemment en poudre, si on le jette dans un vase contenant de l'eau légèrement acidulée ou non (2).

Le contact des vapeurs d'éther suffit même à faire séparer quelques éclats qui sont parfois projetés assez loin. On sait que cette propriété absorbante de certains gels pour les vapeurs condensables a conduit à appliquer la silice à la récupération des solvants industriels.

Avant d'arriver au degré de dessiccation de la gelée de silice qui donne des éclatements dans l'eau, la silice passe par un état particulier (alors qu'elle contient environ 70 p. 100 d'eau) où lorsqu'on choque les morceaux par un corps dur, ils donnent un bruit complexe, métallique, analogue à celui que produirait un cadre dans lequel seraient tendus différemment des fils métalliques. Ce bruit persiste un certain temps après le choc

(1) Holmes, Wilford, Kauffmann et Nicholas, *Amer. Chem. Soc.*, 41, p. 1329, 1919.
(2) P. Bary, *C. R.* 186, p. 863, 1928.

et au moyen d'un microphone et d'un amplificateur électrique, il est possible de le faire entendre à l amphithéâtre et de faire sentir la différence qui existe entre ce bruit et celui qu'on a en choquant de la même manière un morceau de silice sèche ou un morceau de verre.

Ces expériences sur les gels permettent de fixer nettement la grande différence existant entre eux et les gelées. Ces dernières sont de formation homogène ; en toutes les parties de leur masse l'analyse permettrait de constater une même proportion du colloïde dans le volume considéré. Les gels ont, au contraire, une structure comprenant une partie solide servant d'armature à une masse souvent considérable de liquide.

On peut citer parmi les plus curieux de ces gels, celui d'alumine, préparé par Crum (1), qui ne contient que 1 d'alumine pour 600 d'eau. Si on met ce gel dans un chiffon et qu'on le presse, on peut lui faire perdre les neuf dixièmes de l'eau qu'il contient. On constate alors que la portion restante est en majeure partie formée d'une gelée d'alumine contenant un peu d'eau en excès.

On obtient un effet analogue avec l'agar-agar, qui est une gélose extraite de certaines algues. Si l'on en fait bouillir dans l'eau à la dose de 0,5 p. 100, par exemple, il y a dispersion et par refroidissement et repos, la masse se sépare en deux parties, une solide et l'autre liquide. La première est un gel dont on peut enlever beaucoup d'eau par pression dans une toile.

15. — Il y aurait encore beaucoup à dire sur les propriétés des matières colloïdales, mais le temps nous est trop limité pour que nous puissions nous étendre plus longuement sur le sujet. Les applications industrielles

(1) Crum, *Journ. of Chem. Soc.*, 6, p. 22', 1854.

dont nous nous occuperons dans la suite, compléteront ces notions générales, dont le but était seulement de faire ressortir les quelques points principaux suivants :

Les matières colloïdales ne sont pas des corps exceptionnels qui échappent aux règles admises en Chimie. Elles sont d'une forme un peu spéciale, par suite de leur état de polymérisation, et un peu plus complexe, par suite de l'existence de radicaux terminaux indispensables à l'existence, même passagère, de ces composés.

Ce ne sont pas des corps exceptionnels non plus par leur rareté. Le chimiste les rencontre partout et s'il ne les voit pas plus souvent encore, c'est qu'il s'efforce de les éviter pour résoudre dans la forme la plus simple les problèmes dont il cherche la solution.

Les matières colloïdales sont, au contraire, si nombreuses que nous ne rencontrerons guère qu'elles dans la vie journalière courante. Si nous jetons un coup d'œil sur ce qui nous entoure, nous voyons que les matériaux solides employés pour tous nos besoins sont des colloïdes.

Ce sont d'abord tous ceux qui sont empruntés aux règnes animal et végétal ; le coton, la laine, la soie, qui servent à faire nos vêtements ; les bois de toutes espèces, le caoutchouc, les résines dont les applications sont infiniment nombreuses. Dans le règne minéral, la pierre, la chaux, le ciment, les métaux laminables et ductiles, auxquels nous devons tous les matériaux de construction des habitations et l'industrie mécanique dans son entier.

A ces matières naturelles s'ajoutent les produits fabriqués depuis des temps lointains, tels que le verre, la porcelaine, la faïence, les poteries, les briques et les tuiles, etc., et, depuis une époque beaucoup plus récente, celles des composés qui nous donnent les soies artificielles et les matières plastiques dont les usages sont aujourd'hui si répandus et dont nous parlerons dans la suite.

CHAPITRE II

LES SOLUTIONS COLLOÏDALES

16. Des gelées aux solutions. — Nous avons vu que lorsqu'une matière colloïdale est fortement gonflée d'un liquide dans lequel elle a été placée, cette masse gonflée constitue ce qu'on appelle une gelée. Il suffit parfois d'une élévation de température assez faible pour produire la fusion de la gelée et on obtient alors un liquide plus ou moins visqueux suivant la proportion de colloïde dans la masse totale, suivant la nature de la matière colloïdale et enfin suivant la température.

Pendant le gonflement il y a, comme nous le savons, des liens chimiques qui sont brisés et réduction du degré de polymérisation. Les affinités laissées libres par ces ruptures sont utilisées par la solvatisation. La réaction de solvatisation est donc une double décomposition. Considérons une substance colloïdale comportant un radical colloïdal R^m solvatisé, par exemple, par l'eau ; la molécule complète est alors :

$$H-R^m-OH$$

Lorsqu'une rupture se produit dans la chaîne R^m au sein de l'eau, elle se divise en deux radicaux R^n et R^{m-n} et il y a fixation d'une molécule d'eau.

$$R^mH^2O + H^2O = R^nH^2O + R^{m-n}H^2O$$

Cette réaction comprend en effet dépolymérisation de R^m et dissociation d'une molécule H^2O pour fournir à chacune des deux nouvelles molécules colloïdales formées soit un ion H, soit un ion OH. La chaleur favorise naturellement ces transformations qui sont généralement réversibles.

Si par réductions successives du coefficient m de polymérisation, les molécules colloïdales deviennent assez petites, elles sont rendues indépendantes des molécules voisines, soit isolément, soit par agrégats plus ou moins volumineux.

Le mélange liquide obtenu par fusion d'une gelée est ce qu'on nomme une solution colloïdale. On doit donc admettre que les particules solides ou micelles qui flottent dans le milieu de suspension sont formées d'agrégats de la forme :

$$a[R^m.H^2O]$$

dans lesquels les coefficients a et m dépendent de la concentration et de la température à laquelle on a opéré la fusion. Enfin ces agrégats restent plus ou moins gonflés d'eau.

Dans l'eau pure, la dissolution d'une matière colloïdale gonflable est donc toujours un phénomène d'hydrolyse. A un degré moindre, on peut avoir des actions analogues d'alcoolyse, d'acétolyse, etc., dans des milieux alcooliques ou acétoniques.

Dans tous ces milieux liquides, plus ou moins ionisants, les molécules complexes sont partiellement dissociées à la manière des sels dissous et fournissent au liquide des ions H^+ et OH^-, par exemple, qui s'ajoutent à ceux du milieu et peuvent réagir entre eux.

Il n'en est plus de même si le milieu liquide est un hydrocarbure ou un des corps dans lesquels on ne peut

observer de dissociation électrolytique. Dans ce cas, la dispersion de la gelée provient uniquement du gonflement de la matière colloïdale avec ou sans formation de solvates, bien que cette formation soit plus probable.

17. — Comme les gelées sont des dissolutions d'un liquide dans un solide, il est naturel de supposer que les propriétés hydrophiles des solides ne s'exercent pas également vis-à-vis de tous les liquides, mais seulement pour ceux qui y sont solubles. La gélatine, la gomme arabique, l'albumine, par exemple, qui sont gonflables par l'eau et qui peuvent fournir à froid, ou à chaud, si c'est nécessaire, des solutions colloïdales, sont impénétrables par l'alcool et sont, par conséquent, hydrophobes vis-à-vis de ce dernier. Le caoutchouc, qui est hydrophile par rapport au benzène et aux hydrocarbures en général, est hydrophobe pour l'eau, l'alcool, l'acétone, etc..

Ce ne sont donc pas seulement des raisons d'ionisation des substances dissoutes et de charges électriques prises par les particules qui produisent la dispersion d'une matière colloïdale dans son milieu de prédilection, puisque celui-ci peut être tel qu'aucun phénomène électrique de ce genre ne s'y puisse produire.

A ce point de vue, il y a donc une différence très grande entre les liqueurs produites par la dispersion des substances hydrophiles et hydrophobes ; cette différence n'est pas due uniquement au colloïde considéré ou au solvant qu'on utilise, mais au couple solvant-colloïde et à la propriété que le solvant a ou n'a pas de gonfler la matière colloïdale employée.

Néanmoins, on ne peut éviter que lorsque le milieu de suspension est un liquide de nature à favoriser l'ionisation des sels dissous, ou lui-même ionisé, les ions pré-

sents dans le milieu ajoutent leur effet propre aux effets de dissolution simple ou de gonflement. Par exemple, lorsqu'il s'agit de l'eau, comme milieu de dispersion, et d'une matière albuminoïde, la stabilité de l'équilibre obtenu dans la solution dépend à la fois du gonflement des particules d'albuminoïde et des charges électriques qui leur sont apportées par les électrolytes dissous.

Toutes les solutions colloïdales aqueuses rentrent dans ce cas ; les solutions alcooliques aussi, mais l'ionisation y étant beaucoup plus faible, les effets électriques sont bien moins importants ; enfin les milieux isolants, comme les hydrocarbures, ne produisent pratiquement, ou peut-être même tout à fait, que des effets de gonflement et de solvatisation.

18. Constitution des micelles. — Pour nous limiter dans cet exposé un peu général, je voudrais vous parler de certains composés minéraux peu gonflables, mais qui fournissent cependant des solutions colloïdales souvent très stables. Je choisirai des exemples dans lesquels on peut assister à la formation des composés dont je vous ai déjà dit quelques mots.

Quand on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré dans une solution d'un sel de cuivre, on obtient un précipité de sulfure de cuivre qui est colloïdal. Les chimistes savent bien que la précipitation se produit complète quand on emploie des solutions assez concentrées de sel de cuivre, ou que la solution contient d'autres sels qui, sans précipiter eux-mêmes par l'acide sulfhydrique, facilitent la précipitation du sulfure de cuivre ; par contre, si l'on emploie une solution diluée du sel de cuivre, qu'on y ajoute lentement l'hydrogène sulfuré, la liqueur se trouble, mais aucun précipité ne se produit.

Si l'on a préparé une solution d'acétate de cuivre à

la dose de 0,05 p. 100 et que l'on y ajoute une solution diluée d'hydrogène sulfuré, il y a production de composés sulfurés de cuivre qui restent dispersés dans le liquide. Leur granulation est assez fine pour qu'on puisse filtrer la liqueur, sans la modifier sensiblement. Le corps ainsi obtenu est-il le même que celui fait par addition d'hydrogène sulfuré concentré à une solution d'acétate de cuivre à 1 p. 100 qui donne franchement une précipitation complète ?

Evidemment non, puisque cette dernière liqueur peut être étendue d'un volume d'eau considérable qui la ramène à la concentration de la première sans que la dispersion se produise.

En fait, les deux corps préparés sont différents l'un de l'autre. Le premier, fait en solution diluée, est soluble dans l'eau, le second est insoluble. L'explication de ce résultat est très simple après ce que nous avons vu précédemment.

Le sel de cuivre employé (RCu) réagit sur l'hydrogène sulfuré de la manière suivante :

$$RCu + 2H^2S = RH^2 + CuS.H^2S$$

le composé de cuivre formé tout d'abord est un sulfhydrate de sulfure. Si la solution était infiniment diluée, il resterait sous cette forme où il est soluble complètement. Mais quand la solution est plus concentrée en sel de cuivre, c'est-à-dire relativement moins en hydrogène sulfuré, il se produit une action de masse et une modification du sulfhydrate de sulfure, suivant la réaction :

$$2CuS.H^2S = (CuS)^2H^2S + H^2S$$

puis :

$$2(CuS)^2H^2S = (CuS)^4H^2S + H^2S$$

et ainsi de suite jusqu'à obtenir des composés de la forme :

$$(CuS)^nH^2S$$

ou :

$$HS-[Cu-S-Cu-S-.....Cu-S]-H$$

qui sont des sulfures de cuivre condensés et combinés à une molécule d'hydrogène sulfuré.

19. — Prenons un autre exemple. Voici une solution de chlorure ferrique $FeCl^3$; si l'on y ajoute une solution de soude, on obtient, comme précédemment suivant les concentrations, une liqueur contenant l'oxyde de fer à l'état dispersé, ou, au contraire, à l'état de précipité.

L'explication est du même genre que la précédente :

La réaction globale en solution concentrée est :

$$FeCl^3 + 3KOH = Fe(OH)^3 + 3KCl$$

mais on sait que l'hydrate ferrique $Fe(OH)^3$ qui se forme à l'origine, ne persiste pas. Sitôt produit, surtout en solution concentrée, les molécules s'unissent deux à deux avec départ d'eau :

$$\begin{array}{ccccccc} & OH & & OH & & OH & \\ & | & & | & & | & \\ HO-Fe-O & \boxed{H\ HO} & -Fe-O & \boxed{H\ HO} & -Fe-OH & & \end{array}$$

qui, pour une chaîne contenant n atomes de Fe correspond à la formule :

$$[FeO.OH]^nH^2O$$

ou

$$H-[FeO\ .\ OH]^n-OH$$

Dans ces réactions successives, il y a formation de molécules de moins en moins hydratées et de poids moléculaires de plus en plus grands.

En réalité, le chlorure de potassium qui est produit dans la réaction d'origine ne reste pas étranger aux réactions ultérieures, mais nous en resterons pour le moment aux termes les plus simples.

Le raisonnement fait sur le sulfure de cuivre était applicable à toute une série de sulfures métalliques colloïdaux avec seulement les changements apportés par les propriétés spéciales de chaque sulfure. Celui fait sur l'hydrate d'oxyde de fer pouvait s'obtenir identiquement sur l'aluminium, le chrome, le manganèse, le vanadium et bien d'autres oxydes de métaux polyvalents.

Dans tous les cas, et pour bien d'autres combinaisons que les sulfures et les oxydes hydratés, le même phénomène se produit toujours d'une réaction simple d'origine, dont les produits vont peu à peu en se condensant, jusqu'à ce que le composé obtenu soit en équilibre avec les conditions du milieu.

20. Forme générale de complexes colloïdaux. — Ce genre de réactions, excessivement nombreuses en chimie, présente un caractère très frappant ; c'est celui qui vient très vite à l'esprit lorsqu'on écrit ces formules : Les composés ainsi formés ne correspondent jamais, en aucun cas, aux formules simples qu'on leur accorde habituellement (1).

Quand on précipite un sel de cuivre par l'hydrogène sulfuré, on n'a jamais du sulfure de cuivre CuS. Si on précipite le chlorure ferrique par la soude, on n'a jamais

(1) P. Bary, *Rev. Gén. des Colloïdes*, V, p. 517, 1927.

ni l'oxyde ferrique, ni son hydrate $Fe(OH)^3$, ni même un hydrate intermédiaire déterminé.

Dans le premier cas, on a préparé un sel complexe qui est un sulfhydrate de sulfure $(CuS)^nH^2S$; dans le second un chlorure basique de fer hydraté, comme dans le cas du soufre, nous obtenons des hydrosulfures ou des acides polythioniques, suivant le mode de préparation, ainsi que nous avons vu plus haut.

A la vérité, si dans une formule comme :

$$(CuS)^nH^2S$$

qui a été donnée par Coppock (1), on suppose $n = 100$, le poids de l'hydrogène sulfuré dans la molécule n'est guère que 3 p. 1.000 et peut aisément échapper à l'analyse. La valeur de n est d'ailleurs, sans doute, de beaucoup supérieure à 100, dans un sulfure précipité.

Enfin, si les groupes additionnels nécessaires à l'existence des corps polymérisés, par l'intervention desquels les colloïdes rentrent dans le cadre élargi de la chimie classique, sont parfois difficiles à déceler expérimentalement, il est loin d'en être toujours ainsi et l'on sait combien il est malaisé, dans la majorité des cas, de séparer complètement les précipités des dernières traces des sels qui ont servi à les produire. Si ce lavage peut être rendu parfait, est-il possible d'enlever les dernières traces d'humidité que contient ce précipité, sans qu'il y ait décomposition partielle du produit, ou son oxydation ou toute autre substitution d'un corps à l'eau qu'on enlève ? Pour qu'une molécule colloïdale polymérisée d'un composé quelconque soit pure, il faudrait que son degré de polymérisation fût infini.

A la molécule condensée du composé chimique simple

(1) Coppock, *Chem. News*, 61, p. 200, 1890.

considéré s'ajoutent donc toujours des radicaux additionnels qui forment le complexe colloïdal, ou colloïde solvatisé.

21. — Il est curieux de noter que ces formules en chaînes que l'on est conduit à adopter pour représenter les molécules colloïdales en solution ont une image dans



Fig. 6. — Filaments d'oxyde de fer.

ce que donne l'évaporation des solutions d'oxyde de fer colloïdal. Lorsqu'on fait évaporer lentement une solution d'oxyde ferrique dans une soucoupe ou dans un verre de montre, à 50 ou 60°, le produit sec se présente sous forme de filaments, plus ou moins fins suivant la concentration de la solution, et rangés parallèlement avec une certaine régularité (1). La figure 6 montre en grandeur naturelle quelques-uns de ces bâtonnets recueillis sur le produit sec d'une solution chloroferrique correspondant à la formule $10Fe^2O^3.Fe^2Cl^6$.

(1) P. Bary, *C. R. 146*, p. 1539, 1928.

On peut juger de la manière dont s'effectue le dépôt des filaments par la figure 7 qui représente la photographie d'une petite capsule de porcelaine dans laquelle on a laissé évaporer à une température de 50 ou 60°, une solution chloroferrique de formule ci-dessus et contenant 5 p. 100 d'oxyde de fer. On voit que les filaments formés à la partie supérieure sont plus fins que ceux

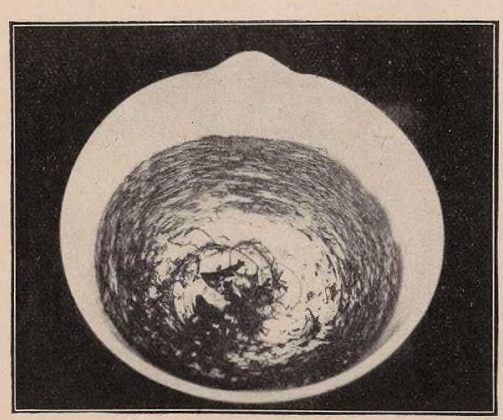


Fig. 7. — Filaments concentriques.

qui viennent au-dessous et qui se sont formés dans une solution plus concentrée par suite de l'évaporation d'une partie de l'eau.

La forme prise par les agglomérations de filaments, qui suit exactement la ligne de séchage de la solution, montre que l'ordre établi dans le rangement des particules élémentaires provient de phénomènes capillaires qui se produisent à la ligne de contact du liquide avec la lame de verre ; de plus, le résultat final obtenu rend très probable que ces particules elles-mêmes sont en

forme de bâtonnets, beaucoup trop fins pour être vus individuellement, mais dont l'agglomération présente l'aspect que montre la figure 7.

En employant une solution différente dont la formule correspond à $15Fe^2O^3.Fe^2Cl^6$, on n'observe plus la formation de dépôts en lignes concentriques, mais au contraire, des filaments rayonnants du centre. Cette préparation est représentée sur la figure 8.

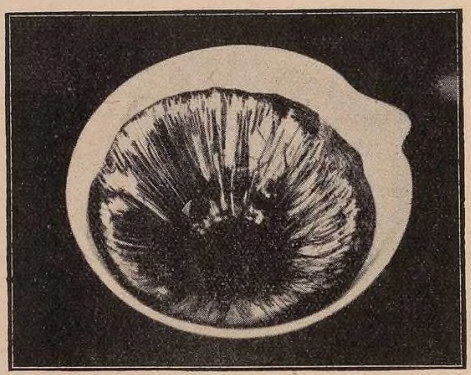


Fig. 8. — Filaments rayonnants.

Ces expériences matérialisent une conception suivant laquelle beaucoup de matières colloïdales en suspension ne peuvent être considérées comme des grains plus ou moins sphériques analogues à ceux des suspensions, mais plutôt comme des agrégats de molécules filiformes.

22. La viscosité. — Le colloïde chloroferrique dont nous avons fréquemment parlé, comme type de toute une classe de composés analogues, est un colloïde *irré-*

versible, en ce sens que le produit coagulé de sa solution, ou après dessiccation de celle-ci, ne peut se remettre en suspension dans l'eau.

Il existe une quantité assez grande de colloïdes *réversibles* ; en particulier ceux susceptibles de former des gelées par simple gonflement, quand on les plonge dans un solvant. Ces gelées, soit par dilution, soit par fusion à la chaleur, donnent des solutions qui sont particulièrement remarquables par leur grande viscosité.

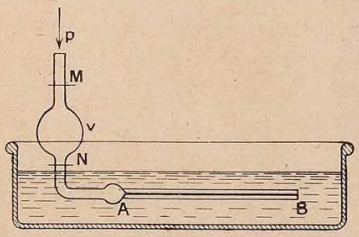


Fig. 9.

La viscosité des solutions colloïdales est une de leurs propriétés qui a permis de mettre en évidence un certain nombre de caractères particuliers à ces liquides. Tout d'abord, on doit faire remarquer que la viscosité d'une solution colloïdale n'est pas une propriété physique aussi simple que le frottement intérieur des liquides purs ou des solutions cristalloïdales. On la mesure souvent par des moyens identiques à ceux employés pour les liquides simples, c'est-à-dire l'écoulement par un tube de faible diamètre et la mesure de temps nécessaire au passage d'un volume donné.

Les appareils assez variés servant à la mesure des viscosités dérivent tous de celui de Poiseuille représenté figure 9. Il est formé d'un tube capillaire AB placé horizontalement dans un cristallisoir contenant le liquide sur lequel on doit opérer. Ce tube est soudé à un autre plus gros coudé verticalement et portant un renflement de volume v entre les deux repères M et N.

Pour la mesure, on commence par aspirer le liquide jusqu'à ce que son niveau vienne au-dessus du repère M, puis on établit au-dessus une pression constante p. On note alors le temps nécessaire à l'écoulement du liquide compris entre les deux repères.

Mais la loi de Poiseuille qui lie la vitesse de débit d'un tube capillaire à son diamètre et à sa longueur pour un liquide donné n'est pas applicable aux solutions colloïdales, dans lesquelles le solide dispersé est en grains de dimensions souvent très grandes par rapport à celles des molécules du liquide suspenseur ; ces solutions ne peuvent être considérées comme des corps homogènes dans le calcul du frottement des couches voisines les unes sur les autres.

Cependant, ces faits ne touchent que la définition qu'on peut donner de la viscosité des solutions colloïdales et, au point de vue pratique, on peut toujours comparer dans un même appareil et dans les mêmes conditions, deux solutions différentes. Dans le cas des solutions assez diluées, c'est-à-dire assez fluides, on ne rencontre alors aucune difficulté.

Si les solutions sont visqueuses, il n'en est plus de même, car tout travail mécanique qu'on leur fait subir, tel qu'une forte agitation prolongée, ou un pétrissage, réduit très sensiblement leur viscosité. On observe, en effet, qu'une solution colloïdale qui a traversé une première fois un tube capillaire en un temps donné, passe beaucoup plus vite, si l'on répète l'expérience une seconde fois avec le même liquide. Il y a ainsi réduction progressive de la viscosité à chaque nouvelle expérience.

23. Le vieillissement des solutions. — Ces phénomènes assimilables à une réduction de volume des parti-

cules colloïdales par les actions mécaniques, ou d'usure de ces particules par frottement, ne sont pas les seuls observés.

On constate aussi que les solutions colloïdales fraîchement préparées, vont en augmentant de viscosité avec le temps qui s'est écoulé depuis leur préparation. Par exemple, si l'on dissout dans 100 centimètres cubes d'eau 0,4 de benzopurpurine, on obtient une solution qui tout d'abord ne présente aucune différence appréciable de viscosité avec l'eau employée pour la préparer ; ensuite et rapidement la viscosité va en augmentant, ainsi que le montre la courbe de la figure 10 sur laquelle on voit cette ascension rapide ; après trente-sept minutes, la viscosité est environ double de celle du début de l'expérience (W. Biltz) (1).

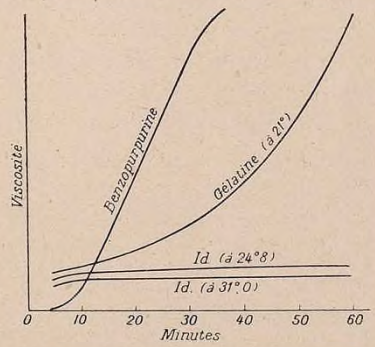


Fig. 10. — Vieillissement des solutions.

Sur cette même courbe sont représentés les résultats qu'ont donné les mêmes mesures faites sur des solutions de gélatine à trois températures différentes (P. von Schroeder) (2). Elles montrent une particularité propre à cette matière que la gelée gonflée qui forme les particules fond à une température comprise entre 25 et 31°, d'où une modification considérable dans la

(1) W. Biltz et Vegesack, *Zeit. Phys. Chem.*, 73, p. 500, 1910.
(2) P. Schroeder, *Zeit. Phys. Chem.*, 45, p. 75, 1903.

forme des courbes faites suivant que la température est supérieure ou inférieure à celle de la fusion. Pour la courbe faite à 21°, la viscosité après une heure est plus de sept fois supérieure à celle prise après cinq minutes.

C'est la preuve palpable du gonflement des particules dans l'eau qui forme le milieu et cette observation se peut faire uniformément sur tous les colloïdes gonflables ou lyophiles.

Ce gonflement peut d'ailleurs provenir soit d'une hydratation de la gélatine, c'est-à-dire d'une action de solvatisation, soit d'une dissolution de l'eau dans la gélatine, soit plus probablement encore de ces deux actions réunies.

Le phénomène le plus curieux dans le cas de la gélatine est celui que je viens de signaler du changement complet de la forme des courbes de viscosité en fonction du temps suivant la température de la solution. Si cette température est assez basse, le gonflement va progressivement en croissant jusqu'à un maximum à partir duquel la viscosité a pris une valeur constante. Mais si la température avait été telle que la gelée pût atteindre le degré de gonflement correspondant à la fusion pour cette même température, celui-ci eût cessé et les particules se fussent fragmentées et dispersées. Cependant le morcellement des particules ne peut se poursuivre à l'infini, car il entraîne la dépolymérisation de la gélatine et, avec elle, la réduction des propriétés colloïdales de cette matière ; son aptitude au gonflement s'en trouve donc réduite et l'on tend vers un état d'équilibre ainsi que nous l'ont montré les courbes.

24. — En se basant sur la théorie de la viscosité des liquides tenant en suspension des matières solides,

théorie donnée par Einstein, on peut calculer pour des solutions très peu concentrées le degré de gonflement des particules, dans l'hypothèse, sur laquelle nous reviendrons, que celles-ci se comportent comme des masses rigides et indépendantes les unes des autres (1). La courbe de la figure 11, qui donne la valeur du gonflement calculé ainsi, en fonction de la concentration, permet de se rendre compte de la grandeur de celui-ci. Cette

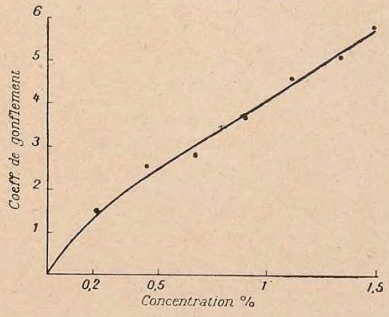


Fig. 11. — Gonflement des particules.

courbe est relative aux mesures de viscosité faites par Biltz et Steiner sur le Bleu de Nuit ; elle montre le coefficient de gonflement, c'est-à-dire le facteur par lequel il faut multiplier le volume initial pour avoir son gonflement dans la solution, est passé de 0 pour la solution infiniment peu concentrée à plus de 5 pour une solution contenant 1,5 p. 100 de matière colorante.

Ce gonflement qui paraît déjà grand, n'est rien en comparaison de ce qui se passe pour les matières véritablement lyophiles comme la gélatine, le caoutchouc, les éthers de cellulose et beaucoup d'autres.

(1) P. Bary, *C. R.*, 170, p. 1388, 1920.

Pour ces colloïdes, la période de variation de la viscosité s'étend bien au delà de quelques heures, et peut durer des mois. Dans ce cas, il ne semble plus possible d'admettre que les seuls termes en jeu dans l'évolution du colloïde dans son milieu proviennent uniquement de phénomènes de gonflement, car la masse de chaque particule à gonfler est trop petite pour que la diffusion du liquide demande un temps aussi considérable. Il est nécessaire de concevoir une modification de structure de la solution qu'on ne peut plus considérer simplement comme une dispersion.

Si l'on chauffe, ou que l'on refroidisse une telle solution pendant quelques heures, sa viscosité est naturellement modifiée en même temps que sa température, mais à cette modification immédiate s'en ajoute une autre beaucoup plus importante qui ne se produit que très lentement ; aussi, lorsque la température a repris sa valeur initiale, la viscosité du liquide n'est pas revenue, à beaucoup près, à ce qu'elle était. La chaleur a détruit en quelques heures ou même moins, ce que le repos à température constante, avait produit.

Il résulte de ces faits que deux solutions préparées à la même époque, l'une à basse température, l'autre à chaud, sont absolument différentes de propriétés, non seulement tout de suite après leur préparation, mais souvent aussi fort longtemps plus tard. Il en est de même de deux solutions qui auront été faites ensemble mais qui n'auraient pas subi les mêmes variations de température dans la suite. Enfin, dans bien des cas, le travail mécanique agira de la même manière qu'un échauffement.

En résumé, l'état actuel d'une solution colloïdale de corps hydrophile ne dépend pas seulement de sa con-

centration et de son âge, mais aussi de son histoire thermique et mécanique.

25. Théorie de Harkins. — La compréhension qu'on peut avoir des causes de la stabilité des solutions colloïdales a été grandement facilitée par la théorie parue dans ces dernières années, et qui est due aux travaux de Hardy, Langmuir et principalement de Harkins (1). Nous avons montré tout à l'heure la formation en filaments que donnent les solutions d'oxyde de fer par dessiccation. On sait d'autre part, par les nombreux travaux faits récemment sur les spectres de diffraction par les rayons X, que quantité de matières colloïdales, comme la cellulose, les éthers de cellulose, la soie, le caoutchouc, etc., sont susceptibles de fournir dans certaines conditions de tension et de gonflement des fibres dans lesquelles on distingue une organisation géométrique qui rappelle de très près la structure interne des cristaux. Ces résultats se conçoivent assez facilement si l'on admet que les molécules constitutives de ces corps sont réellement en forme de filaments ou de chaînes de molécules, et que, dans les conditions qui permettent d'en obtenir un spectre, il s'opère un classement dans lequel les molécules se rangent parallèlement les unes aux autres et leurs atomes principaux se fixent sur des plans où ils constituent un réseau de diffraction.

Quoi qu'il en soit de l'interprétation précise de ces phénomènes extrêmement intéressants, il y a lieu de les rapprocher de l'hypothèse émise par Harkins que les matières colloïdales en solution sont formées de molé-

(1) Harkins, *Journ. Amer. Chem. Soc.*, volumes 39, 1917 ; 41, 1919 ; 42, 1920 ; 43, 1921, etc...

cules en chaînes et que les propriétés physico-chimiques qu'elles possèdent ne sont pas les mêmes suivant qu'on considère tel ou tel des groupements moléculaires qui forment leur ensemble.

Dans un savon soluble, c'est-à-dire un sel alcalin d'acide gras, la molécule est formée d'une chaîne d'hydrocarbure terminée à l'une de ses extrémités par un radical acide COOH ou par plusieurs de ces radicaux ou leurs sels. Un acide gras simple a pour formule :

$$CH^3-CH^2-CH^2.....CH^2-CH^2-CO.OH$$

et son savon de sodium :

$$CH^3-CH^2-CH^2.....CH^2-CH^2-COONa.$$

Le nombre des groupes CH^2 varie suivant l'acide considéré, il est, par exemple, de seize dans l'acide stéarique ($C^{18}H^{36}O^2$), de quatorze dans l'acide palmitique ($C^{16}H^{32}O^2$), etc. D'après les idées de Harkins, de tels corps sont caractérisés par le fait qu'ils sont formés de deux parties : l'une, la chaîne hydrocarbonée, soluble dans l'huile, les alcools, les hydrocarbures, etc., et l'autre, le radical acide CO^2H, soluble dans l'eau, mais insoluble dans les hydrocarbures.

Si donc un tel corps est placé à la surface de séparation d'un hydrocarbure et de l'eau, les molécules se fixeront peu à peu dans un ordre tel qu'il soit stable et celui-ci se rencontrera lorsque toutes les extrémités hydrocarbonées des molécules seront plongées dans l'hydrocarbure, dans lequel leurs affinités les maintiennent, et les extrémités acides dans l'eau.

Si, pour faire image, on représente une molécule d'acide gras par un trait plein figurant la chaîne hydrocarbonée et un petit rond à une extrémité indiquant

la position du radical acide, on pourra matérialiser ce qui se passe au contact d'un acide gras et de l'eau et caractériser les propriétés particulières aux émulsions de ces corps. C'est ce que représente la figure 12.

Les molécules d'acide gras, dissoutes, par exemple, dans un hydrocarbure sont dispersées en tous les points sans avoir aucune orientation déterminée que celle due au hasard. Au contact de la surface de l'eau, au contraire, dès que l'une des molécules, par suite de l'agi-

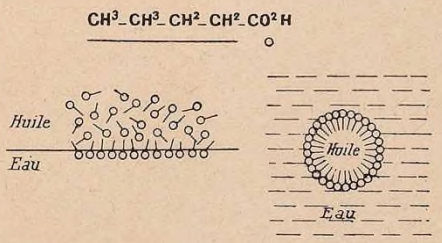


Fig. 12. — Orientation des molécules d'acides gras.

tation moléculaire, pénètre par son extrémité soluble dans l'eau, elle y est retenue, et, après un temps assez court, toute la surface de l'eau est recouverte de molécules orientées comme le montre la figure.

Lorsque l'acide gras, ou sa dissolution, est émulsionné dans l'eau, chaque gouttelette est alors tapissée d'une couche de molécules orientées présentant chacune leur extrémité soluble dans l'eau vers ce liquide.

26. — Une solution colloïdale de savon alcalin est donc formée de molécules de savon qui sont solubles dans l'eau par une extrémité et insolubles par l'autre. Il y a ainsi tendance à la formation d'agglomérats de molécules accolées ensemble par leurs groupes hydro-

carbures et autant dispersées qu'il est possible par leurs groupes salifiés. Cette disposition donne à la micelle de savon l'apparence montrée par la figure 13. Dans l'alcool qui est un dissolvant à la fois du groupe salifié et de la chaîne hydrocarbonée, la dispersion porte sur les deux extrémités de chaque molécule et on a l'image d'une dissolution vraie dans laquelle les molécules de savon sont indépendantes les unes des autres.

Si, dans la solution aqueuse, on ajoute un sel de cal-

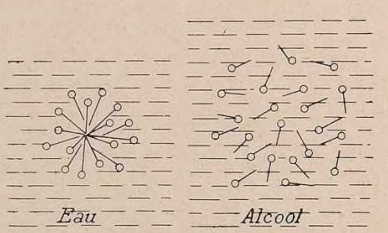


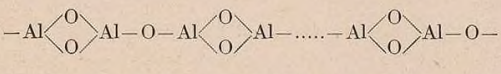
Fig. 13. — Dissolutions de savons.

cium, il y a réaction de ce sel sur le savon et formation d'un savon de calcium qui est insoluble dans l'eau, tant par son groupe hydrocarboné que par son groupe salifié ; il y a alors coagulation.

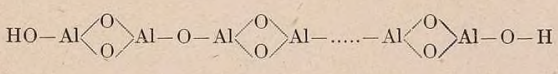
Il paraîtra naturel d'admettre que le raisonnement que nous venons de faire sur la molécule de savon soit applicable à beaucoup d'autres molécules, pourvu que celles-ci soient assez longues et que leurs radicaux terminaux ou polaires y gagnent une certaine indépendance.

En poursuivant cette manière d'interpréter les faits un peu plus loin, on peut même concevoir toute une série de composés polymérisés en chaînes dont les groupes polaires seuls possèdent des affinités pour le

milieu dans lequel ils se trouvent. Prenons comme exemple, un oxyde métallique tel que l'alumine. Ce corps à l'état anhydre est polymérisé et sa molécule peut se représenter par la formule :

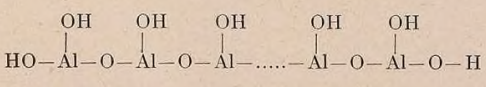


qui possède deux affinités libres à ses extrémités. En présence d'eau, il y a une légère hydratation qui la transforme en :



Dans un tel corps, les deux extrémités seules de la molécule peuvent être considérées comme solubles dans l'eau ; toute la chaîne intermédiaire de molécules partielles Al^2O^3 étant insoluble.

Toutefois l'alumine existe à l'état d'hydrate également polymérisé et que l'on peut représenter par la formule :



Il est évident qu'un composé de ce genre possède des affinités pour l'eau, non seulement à ses groupes polaires, mais sur toute la longueur de sa molécule. Il n'est donc pas surprenant qu'on puisse obtenir des solutions colloïdales d'hydrate d'alumine, alors qu'on ne peut avoir que des suspensions instables d'alumine sèche.

27. L'ultrafiltration. — Les gelées se comportent vis-à-vis des liquides comme des membranes osmotiques qui ne se laissent traverser que par les corps qui s'y

dissolvent ; elles sont donc, en général, semi-perméables en ce sens qu'il se produit une sélection dans la totalité des corps dissous dont quelques-uns seulement, ceux qui sont solubles dans la gelée, sont susceptibles de la traverser. Lorsque la gelée possède la propriété de ne dissoudre aucun sel minéral, comme celle de ferrocyanure de cuivre, par exemple, cette propriété peut être utilisée à la mesure des pressions osmotiques des solutions salines.

La filtration est quelque chose de tout à fait différent de l'osmose et, en principe, un filtre agit comme un tamis qui ne laisse passer au travers de ses mailles que les grains de matière dont la dimension est inférieure à une valeur donnée. Les papiers à filtre ou les étoffes employés aussi pour ce travail sont des tamis déjà assez fins pour ne pas laisser passer les granules des suspensions dont la vitesse de sédimentation est grande ; ils sont cependant beaucoup trop perméables pour retenir les micelles des solutions colloïdales. C'est d'ailleurs un procédé couramment employé dans la préparation des solutions colloïdales que de les filtrer sur du papier pour en séparer les plus grosses micelles et obtenir ainsi une solution plus stable.

Dans un certain nombre de cas, il y a intérêt à pouvoir séparer les micelles elles-mêmes de la totalité du liquide dans lequel elles sont dispersées de façon à enlever avec ce liquide les matières dissoutes qu'il contient et qui proviennent généralement des produits secondaires, et souvent nuisibles, formés pendant la réaction de préparation du colloïde. Les filtres qui sont alors nécessaires doivent ne posséder que des pores excessivement étroits et on leur a donné le nom d'ultrafiltres.

Le premier de ces appareils a été imaginé par Malfi-

tano. Il consistait à utiliser une membrane de nitrocellulose provenant de la dessiccation à l'air d'un collodion de cette substance.

Les travaux de Bartell (1) ont montré que pendant la dessiccation d'un collodion ou d'un vernis, il y avait formation dans la couche de liquide visqueux de petits tourbillons analogues en tout point à ceux observés par Bénard (2) dans l'échauffement des liquides en couches minces. Si nous examinons la figure 14, nous voyons

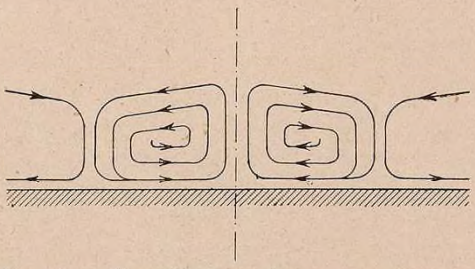


Fig. 14. — Tourbillons au séchage des collodions.

comment ces tourbillons se produisent. Dès que la couche de collodion vient d'être déposée, il y a évaporation sur la surface extérieure d'une partie du solvant de la nitrocellulose, la densité du collodion à la surface augmente par suite de la concentration qui se produit et du refroidissement causé par l'évaporation. La couche supérieure tend donc à descendre et les couches inférieures à monter. Ces deux courants inverses se manifestent, quand on examine au microscope, par la formation d'une série de petits tourbillons dans lesquels le liquide est ascendant sur l'axe et descendant à la péri-

(1) Bartell et Carpenter, *Journ. of Phys. Chem.*, 27, p. 101 et 252, 1923 ; Bartell et Van Loo, *idem.*, 28, p. 161, 1924.
(2) Bénard, *Journ. de Phys.*, 9, p. 513 ; 10, p. 254, 1901.

phérie. Tant que la quantité de solvant est suffisante, il y a donc ascension vers l'axe de liquide plus pauvre en nitrocellulose et lorsque l'évaporation est complète, il reste au centre une sorte de cheminée qui constitue un pore dans la membrane. Suivant la volatilité du solvant, la température de séchage, etc., on peut modifier le nombre et la dimension de ces cheminées et faire des membranes plus ou moins perméables.

Les membranes ultrafiltrantes qu'on prépare ainsi avec la nitrocellulose peuvent donc être de qualités différentes suivant la finesse des granules que l'on se propose de retenir sur le filtre. La Société des Ultrafiltres D. M. S. qui fabrique ces membranes et les appareils servant à leur emploi, en fait une série de perméabilité variée pouvant retenir des granules de grosseurs allant de 200 mμ jusqu'à seulement 1 mμ. Suivant les liquides employés dans l'ultrafiltration, il se rencontre des cas où il y a dissolution partielle de la membrane et on évite cet inconvénient grave en employant des nitrocelluloses différentes, c'est-à-dire plus ou moins dénitrées.

Pour conserver ces membranes avec toutes leurs propriétés, elles doivent être maintenues humides ; aussi les garde-t-on le plus souvent dans l'eau additionnée d'une petite quantité de phénol.

28. — Il est possible de se rendre compte de la finesse des pores des membranes ultrafiltrantes par comparaison avec les filtres de porcelaine ou ceux de Berkefeld formés de kieselguhr. La figure 15 montre une coupe microscopique d'une membrane ultrafiltrante et au-dessous, pour fixer les grandeurs relatives, une photographie avec le même grossissement de bacilles du typhus. La figure 16 montre dans les mêmes conditions,

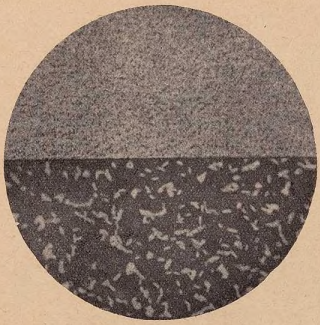


Fig. 15. — Coupe d'ultrafiltre et bacilles du typhus.

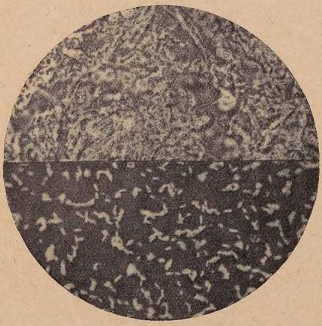


Fig. 16. — Coupe de filtre Berkefeld et bacilles du typhus.

la coupe d'un filtre de Berkefeld et les mêmes bacilles du typhus au-dessous.

Depuis bien des années les ultrafiltres sont employés dans les laboratoires, soit sous la forme tout d'abord

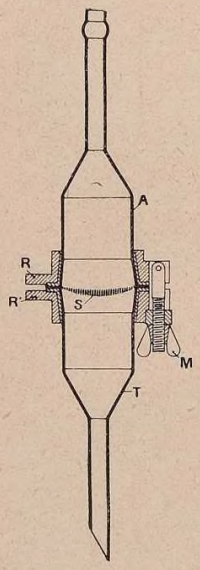


Fig. 17. — Ultrafiltre de Thiessen.

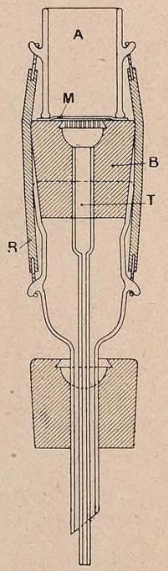


Fig. 18. — Ultrafiltre de Buwa.

adoptée par Malfitano en préparant la membrane sur un tube à essai, ce qui lui donne la forme d'un doigtier. On a plus de tendance aujourd'hui à prendre des membranes planes qu'on applique sur des porcelaines poreuses ou percées de petits trous comme celles employées dans les Büchner bien connus. La figure 17 vous montre, entre tous les dispositifs qui ont été imaginés pour cette

application, l'appareil de Thiessen, dans lequel la membrane filtrante repose sur le disque perforé S pincé entre deux tubes de verre A et T, serrés l'un contre l'autre par des colliers métalliques RR, au moyen d'un écrou à oreilles M.

La figure 18 est le dispositif Buwa qui est particulièrement applicable au cas où l'on n'a que de petites

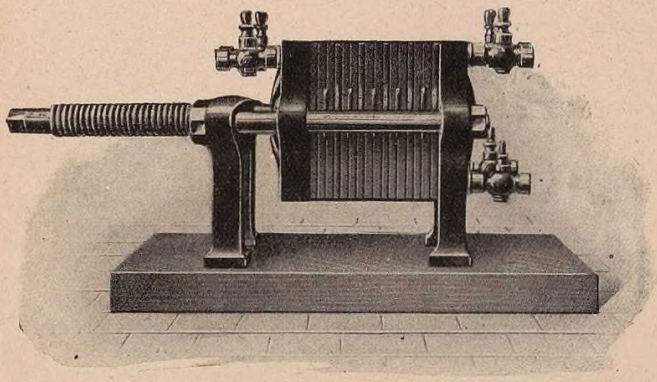


Fig. 19. — Filtre D. M. S.

quantités de liquides pour les travaux d'analyse chimique. Il est formé d'un tube de verre A rodé à la partie inférieure et appliqué sur un bouchon de caoutchouc B qui contient une petite rondelle perforée à son centre. La membrane M est pincée entre le tube de verre A et le bouchon B. Des ressorts de caoutchouc R maintiennent le serrage des deux pièces. Le liquide ultrafiltré s'écoule par le tube T placé au centre du bouchon.

Pour des quantités plus importantes, il y a intérêt à employer un dispositif à membranes multiples, tel

que celui utilisé dans l'ultrafiltre D. M. S. dont le montage est analogue à celui des filtres-presses.

La figure 19 montre cette disposition employée dans les laboratoires pour l'ultrafiltration des liquides. Le liquide à ultrafiltrer entre par les ajutages supérieurs sous une pression suffisante et ressort par les robinets du bas de l'appareil.

Certaines applications industrielles très variées ont déjà été faites de ce type d'appareils et, en particulier, pour la filtration des huiles végétales pour lesquelles on utilise une surface de membranes pouvant aller jusqu'à 25 mètres carrés.

CHAPITRE III

LES SUSPENSIONS COLLOÏDALES

29. La dispersion des substances lyophobes. — Les systèmes dispersés colloïdaux dont nous nous sommes occupés précédemment sont produits soit par gonflement d'une substance colloïdale se comportant comme hydrophile vis-à-vis du milieu employé, soit par réaction chimique produisant une matière colloïdale hydrophile. Dans tous les cas, la solution obtenue est stable, au moins dans la majorité des cas, et lorsqu'elle ne l'est pas complètement, elle persiste longtemps sans donner de dépôt appréciable. Quelques-unes de ces solutions sont réversibles et d'autres ne le sont pas. Elles évoluent avec le temps, la chaleur, la pression, le travail mécanique, soit pour donner des solutions de plus en plus parfaites, soit en sens inverse pour finir par laisser précipiter la matière colloïdale généralement transformée, tantôt chimiquement par condensation moléculaire et union avec certains éléments du milieu de dispersion, tantôt par allotropie et quelquefois avec cristallisation de la matière précédemment dispersée et colloïdale.

Dans tous les cas, il existe entre les particules dispersées et le milieu des liens physiques et chimiques tels



que toutes les modifications apportées à ce dernier ont une influence plus ou moins rapide, souvent assez lente sur la constitution chimique des particules et sur leur état de gonflement. Les changements de charge électrique de ces particules proviennent des modifications chimiques produites et du degré d'ionisation qu'elles prennent.

Il existe une catégorie de dispersions très différentes en principe des solutions colloïdales auxquelles on a donné le nom de suspensions colloïdales. Les matières dispersées dans ce cas sont complètement insolubles dans le milieu de suspension, elles ne s'en gonflent pas et n'y évoluent pas. On ne peut les obtenir qu'en amenant la matière à disperser à un état de finesse de granulation telle qu'elle peut être invisible au microscope ordinaire même avec les plus forts grossissements et qu'elle n'apparaît qu'avec des dispositifs spéciaux dont nous parlerons plus loin ou par des réactions d'un caractère particulier d'une extrême sensibilité et montrant que leur stabilité est très faible.

Pour distinguer dans ces systèmes dispersés les particules contenues dans les solutions de celles contenues dans les suspensions, on a donné aux premières le nom de « micelles », dont J. Duclaux (1) a établi la constitution, et aux secondes, celui de « granules », qui ont été étudiés par J. Perrin (2).

30. — La différence de principe existant entre les micelles et les granules est considérable ; elle réside principalement dans le fait que les granules ne sont pas pénétrés dans leur masse par le milieu de suspension et

(1) J. Duclaux, *Journ. de Chim. Phys.*, 5, p. 40, 1907 ; 7, p. 405, 1909.
(2) J. Perrin, *Journ. de Chim. Phys.*, 3, p. 50, 1905.

que, s'il y a réaction chimique entre les deux matières, celle-ci n'est que superficielle. La réaction chimique superficielle peut n'être qu'une hydratation et formation d'une couche de composés dissociables électriquement et donnant une charge au granule et leur conférant de ce fait une certaine stabilité. Cette réaction peut être réduite à un gonflement superficiel par suite de la formation d'un composé intermédiaire qui réduit la tension superficielle entre granule et milieu, etc..

Cette différence, comme nous venons de le dire, n'est que de principe, car il est bien difficile, sinon impossible dans de nombreux cas, de faire la distinction entre les solutions et les suspensions colloïdales dont il sera question dans ce chapitre. La limite de séparation entre ces deux catégories de dispersion n'est pas nette et on peut même dire qu'elle n'existe pas et que la suspension proprement dite correspond à une limite théorique permettant de discuter des propriétés de ces liquides, comme on le fait en parlant des gaz parfaits. Il y a cependant des suspensions presque parfaites ; ce sont en particulier celles de gomme mastic ou celles de certains métaux comme l'or, dont nous parlerons tout à l'heure.

Il existe en effet des suspensions dont les granules ne sont pas complètement hydrophobes ou lyophobes, mais sont si peu lyophiles que le gonflement qu'ils prennent dans le milieu n'est pas apparent ; il peut ne se produire que sur une couche très superficielle qui s'imprègne du liquide extérieur ou de quelques-unes de ses parties constituantes, la cohésion du granule étant trop grande pour céder devant la faible affinité de sa substance pour le corps qui la mouille.

31. Suspensions obtenues par l'emploi d'un solvant. — Lorsque, par un moyen quelconque, on réalise la dispersion dans un liquide d'une matière solide ou liquide, mais insoluble dans le liquide avec lequel on la mélange, on obtient un milieu trouble qui a beaucoup des propriétés d'une dissolution, mais qui en diffère par certaines autres.

Quand on met un sel soluble, tel que le chlorure de sodium, dans l'eau, il y a dispersion du sel dans le milieu, mais cette dispersion est tellement complète, le chlorure de sodium est divisé en particules si petites que la liqueur obtenue a toutes les apparences de l'eau pure. On peut naturellement l'en distinguer aisément, par exemple en y ajoutant une goutte d'une solution de nitrate d'argent ; il y a formation d'un précipité blanc de chlorure d'argent.

Cette liqueur est une solution cristalloïdale, ou solution vraie, la matière dissoute est dispersée dans l'eau, au maximum de ce qui est possible, sans que la molécule elle-même du sel soit détruite ; bien plus, dans un grand nombre de cas, une partie de ces molécules se dissocient en ions qui donnent à la solution la propriété d'être conductrice de l'électricité.

Dans les suspensions colloïdales, la dispersion est poussée beaucoup moins loin et la masse dispersée n'atteint pas l'état moléculaire.

Prenons, par exemple, une solution de résine mastic ou de gomme-gutte dans l'alcool. Le liquide obtenu est une solution vraie, elle est entièrement transparente. Versons-en quelques gouttes dans l'eau, en agitant fortement, nous obtiendrons une suspension de résine dans de l'eau légèrement alcoolisée.

C'est un liquide d'apparence laiteuse plus ou moins coloré suivant la concentration.

La résine aurait pu être remplacée par un liquide tel qu'une huile, ou une essence soluble dans l'alcool et insoluble dans l'eau. En faisant une solution alcoolique de cette huile et de cette essence et en versant quelques gouttes de la solution dans l'eau, on obtient la même liqueur trouble que précédemment.

C'est une expérience qui est bien connue des buveurs d'absinthe ou d'anis. Elle possède une particularité intéressante et bien connue. Suivant la manière de préparer cette suspension, on obtient des résultats très différents. Si l'on verse brusquement l'eau dans la solution alcoolique, la suspension est beaucoup plus transparente ou moins laiteuse que si l'addition d'eau est faite goutte à goutte. L'addition brusque d'eau en grande quantité produit une dispersion beaucoup plus grande et les gouttes d'essence qui flottent dans l'eau sont, alors, bien plus fines.

On peut obtenir des suspensions analogues en employant d'autres milieux intermédiaires que l'alcool. La condition nécessaire, bien que parfois insuffisante, est que le milieu dissolvant intermédiaire dissolve le corps à disperser et soit insoluble dans le milieu de dispersion.

On obtient, par exemple, une solution de soufre dans l'eau, en mélangeant à celle-ci une solution acétonique de soufre.

Beaucoup de suspensions ainsi obtenues sont remarquables par une grande stabilité qui peut persister pendant plusieurs jours et parfois beaucoup plus longtemps. Il paraît possible dans ces cas que le liquide intermédiaire (alcool ou acétone, des expériences précédentes) ait plus d'affinité pour le corps dispersé que pour l'eau et que les granules en gardent une partie relativement grande en dissolution. On comprendrait

alors que leur stabilité relative provînt de l'affinité du milieu de dispersion pour le liquide dissous dans les granules et que ces derniers profitassent de cette cause qui réduit leur tension superficielle.

32. Suspensions par le mode chimique. — Il y a d'autres manières de préparer les suspensions que celles que nous venons de voir qui ne serait naturellement pas applicable aux corps comme les métaux ou leurs oxydes, car ces corps sont généralement insolubles dans tous les liquides.

Une méthode applicable à de nombreux cas, est celle de la réaction chimique en solution diluée qui produit le corps que l'on désire obtenir, par de très petits amas dispersés dans une grande masse d'eau.

Nous avons dit tout à l'heure qu'en versant quelques gouttes d'une solution de nitrate d'argent dans une solution de chlorure de sodium, le précipité blanc de chlorure d'argent tombait rapidement au fond du verre. Si, au lieu d'employer des solutions concentrées, on opère en liqueurs diluées, par exemple, 1 p. 1.000 de chlorure de sodium pour une solution, et 2,5 p. 1.000 de nitrate d'argent pour l'autre, en versant peu à peu l'une dans l'autre et en agitant, on obtient une suspension de chlorure d'argent.

De même en faisant réagir une solution de sulfate ferreux sur le ferrocyanure de potassium, on obtiendra une solution bleue, ou en employant une solution de sulfate de cuivre et une de ferrocyanure de potassium, une solution rouge. On pourrait aisément multiplier ces combinaisons.

C'est une méthode très générale. On peut préparer, par exemple, une solution de soufre par réaction de l'hydrogène sulfuré sur l'anhydride sulfureux, une

solution de sulfure de cuivre par mélange d'une solution de sulfate de cuivre à 1 p. 1.000 et d'une solution d'hydrogène sulfuré ; de même une solution de sulfure d'antimoine par addition d'hydrogène sulfuré à une solution d'émétique (tartrate double d'antimonyle et de potassium) à 4 p. 10.000.

On prépare aussi de la même manière des solutions aqueuses de métaux, par réduction de leurs sels dissous dans l'eau. W. Ostwald a indiqué un mode de préparation de l'or en partant de chlorure d'or en solution à 1 gramme par litre, par addition d'une petite quantité de solution de tanin (1 p. 1.000) à chaud. Ce liquide d'un beau rouge rubis est connu depuis plusieurs siècles et les alchimistes lui avaient donné le nom d'*or potable* ou d'*eau dorée ;* il avait déjà à cette époque son application en médecine.

On peut obtenir par des procédés analogues des solutions de tous les métaux qui ne décomposent pas l'eau en s'oxydant. Les quelques modes de préparation indiqués ci-dessus ne sont que quelques exemples choisis entre mille autres.

33. Réactions d'hydrolyse. — On peut également utiliser les réactions dites d'hydrolyse de certains sels dans l'eau.

Quand on dissout à froid du chlorure ferrique dans l'eau, on obtient une solution plus ou moins rouge, suivant la concentration, qui se transforme peu à peu en rouge foncé, surtout quand on la chauffe à l'ébullition pendant quelque temps. Il y a réaction de l'eau sur le sel ferrique et production d'acide chlorhydrique libre et d'oxyde ferrique hydraté. Si, par un moyen quelconque, on enlève l'acide chlorhydrique, il reste dans la liqueur une suspension d'oxyde de fer.

Le moyen employé le plus couramment pour enlever l'acide chlorhydrique est la dialyse de la solution au travers d'une membrane de parchemin ou de viscose. On obtient alors des liqueurs de même couleur que la solution chauffée de chlorure ferrique, mais ne contenant presque plus d'acide chlorhydrique libre.

Cette méthode, imaginée par Graham, est d'ailleurs applicable à tous les sels hydrolysables et à la préparation des oxydes de leurs métaux (aluminium, chrome, thorium, tungstène, manganèse, molybdène, titane, etc.).

La dialyse, qui s'opère habituellement avec des appareils qui sont bien connus, est d'ailleurs employée, non seulement pour les oxydes dont nous venons de parler, mais dans tous les cas de préparation chimique où, en outre du corps colloïdal dispersé, il y a formation de corps solubles dans l'eau et quand il y a intérêt à avoir des préparations pures.

Beaucoup de ces solutions sont, en effet, utilisées en médecine, sous forme d'injections hypodermiques ou intraveineuses, et la pureté des produits est un élément essentiel. Les préparations chimiques sont rapides et simples à faire, mais elles doivent être suivies, pour cette application, d'un traitement de purification qui est long et délicat ; aussi leur préfère-t-on fréquemment la préparation par voie électrique.

34. Méthodes électriques. — Les premières préparations de métaux par la voie électrique sont dues à Bredig et remontent à la publication de son mémoire sur cette question, en 1898 (1).

Son expérience, aujourd'hui classique, consistait à produire un arc électrique entre deux électrodes métal-

(1) Bredig, *Zeit. Argew. Chem.*, p. 951, 1898.

liques, d'or, par exemple, au sein de l'eau pure ou, préférablement, additionnée d'une petite quantité de soude caustique (par exemple : 0,0002 N ou 8 milligrammes par litre). L'eau prend après un certain temps une couleur violacée qui est la suspension d'or. La même chose peut se faire avec l'argent. La dispersion est alors plus rapide qu'avec l'or, mais elle est encore assez longue, surtout au début. On remarque, en effet, que la dispersion de l'argent croît très vite à partir du moment où la solution devient assez conductrice par suite de la formation de composés solubles.

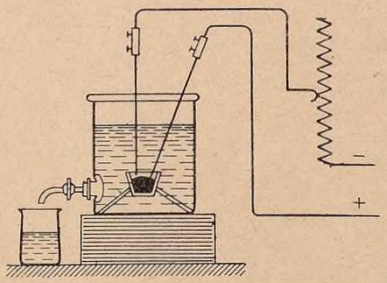


Fig. 20. — Préparation du mercure.

Avec le mercure, la préparation est beaucoup plus rapide. On peut opérer alors en faisant l'arc entre la surface du mercure placé dans un petit godet de porcelaine et relié à un pôle de la source d'électricité et une électrode de fer reliée à l'autre pôle ; le tout est placé dans l'eau (fig. 20). Aussitôt que l'arc commence à se produire, on voit des nuages noirs se répandre dans l'eau ; ils sont formés par du mercure dispersé en fins granules.

La méthode de l'arc électrique s'applique naturellement d'une manière plus pratique, mais suivant le même principe, à toute une série de métaux inoxydables, comme le platine, le palladium, le rhodium, l'iridium et à quelques métaux peu oxydables comme le cuivre.

L'électricité peut être encore utilisée à la prépara-

tion de différentes suspensions ou dissolutions colloïdales par électrolyse de solutions. On peut préparer ainsi des métaux colloïdaux par électrolyse de solutions diluées de sels métalliques ou des solutions d'oxydes de métaux par oxydation des électrodes. Les solutions de sélénium, d'oxydes de fer, d'étain, de zinc, etc., sont fréquemment préparées de cette manière en employant des électrodes des métaux à oxyder et en les plongeant dans l'eau rendue légèrement conductrice par une légère addition de soude.

35. Dimensions des granules. — Nous venons de passer rapidement en revue les méthodes générales employées couramment pour la préparation des colloïdes en suspension. Il nous reste à parler des propriétés de ces liquides.

L'examen au microscope des suspensions les plus grosses, telles que celles que l'on peut obtenir par les solutions alcooliques de résines, montrent que l'aspect homogène de ces liquides n'est qu'une apparence et qu'ils sont formés de granules très petits et dispersés dans le liquide servant de milieu de dispersion. Les granules de matière solide les plus petits que le microscope permette de voir, même avec les plus forts grossissements convenables, ne peuvent descendre au-dessous d'une limite inférieure qui est fixée par la longueur d'onde de la lumière employée pour l'éclairage. Quand les dimensions des granules sont du même ordre de grandeur que la lumière, disons par exemple 4×10^{-5} centimètres ou 4 dix-millièmes de millimètre, leur forme n'est plus visible et ils n'apparaissent que comme une tache sans contour. Au-dessous de cette dimension, ils cessent complètement d'être visibles.

Or, dans le monde des suspensions colloïdales

qu'Ostwald (1) appelle celui des « dimensions négligées », les granules de quelques dix-millièmes de millimètre sont de forts gros granules. Le millième de millimètre se nommant un *micron*, il faut employer, pour exprimer les dimensions des granules colloïdaux, une unité de longueur mille fois plus petite que le micron ; on l'appelle le millimicron (mμ).

Les granules colloïdaux sont de dimensions inférieures à 100 millimicrons et peuvent descendre jusqu'aux grandeurs moléculaires. La limite de visibilité au microscope étant de 400 mμ, les granules colloïdaux y sont invisibles ; il est donc nécessaire pour s'assurer de la réalité de leur existence d'employer un dispositif spécial qui est l'*ultramicroscope.*

Par quels moyens l'ultramicroscope peut-il permettre de déceler et de montrer l'existence de corpuscules trop petits pour être visibles ? Tout le monde a remarqué fréquemment, en se promenant la nuit à la campagne, combien la moindre lumière se montrait brillante à des distances très grandes, auxquelles, non seulement la partie éclairante, mais toute la lampe et la fenêtre même derrière laquelle elle est placée, n'auraient pu se voir au grand jour si brillant fût-il. Cette lumière se voit alors à la façon d'une étoile dont les dimensions sont inappréciables à la distance où elle est. C'est un centre de rayonnement lumineux qui n'a pas de forme, ni de contour, mais dont l'existence est uniquement affirmée par son éclat.

Il suffit donc pour rendre visible un objet trop petit pour être observé par les moyens usuels, de l'éclairer très fortement et de le regarder sur un fond noir. C'est

(1) Wo. Ostwald. *Die Welt der Vernachlässigten Dimensionen. Steinkopf.* Dresde, 1927.

cette remarque qui a été utilisée par Siedentopf et Zsygmondy pour réaliser l'ultramicroscope. Cet appareil consiste donc uniquement en un système spécial d'éclairage de la préparation qu'on regarde au microscope. Bien des dispositifs sont maintenant employés pour obtenir le résultat. La figure 21 montre celui adopté par la Maison Nachet. Il est formé de deux blocs M et N de verre accolés ensemble, le tout formant une surface extérieure sphérique coupée par deux surfaces planes parallèles. A la partie supérieure se place la lamelle L sur laquelle est l'objet à regarder recouvert par une seconde lamelle mince C. A la partie inférieure des écrans opaques sont placés qui laissent entre eux une couronne circulaire libre pour le passage d'un faisceau lumineux. Les rayons qui entrent en A et en B sont d'abord réfléchis par la surface sphérique intérieure du bloc M, renvoyés sur la surface sphérique extérieure et concentrés en un foyer O placé à la face inférieure du couvre-objet C, c'est-à-dire sur le point examiné au microscope de la préparation. A la sortie, les rayons D et E laissent entre eux un cône obscur dans lequel on peut placer l'objectif du microscope sans qu'aucune lumière directe y pénètre. Les particules de la préparation sont alors vivement

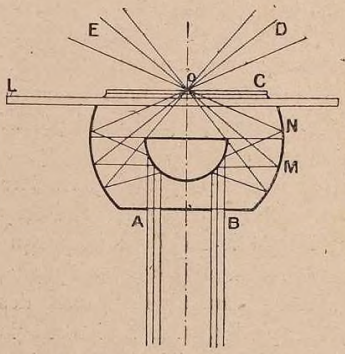


Fig. 21. — Ultramicroscope de Nachet.

éclairées de tous côtés et apparaissent sur un fond sombre.

36. Mouvements browniens. — Lorsqu'on examine sous cet éclairage une suspension colloïdale, on observe que le liquide qui semblait vide de particules avec l'éclairage ordinaire du microscope, contient en fait un nombre considérable de granules qui semblent être sphériques et qui émettent une lumière blanche ou légèrement colorée.

Ces particules sont animées de mouvements browniens rapides. On sait que les mouvements browniens, qu'on peut observer également sur des particules beaucoup plus grosses et visibles au microscope ordinaire avec un grossissement de seulement 500 diamètres, sont dus aux chocs des molécules du liquide sur la surface extérieure des particules solides. Ces chocs n'ont aucune direction privilégiée, ils se produisent suivant les hasards des rencontres en un point ou un autre. Représentons-nous ce que serait une bille de billard qui recevrait les chocs de nombreuses billes plus petites, la frappant de toutes parts. Tous les petits chocs ne sont pas simultanés, les uns frappent dans une direction passant par le centre, d'autres s'en approchent presque tangentiellement ; de plus, la quantité des billes qui choquent la grosse ne sont pas en même nombre de chaque côté. De tous ces effets, il résulte que la bille est poussée tantôt dans un sens, tantôt dans un autre (1).

Les deux termes qui interviennent dans ces actions sont, d'une part, la surface du granule et, d'autre part,

(1) Grâce à l'extrême obligeance de M. G. Rebière, qui a bien voulu nous le confier, nous avons pu montrer en projection un film cinématographique des mouvements browniens, pris par ses soins.

sa masse, ou son volume qui lui est proportionnel. Or, cette masse croît beaucoup plus vite que la surface quand le diamètre augmente. Supposons une petite masse sphérique d'or de 1 centimètre de diamètre ; elle pèsera à peu près 15 grammes et sa surface sera de 3 cm^2 14. La même masse divisée en petites sphères de un centième de millimètre, ou 10 microns, en produira un milliard ayant une surface totale dix mille fois plus grande que la première. Cependant, nous ne sommes encore là que dans des dimensions visibles au microscope. Si nous poussons la division jusqu'à donner des particules ultramicroscopiques d'or, comme celles des solutions rouges dont nous venons de parler, ayant des diamètres d'environ 10 millimicrons ou de 10 millionièmes de millimètre, on voit que la division produira un milliard de milliard de granules (10^{18}) ayant une surface totale de plus de 300 mètres carrés, c'est-à-dire un million de fois plus grande que la surface de la sphère d'origine.

Des granules d'or qui auraient un diamètre de 10 mμ, quoique très fins, ne sont pas les plus petits que l'on puisse voir à l'ultramicroscope. Leur poids serait, d'après ce que nous venons de dire, 10^{-17} gramme. Comme nous savons que le poids d'un atome d'or est $3 . 10^{-22}$ grammes, il en résulte que ces petits granules contiennent encore environ 33.000 atomes d'or.

37. — Les nombres que nous venons de donner sont aussi difficilement tangibles dans leur petitesse que le sont dans l'énormité les grandeurs astronomiques.

Ce que j'ai voulu faire ressortir en les donnant, c'est un des caractères les plus frappants de ces suspensions d'avoir une surface de contact, entre le liquide et le solide qui y est dispersé, d'une étendue considérable

par rapport au poids de matière totale contenue dans le liquide ; et signaler que si petits que soient les granules d'une suspension, chacun d'eux contient encore un nombre considérable d'atomes ou de molécules du composé chimique dont il est formé.

Les granules d'une suspension sont donc des amas sur la forme desquels nous n'avons pas de données précises quand la matière dispersée est solide et qui sont sphériques quand cette matière est liquide, comme dans la dispersion d'une huile ou d'une essence dans l'eau.

Dans tous les cas où il s'agit d'une véritable suspension, il n'y a pas pénétration du granule par le milieu dans lequel il se trouve. C'est peut-être le caractère le plus formel qui différencie les suspensions colloïdales des solutions colloïdales dont nous nous sommes occupés dans la précédente conférence.

Quoiqu'il n'y ait pas pénétration du granule par le milieu extérieur, il n'est pas moins nécessaire de trouver un lien entre ces deux matières, lien suffisant à expliquer la stabilité souvent très grande des suspensions. On le trouve dans les actions chimiques qui se passent à la surface de contact des granules et du milieu. Ces effets de surface toujours faibles quand le corps solide considéré est en masses assez grosses, peuvent prendre une importance très grande lorsque les actions s'exercent sur des granules de dimensions faibles et dont la surface par rapport au poids de matière est considérable.

38. Adsorption. — Les actions chimiques de surface observées dans les liquides complexes dont nous nous occupons sont classées sous le nom de phénomènes d'*adsorption.*

Si l'on considère, par exemple, une goutte d'huile

en suspension dans l'eau, il faut envisager qu'il existe à la surface de séparation de ces deux liquides non miscibles, une tension superficielle qui soumet la gouttelette à une pression intérieure d'autant plus grande que le diamètre de cette gouttelette est plus petit. La théorie indique que cette tension est inversement proportionnelle au rayon de courbure de la surface de contact. Les gouttes les plus petites supportent donc des pressions beaucoup plus grandes que les grosses, en même temps qu'elles donnent à la matière qui les forme une superficie plus élevée.

Ces deux termes ont un rôle prédominant dans les phénomènes d'adsorption. Des expériences anciennes remontant à Baudrimont et les nombreux travaux faits depuis sur cette importante question ont appris que les corpuscules en suspension dans une solution sont susceptibles de se recouvrir d'une couche monomoléculaire du corps dissous dans le milieu, si la concentration de la solution à la surface de séparation a pour effet de réduire la tension de cette surface.

Cette règle établie théoriquement par William Gibbs a fait l'objet de nombreuses vérifications expérimentales qui ont montré que, si la concordance avec la théorie était difficile à justifier dans tous les cas, du moins le fait d'une condensation de matière, empruntée aux éléments dissous, à la surface du granule était général.

Lorsque les éléments dissous sont à l'état de sels, les ions provenant de leur dissociation électrolytique ne sont pas absorbés également dans tous les cas. Prenons l'exemple d'une suspension de gomme-mastic dans l'eau pure ; ajoutons ensuite une quantité faible d'acide chlorhydrique (HCl). Cet acide est dissocié dans l'eau en ions H^+ et en ions Cl^- ; l'eau elle-même étant partiellement dissociée en ions H^+ et en ions OH^-, les

ions H^+ plus concentrés en se fixant à la surface des granules apportent à ceux-ci une charge positive.

Si la même expérience avait été faite avec addition de soude au lieu d'acide chlorhydrique, les granules auraient fixé des ions OH^- et pris, de ce fait, une charge négative.

Lorsqu'au lieu d'un acide ou d'un alcalin, l'eau contient un sel neutre dissociable, il y a également formation d'ions et ceux-ci viennent en nombre plus ou moins grand suivant leur nature se fixer sur le granule comme le faisaient tout à l'heure les ions H^+ ou OH^-.

39. Electrophorèse. — Du fait de l'adsorption privilégiée à la surface des granules d'une suspension de certains ions de la solution, il résulte donc que les particules sont chargées électriquement. Si pure que soit l'eau employée, on peut dire qu'elle n'est jamais totalement dépourvue de sels dissous ; le verre du flacon qui la contient suffit à lui en céder en quantité suffisante pour que les granules d'une suspension aient toujours, en dehors de soins tout à fait spéciaux, une charge électrique positive ou négative.

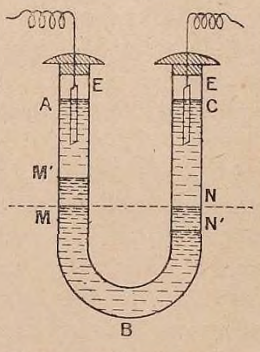


Fig. 22. — Electrophorèse.

On peut vérifier très simplement la réalité de cette charge des granules en opérant de la manière suivante (fig. 22) : un tube en U, ABC, est à moitié rempli avec une suspension colloïdale de mercure, par exemple ; au-dessus des niveaux M et N de cette solution, on verse soigneusement de l'eau

jusqu'à remplir presque complètement les deux branches A et C et, dans cette eau, on fait plonger les deux électrodes E, qui sont reliées à une source électrique continue. Le courant qui traverse le tube est très faible, car la solution et les couches d'eau superposées sont fort peu conductrices. Néanmoins, après un certain temps, on voit que le niveau de la suspension s'est élevé dans une branche de M en M′ et s'est abaissé dans l'autre de N en N′. C'est le phénomène connu sous le nom d'*électrophorèse*.

Si, au lieu d'opérer ainsi, on place la suspension dans le champ d'un microscope, on observe, au moment de l'établissement du courant, que chaque granule, en dehors de son agitation brownienne, subit un mouvement de migration vers l'électrode qui a une polarité de signe inverse à celui de sa charge électrique. Si le granule est négatif, il se dirige vers l'anode et, dans ce cas, l'électrophorèse prend le nom d'*anaphorèse* ; si, au contraire, le granule est positif, il migre vers la cathode et l'on a la *cataphorèse*.

40. — L'électrophorèse se différencie de l'électrolyse ordinaire par le fait que les ions entraînés par le champ électrique, quand ils sont fixés sur les granules, entraînent avec eux ces granules et qu'on peut ainsi les suivre au microscope, ce qui ne pourrait naturellement se faire avec les ions seuls. Mais, à chaque granule déposé sur l'anode correspond une charge négative détruite et cette destruction entraîne celle d'une charge positive égale. Il y a donc forcément, en sens inverse des ions colloïdaux, migration d'ions ordinaires qui apportent à la cathode des charges égales à celles libérées à l'anode.

Considérons la représentation schématique de ce fait (fig. 23). Dans une cuve quelconque emplie d'eau, plon-

gent deux électrodes servant à l'arrivée et au départ du courant électrique. Dans l'eau, nous avons figuré un des granules de la suspension G, et nous avons admis que l'eau était additionnée d'une très faible quantité d'un alcalin (par exemple, la soude, NaOH). Comme la solution est très diluée, toute la soude est dissociée et l'on a dans l'eau des ions Na^+ et des ions OH^- en nombres égaux.

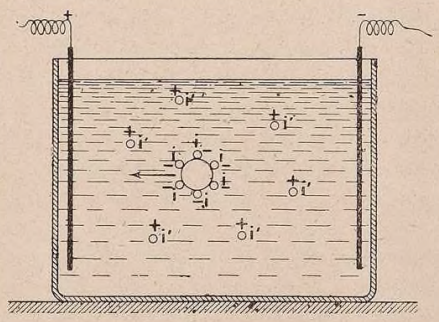


Fig. 23. — Schéma de la migration des ions.

Si le granule est tel que les ions OH^- aient la propriété de se fixer à sa surface, il se trouvera alors chargé négativement et sera attiré par l'électrode positive ou anode. Si, comme il est représenté au hasard, le granule porte six ions négatifs, il existe dans la solution six autres ions positifs dont la destinée est liée à celle des premiers. Lorsque dans un temps déterminé, tel que une seconde, n granules analogues à G viennent au contact de l'anode, la cathode recevra six n ions positifs de sodium.

Il n'y a donc là qu'un phénomène d'électrolyse de la soude, simplement accompagné de l'entraînement des granules par les ions qui les ont enveloppés.

La présence de charges électriques sur les granules d'une suspension est considérée comme la cause la plus tangible de sa stabilité. Tous les granules, en effet, portant des charges de même signe, se repoussent mutuellement et ils tendent à occuper le plus grand volume qui est mis à leur disposition, c'est-à-dire le volume entier de la suspension.

41. Floculation et coagulation. — Puisque la stabilité d'une suspension est due à la charge électrique des granules, il est évident que tous les moyens dont on dispose pour supprimer ou réduire dans une grande proportion leur charge, aura pour effet de détruire la suspension, c'est-à-dire de la faire *floculer* ou *coaguler*.

Parmi les moyens à notre portée pour enlever aux granules leur charge électrique, nous venons de voir celui de l'électrolyse. Il en est un autre qui consiste à employer pour annuler la charge la méthode même dont on avait usé pour la donner. Dans le cas que nous venons de discuter, la stabilité a été acquise par la présence des ions OH^- dans le liquide. Ces ions OH^- étaient fournis par addition d'un peu de soude. Si nous ajoutons à cette liqueur une très faible quantité d'acide chlorhydrique (HCl), nous annulerons l'effet des ions OH^- par les ions H^+ provenant de l'addition de l'acide et la charge des granules pourra être réduite à zéro. C'est, en effet, ce que montre l'expérience.

D'une façon générale, tous les électrolytes ajoutés à une suspension colloïdale, électrolytes qui sont nécessaires en très faibles quantités pour donner la stabilité, produisent la coagulation dès que la concentration, quoique très faible encore, dépasse une certaine valeur.

Les deux sortes d'ions produits par la dissociation des sels dans l'eau ont chacune une action propre sur

la charge des granules de la suspension et l'effet produit est la résultante des deux actions. Dans le cas général, cependant, l'une des deux sortes d'ions a une influence prépondérante sur la floculation, c'est naturellement celle dont la charge est de signe contraire à la charge des granules. C'est ce que nous venons de voir pour les suspensions de soufre et d'oxyde de fer qui, mises en présence d'ions Na^+ et d'ions OH^- provenant de la dissociation de la soude NaOH, fixent les ions OH^- plus actifs que les ions Na^+.

En ajoutant à la suspension de soufre du chlorure de sodium, le même résultat serait obtenu, à la condition d'en mettre une proportion suffisante, car à faible dose, ce sel est un stabilisateur, sans doute par suite de la formation d'un complexe sodé plus soluble que l'acide polythionique.

Enfin, on sait que les ions sont d'autant plus actifs que leur valence est plus élevée. Le baryum, métal bivalent, est plus actif que le sodium monovalent, mais moins que l'aluminium trivalent. De même que l'ion sulfurique qui est bivalent est plus actif que l'ion chlore monovalent et moins que l'ion phosphorique trivalent, etc..

42. Les émulsions. — Avant de terminer cette troisième partie, il nous reste quelques mots à dire sur les émulsions. Nous avons vu précédemment qu'on pouvait disperser de l'huile dans l'eau ; la suspension ainsi obtenue est ce qu'on nomme une émulsion.

Les émulsions simples, c'est-à-dire celles qui sont formées uniquement de la pulvérisation d'un liquide dans un autre, n'ont qu'une stabilité très faible, comme toutes les suspensions. Leur floculation se présente sous une forme particulière, puisque les deux corps étant

liquides, il y a, au contact des gouttes entre elles, *coalescence*, c'est-à-dire réunion de ces gouttes pour n'en former qu'une seule plus grosse. Le résultat final est la séparation du liquide en deux couches distinctes.

Pour stabiliser une émulsion, il est nécessaire d'adjoindre au système dispersé une troisième substance faisant partie des colloïdes *hydrophiles*. La gomme arabique fait partie de cette catégorie de colloïdes, ainsi que les albuminoïdes et une quantité d'autres substances.

Si dans l'émulsion huile dans l'eau, nous remplaçons l'eau par une solution de gomme arabique, nous pouvons par agitation produire une émulsion qui persistera beaucoup plus longtemps que la précédente. C'est ainsi qu'on prépare, en pharmacie, les *loochs*.

Le colloïde hydrophile stabilisateur peut se produire aux dépens de la substance à stabiliser. Par exemple, dans le cas d'une huile végétale, elle peut se mettre spontanément en émulsion, si l'eau employée contient une petite quantité de soude ou d'alcalin quelconque. Il se forme alors un savon alcalin qui entoure chaque gouttelette d'huile et dont la dissociation donne à celle-ci la charge électrique qui lui est nécessaire.

Dans les émulsions naturelles, telles que le lait, la matière grasse est maintenue en suspension par une matière albuminoïde appelée *caséine*. Il en est de même des latex végétaux, comme celui de caoutchouc, dont la stabilité est due à l'existence de matières protéiques dans le sérum.

Le pouvoir stabilisateur des colloïdes hydrophiles s'étend d'ailleurs aux suspensions en général, et non pas seulement aux émulsions, et dans quelques-unes des suspensions que nous avons vues précédemment, celle de mercure, par exemple, de la gomme arabique avait dû être ajoutée pour que cette préparation faite

depuis plusieurs mois n'ait pas été complètement détruite.

43. — Nous voici arrivés aux termes des généralités sur les colloïdes que nous devions exposer.

Nous avons vu que la matière colloïdale était susceptible de donner deux genres de dispersion dans les liquides, les solutions et les suspensions. Pour chacune d'elles, nous avons passé en revue leurs propriétés principales et nous avons vu que leurs caractères sont distincts, d'une manière analogue à la distinction qu'on doit apporter entre les gels et les gelées. Il a été nécessaire de passer très rapidement sur des questions qui cependant eussent mérité quelques développements, s'il avait été possible de le faire sans nuire à d'autres.

Plusieurs entre elles se trouveront développées au sujet des matières industrielles qui seront passées en revue dans les chapitres suivants.

CHAPITRE IV

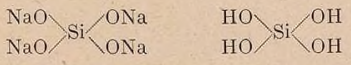
SILICE ET SILICATES. HUILES. GRAISSES ET SAVONS. CELLULOSE

44. Polymérisation de la silice. — Le silicium est un élément tétravalent, comme le carbone, et il engendre toute une série nombreuse de composés complexes. C'est, de plus, un corps extrêmement répandu dans la nature. Le sable, les roches, la terre même, en contiennent une très forte proportion et c'est de l'évolution séculaire et millénaire de la silice et des silicates naturels que sont nés les plus beaux aspects de rochers que l'on rencontre aux bords de l'Océan, dans l'intérieur des terres et dans les montagnes. En dehors de cette grande transformation qu'ont subie les roches depuis l'époque lointaine où la température, la pression atmosphérique et l'état hygrométrique de notre atmosphère étaient favorables à la persistance des silicates et de la silice à l'état de gelées et de gels hydratés, ces composés jouent encore actuellement un rôle primordial en agriculture, car les gels que nous avons vus être si avides d'eau, forment à la surface du sol un réservoir d'humidité qui ne perd que peu par évaporation et dans lequel les racines des plantes puisent avec l'eau les matières solubles nécessaires à leur croissance et à leur vie.

On peut probablement dire que le silicium, avec le

calcium, sont les éléments minéraux qui fournissent la plus grande variété de corps colloïdaux. La silice, dans sa forme la plus simple, chimiquement parlant, est le quartz cristallisé qui correspond à la formule théorique SiO^2. Par fusion, ce corps donne une masse amorphe, vitreuse, considérée comme une silice condensée $(SiO^2)^n$. Nous avons vu précédemment que sa formule véritable est $(SiO^2)^n 2H^2O$, la présence de deux molécules d'eau, ou de tout autre corps substituable, étant nécessaire pour obtenir une molécule saturée.

Lorsqu'on met la silice fondue en présence de soude anhydre Na^2O, il y a formation d'un silicate de sodium, analogue à l'hydrate dont nous parlions et de formule $(SiO^2)^n 2Na^2O$. Plus la quantité de soude est grande relativement à la quantité de silice, plus le coefficient n diminue, et on a une suite ininterrompue de polysilicates de sodium dont le terme final est SiO^4Na^4, le silicate normal correspondant à l'hydrate silicique normal SiO^4H^4 :



Ces composés qui ne sont pas capables de se condenser sans perte de soude ou d'eau, seraient susceptibles de se dissoudre moléculairement, si l'on trouvait le milieu convenable. Ils donneraient alors des solutions vraies.

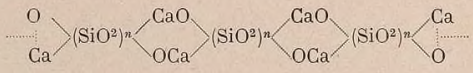
Il n'en est pas de même des silicates alcalino-terreux dans lesquels le métal bivalent offre à la molécule le moyen de se condenser pour fournir des composés à longues chaînes caractéristiques de la matière colloïdale. Par exemple, si dans le polysilicate de sodium :

$$(SiO^2)^n.2Na^2O$$

nous remplaçons la soude par la chaux, nous obtenons un polysilicate de calcium :

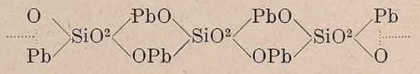
$$(SiO^2)^n \,.\, 2CaO$$

capable de fournir des polymères :



de longueur quelconque.

Il y a donc de ce fait une différence considérable entre les silicates alcalins et les silicates alcalino-terreux et même avec tous les silicates de métaux polyvalents, ces derniers seuls pouvant fournir des produits de condensation, même à l'état de silicates normaux, comme, par exemple, le silicate de plomb :



ou :

$$[SiO^2 \,.\, 2PbO]^n$$

45. Les verres. — Les verres sont des corps essentiellement colloïdaux comme le montrent leurs propriétés les plus apparentes. Ils sont amorphes, et ils présentent une fusion visqueuse, c'est-à-dire qu'ils n'ont pas de point de fusion défini, mais une période de plasticité qui s'étend sur une longue échelle de température pour tendre, à la limite, vers un corps à peu près liquide quoique toujours visqueux. Ces propriétés sont celles que l'on retrouve dans les gelées. La gélatine gonflée d'eau, le caoutchouc gonflé de benzène, la nitrocellulose gonflée d'alcool et d'éther, sont des exemples bien connus qui offrent tous les mêmes caractéristiques générales

que le verre à des températures élevées. Pour tous ces corps, la période de plasticité est aussi celle qui est utilisée pour les travailler ou leur donner la forme la plus convenable à un usinage ultérieur ou au moulage.

Or, nous savons qu'une gelée est formée d'un corps colloïdal dans lequel on a dissous une substance cristalloïde. Un verre qui est formé de silice, d'oxydes alcalins et d'oxydes de métaux polyvalents, doit donc être considéré, dans son état solide ou de gelée, comme formé de silicates de métaux polyvalents qui sont colloïdaux, gonflés de silicates normaux alcalins qui sont cristalloïdaux.

Par exemple, un bon verre blanc normal peut être obtenu par fusion du mélange :

SiO^2	73	p. 100
Na^2O	18,8	—
CaO	8,7	—

si nous admettons que toute la soude est à l'état de silicate de sodium SiO^4Na^4 et que la silice restante forme un complexe avec la chaux, nous trouvons que le verre en question est formé d'un polysilicate de calcium de formule :

$$(SiO^2)^{14}2CaO$$

représentant 75 p. 100 du poids total, et de 25 p. 100 de silicate normal de sodium :

$$SiO^4Na^4$$

dissous dans le polysilicate. Il n'est pas démontré que le silicate dissous soit celui de cette formule, mais c'est un composé de formule assez simple, peut-être le disilicate de sodium qui est cristallisable.

Naturellement, dans un tel verre, on peut remplacer

le silicate de sodium qui sert au gonflement par un autre silicate alcalin de potassium ou de lithium et on obtient toujours un verre analogue ayant seulement avec le premier des différences provenant des propriétés nouvelles introduites par le composé de remplacement du silicate de sodium.

De la même manière, on pourra substituer au polysilicate de calcium un autre polysilicate, tel que celui de plomb et on obtiendra un cristal.

Dans cette interprétation, il est très remarquable qu'on revient en l'expliquant à la formule générale donnée par Benrath en 1875, pour tous les verres simples :

Verre à vitre	$5Na^2O.7CaO.36SiO^2$.
Verre de Bohême	$5K^2O.\ 7CaO.36SiO^2$.
Cristal	$5K^2O.\ 7PbO.36SiO^2$.

Formules qui correspondent à celle d'une gelée formée d'un polysilicate ayant approximativement pour constitution :

$$(SiO^2)^{102}MO$$

et tenant en dissolution le silicate alcalin (environ 1,4 molécules par molécule de polysilicate).

46. — Cette structure du verre permet de prévoir les propriétés qu'on peut attendre de sa seule constitution, mais il n'est pas possible de nous étendre longtemps sur ce sujet étant donnée la quantité de choses que nous devons passer en revue. Je voudrais seulement insister sur la transformation qui se produit par la chaleur au moment de la fusion des verres. Le phénomène est exactement le même que celui de la fusion d'une gelée.

La fusion d'une gelée s'opère dans tous les cas par dépolymérisation du colloïde et solvatisation des nouvelles molécules moins polymérisées. Si nous considérons la molécule colloïdale solvatisée à froid, elle est de la forme :

$$[(SiO^2)^n.2CaO)]^m.SiO^2.2Na^2O$$

au fur et à mesure que la dépolymérisation réduit l'exposant m, la solvatisation emploie une plus grande quantité de silicate de sodium et au moment où les molécules de polysilicate de calcium sont devenues assez petites et assez mobiles, elles se dispersent dans le silicate de sodium. On est passé d'une gelée à une solution colloïdale dont le silicate de sodium est le solvant dans lequel les silicates de calcium sont dispersés (1). La matière dissoute dans la gelée est alors devenue le milieu de dispersion.

Cette transformation chimique qui s'opère au moment de la fusion apparaît très nettement en diverses circonstances. C'est elle qui rend nécessaire de faire subir aux pièces moulées ou soufflées et qui ont refroidi trop vite, un recuit assez prolongé à une température suffisante pour que le verre n'ait pas une viscosité trop grande et permette les échanges moléculaires que le durcissement entraîne.

Une preuve très intéressante des transformations chimiques qui s'opèrent pendant le recuit est fournie par certains verres rouges au sélénium, au cuivre ou à l'or. Prenons un verre au sélénium qui a été mis sous la forme de baguettes lors de sa fusion. Il a une teinte verdâtre légère, mais est complètement transparent. Il suffit de le chauffer quelques instants dans la flamme

(1) P. Bary, *Rev. Gén. des Colloïdes*, III, p. 1 et 33, 1925.

d'un bec de gaz pour faire apparaître la belle teinte rouge qui provient de la libération du sélénium amorphe de la combinaison dans laquelle il était engagé. Le verre prend alors la coloration des solutions colloïdales de sélénium, comme le verre à l'or donne le rouge des solutions d'or.

Dans le cas du cuivre et de l'or, ces métaux sont à l'état de silicates dans le verre fondu et ce n'est également que pendant la recuisson que les métaux apparaissent. A froid, la réaction est beaucoup plus lente, mais elle se produit néanmoins quelquefois. Il existe des échantillons provenant de verres à l'or, faits depuis plusieurs années, dans lesquels se sont développées peu à peu les colorations rouges produites par l'or finement dispersé et aussi des traces jaunes d'or métallique provenant de l'agglomération de particules d'or.

On peut citer aussi certains verres opales qui, lorsque l'on les fait tomber en gouttes dans de l'eau, et qu'elles sont ainsi refroidies brusquement à l'extérieur et plus lentement en leur milieu, montrent une opalescence très faible ou nulle à la surface des gouttes mais qui augmente au fur et à mesure qu'on se rapproche du centre. Quand les mêmes gouttes sont, au contraire, soumises à un refroidissement lent, elles sont entièrement opaques.

Dans ces verres colorés, il y a lieu de remarquer que la partie colloïdale n'est pas, comme on le dit trop souvent, la dispersion des fines particules métalliques ou métalloïdiques dans le verre, mais, au contraire, le verre lui-même qui agit comme un milieu de dispersion de la même manière que l'eau dans les suspensions dont nous avons parlé précédemment. Le verre est, en effet, un colloïde lyophile et il est, par suite, capable de se gonfler dans l'eau surtout lorsqu'on opère sous pres-

sion à une température d'environ 180° C. C'est ce qu'ont montré les expériences déjà anciennes de Barus.

47. Les métaux et leurs alliages. — Les métaux et leurs alliages, quand leur constitution est telle qu'ils sont laminables et ductiles, qu'ils peuvent être forgés, emboutis et estampés, sont tout à fait comparables à un verre, en ce sens que dans leur période de plasticité, ils sont formés d'une masse colloïdale, plus ou moins gonflée, d'un composé de polymérisation plus faible et peuvent tenir en suspension des corps dispersés, soit à l'état de granules, soit à l'état de cristaux.

C'est là un sujet d'une grande importance industrielle sur lequel il serait fort intéressant de pouvoir consacrer un certain temps. Mais c'est une matière beaucoup trop vaste pour que nous puissions nous y arrêter. J'ai seulement voulu signaler cette analogie de constitution avec les verres et faire remarquer le grand avantage qu'on pourrait tirer de l'étude des métaux et des alliages en les envisageant comme des gelées.

48. Les argiles. — Parmi les composés naturels dérivés de la silice, le premier par le nombre des applications qui en sont faites, est l'argile qui est un silicate d'aluminium.

Les terres argileuses, ou glaises, contiennent en outre des silicates d'aluminium, des matières solides, d'une constitution physico-chimique très différente, qui se différencient des premières en ce qu'elles ne se gonflent pas dans l'eau et ne sont pas susceptibles de donner des suspensions stables.

---

(1) C. Barus, *Amer. Journ. Science* (3) 41, p. 110. 1891 ; (4) 6, p. 270, 1898 ; 7, p. 1, 1899.

C'est à l'hétérogénéité des argiles que sont dues toutes ses applications à la fabrication des briques, des faïences, des porcelaines et, d'une façon générale, tous les usages de la céramique.

L'argile peut se délayer dans l'eau surtout à la faveur d'une petite addition de soude, qui facilite son gonflement. Les matières non gonflables sont entraînées dans la suspension, qu'elles alourdissent, par le gonflement des silicates hydratés dont chaque grain s'enveloppe. La suspension ainsi obtenue est coagulée par les électrolytes. C'est à un phénomène de ce genre que l'on doit les amas de sable qui se forment à l'embouchure des fleuves par suite de l'addition de sel marin que produisent le reflux et la marée. Il y a alors formation de deltas provenant de la précipitation des matières minérales en suspension dans l'eau douce.

La terre employée pour la fabrication des briques, à laquelle on n'ajoute que la quantité d'eau nécessaire pour la rendre plastique, est donc formée d'une matière visqueuse due au gonflement des silicates d'alumine hydratés tenant en suspension des grains de substances plus ou moins anhydres, mais en tout cas, non gonflables. A la cuisson, la gelée de matière visqueuse se transforme en gel par perte d'eau et les grains solides restent emprisonnés d'une manière définitive. La structure d'une terre cuite est donc très différente de celle d'un verre, puisque nous avons vu que ce dernier est un système homogène, une gelée, et que la terre cuite est une substance qui, en dehors de la porosité produite par le départ de l'eau, est formée de grains distincts collés ensemble par un ciment de silicates d'aluminium.

49. Porcelaine. — Certaines argiles très pures et ne contenant, en particulier, pas de fer donnent à la cuis-

son des produits blancs, ce sont les kaolins qui servent, entre autres, à la fabrication de la porcelaine. Elles sont formées de silicate d'aluminium :

$$2SiO^2 . Al^2O^3$$

plus ou moins hydraté. Parmi les principaux, on connaît la *Newtonite* qui contient quatre molécules d'eau,

$$2SiO^2Al^2O^3.4H^2O$$

la *kaolinite* qui n'a que deux molécules :

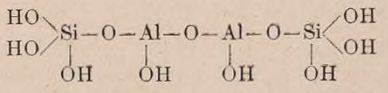
$$2SiO^2.Al^2O^3.2H^2O$$

et la *Restorite*, qui est l'hydrate inférieur :

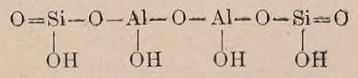
$$2SiO^2.Al^2O^3.H^2O.$$

Malgré l'ennui de revenir si souvent à des formules développées, il est nécessaire de mettre en évidence les causes qui donnent les propriétés particulières de ces divers hydrates et de montrer comment leur degré d'hydratation modifie leur mode d'emploi.

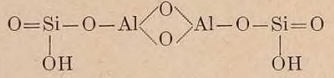
La newtonite peut se représenter par :



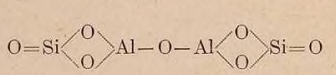
ce n'est donc pas sous cette forme un corps polymérisable colloïdalement puisqu'il est saturé ; il ne peut le devenir que par perte d'eau. Il n'en est pas de même de la kaolinite qu'on écrira :



et qui peut se polymériser en chaînes indéfinies, ainsi que de la restorite :



enfin, par élimination de la dernière molécule d'eau, on a le silicate anhydre, qui est le kaolin après cuisson :



50. Traitement des argiles. — Les silicates très hydratés et non polymérisables se dispersent dans l'eau avec une grande facilité ; ceux qui sont polymérisables mais plus ou moins hydratés se dispersent à la faveur d'alcalins ou de sels alcalins. Toutes ces dispersions sont coagulées par les acides. Quant au silicate anhydre, il est complètement insoluble. Ces faits sont en accord avec ce que nous avons vu précédemment, il n'y a pas lieu d'insister.

Au point de vue de la fabrication, nous avons dit qu'il fallait que la pâte à employer soit formée de grains insolubles enfermés dans une matière gonflée d'eau. Les pâtes faites avec des silicates hydratés et entièrement gonflés ne remplissent donc pas les conditions nécessaires et à une telle pâte, trop fluide et qui *coule*, suivant l'expression consacrée, il est indispensable d'y ajouter des matières insolubles, sans lesquelles on obtient à la cuisson un retrait considérable qui déforme les pièces, les craquelle et les fissure. Cette addition se fait, quand elle est nécessaire, en mélangeant à la pâte des débris pulvérisés de produits déjà cuits, que l'on appelle *chamottes*.

Le plus souvent, on part d'argiles qui ne sont que difficilement dispersables dans l'eau et très peu gonflables et l'opération première à leur faire subir est, au contraire, de les hydrolyser. Ce résultat est obtenu par le pourrissage de l'argile ; il se produit au contact de l'air humide, mais demande un temps considérable. L'addition de matières fermentescibles l'accélère. Pour obtenir aujourd'hui, une argile de plasticité convenable, c'est-à-dire suffisante, mais ne dépassant pas une certaine valeur, on opère non pas en milieu alcalin qui a une action trop profonde, mais en milieu acide très faible, qui donne un gonflement de la surface des grains d'argile, sans attaquer le noyau solide qui a été reconnu nécessaire.

51. Chaux hydrauliques et ciments. — Parmi les argiles, il en existe beaucoup qui sont mélangées en quantités souvent importantes de carbonate de calcium. Lorsqu'on fait subir à ces argiles une cuisson suffisante, le carbonate de calcium se décompose avec dégagement d'anhydride carbonique et formation de chaux qui réagit sur le silicate d'alumine pour donner un mélange de silicates et d'aluminates de calcium. On appelle chaux maigres, les carbonates de calcium qui, après cuisson, contiennent 15 à 20 p. 100 d'argile ; ce mélange est ce qu'on nomme la chaux hydraulique. L'argile a pour effet d'atténuer l'action immédiate de l'eau sur la chaux, elle ne se délite alors que lentement, augmente peu de volume et ne s'échauffe presque pas. Elle donne cependant une pâte qui reste plastique pendant un temps suffisant pour être employée et qui durcit ensuite même sous l'eau.

Les ciments sont des mélanges du même genre, mais contenant 35 à 65 p. 100 d'argile. D'après les travaux

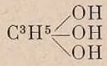
les plus récents, le ciment après cuisson est formé de silicates dicalcique et tricalcique et d'aluminates dicalcique et tricalcique ; les deux composés qui interviennent principalement dans la prise en masse par addition d'eau, sont les silicate et aluminate tricalciques. Le silicate tricalcique absorbe l'eau immédiatement et forme une gelée qui englobe les grains d'aluminate tricalcique. Ceux-ci se transforment peu à peu, au contact de la gelée, à laquelle ils empruntent de l'eau, en un corps cristallisé avec douze molécules d'eau. Cet aluminate étant presque complètement insoluble, les réactions ne se font que par les surfaces de contact des grains avec l'eau et sont d'autant moins lentes que ces grains sont plus fins, c'est-à-dire qu'ils ont une plus grande surface. La *prise* du ciment est donc le premier temps de cette opération pendant lequel la gelée durcit par suite de l'eau qui lui est enlevée par l'aluminate. Puis la réaction se continue de plus en plus lentement jusqu'à ce que tout l'aluminate soit transformé en cristaux hydratés, c'est la phase de *durcissement*. Ces cristaux très petits sont dispersés dans la gelée de silicate tricalcique.

52. Huiles et graisses. — Une question industrielle très importante qui concerne spécialement les colloïdes est celle des huiles et des graisses et de leurs dérivés. Nous avons vu précédemment que ces corps contenaient un acide gras et que la théorie de Harkins, qui accorde à la molécule de ces acides des polarités de propriétés très différentes, avait un caractère extrêmement intéressant et général pour l'explication des faits observés dans ce qu'ils ont de plus caractéristique.

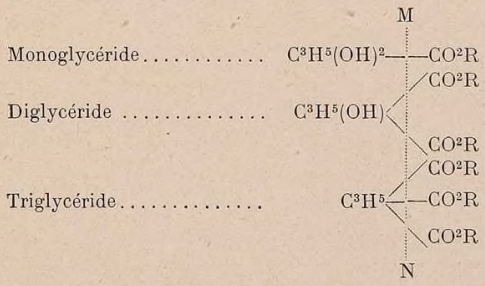
Dans les huiles et les graisses, les acides gras existent sous la forme de glycérides, c'est-à-dire d'éthers for-

més par l'union de l'acide avec des radicaux glycériques dont le nombre peut varier de 1 à 3.

La glycérine a pour formule :



et chacun des trois oxhydryles qu'elle contient peut être remplacé par un radical acide gras ; on a donc trois composés distincts possibles :



Comme, d'après la théorie de Harkins, il s'opère à la surface de séparation de l'eau et de l'huile une orientation moléculaire telle que les radicaux R sont fixés dans la couche d'huile et le reste des molécules dans l'eau, il résulte de cette disposition que la ligne pointillée MN peut figurer la ligne de séparation des deux liquides en contact et les formules, la position des molécules et l'emplacement minimum qui leur est nécessaire. Si la théorie de Harkins est valable, le nombre des molécules qui pourront se placer sur une surface définie ne sera donc pas le même suivant qu'on aura employé un mono, un di, ou un triglycéride.

Or, voici les valeurs trouvées par l'expérience pour

l'emplacement occupé par différentes molécules d'acides gras saturés et leurs glycérides :

Acide palmitique	$21 . 10^{-16}$ cm^2
— stéarique.....	$22 . 10^{-16}$ —
— cérotique.....	$25 . 10^{-16}$ —
Tristéarine	$66 . 10^{-16}$ —

On voit par ces chiffres que tous les acides gras comparables occupent la même surface à peu près et que le triglycéride prend une surface triple. De même pour l'acide oléique et la trioléine, on trouve :

Acide oléique.....	$46 . 10^{-16}$ cm^2
Trioléine	$126 . 10^{-16}$ —

53. Savons. — La fabrication des savons est basée sur l'action de la soude ou de la potasse sur les huiles ; la saponification s'opère donc uniquement à la surface qui sépare l'huile de la solution alcaline. La réaction est terminée quand toute cette surface est couverte d'une couche monomoléculaire de savon, mais la transformation de l'huile en savons n'est pas obligatoirement complète s'il reste de l'huile qui ne peut venir au contact de la soude. Par contre, un excès de soude a l'inconvénient de faire coaguler la solution du savon et les gouttes de graisse qui se trouvent enfermées dans une enveloppe de savon insoluble sont alors très difficiles à saponifier. Cette difficulté est évitée dans le procédé marseillais, en opérant en plusieurs fois avec des lessives de plus en plus concentrées.

La réaction la plus moderne est obtenue en envoyant simultanément dans les cuves de saponification les acides gras et la soude en proportions convenables pour que l'action soit complète et ne produise pas la coagulation du savon au moment de sa formation. C'est la

méthode la plus rapide et aujourd'hui en usage dans toutes les fabriques nouvelles.

Dans la forme où il se présente habituellement, le savon est à l'état de gel, dans lequel l'eau est interposée entre les parties solides de savon. Quand on le chauffe, il y a dissolution du savon dans l'eau et formation d'un sol colloïdal aqueux. Une telle solution refroidie brusquement se prend en masse en restant transparente ; c'est alors une gelée. Si on la refroidit lentement ou qu'on la laisse se solidifier d'elle-même à la température ordinaire, on retrouve, au contraire, le savon d'origine qui était opaque (1). La gelée transparente obtenue précédemment deviendrait elle-même opaque, si on la maintenait un certain temps à une température un peu supérieure à la normale, mais sans qu'il y ait fusion.

Il est intéressant de retrouver dans les savons des propriétés tout à fait analogues à celles que nous avons signalées tout à l'heure pour les verres colorés.

54. — Les sels des acides gras obtenus avec d'autres métaux que les alcalins, comme par exemple, avec le cuivre, le plomb, le manganèse, l'aluminium, etc., sont des corps plastiques et par conséquent colloïdaux. Leurs propriétés nouvelles distinctes de celles des savons alcalins, leur viennent de ce que les métaux bi ou polyvalents que comportent leurs molécules apportent avec eux la possibilité d'une polymérisation par leur intermédiaire. C'est identiquement ce que nous avons vu pour les silicates dont nous avons parlé au sujet des verres.

En traitant un savon de soude par un sel de cuivre,

(1) J. Alexander, *Colloïd Chemistry*, p. 101, Londres, 1925.

on obtient le savon de cuivre qui est bleu-vert. Il est insoluble dans l'eau ; si on le lave et qu'on le fasse sécher on obtient un produit qui est soluble dans les hydrocarbures et qui donne, en particulier avec le benzène ou le toluène, une teinture employée pour la conservation des toiles (bâches de voitures, etc.). Pour cette teinture, on peut opérer également en formant le savon de cuivre directement sur la toile à teindre.

Certains stéarates, tels que ceux de magnésium et d'aluminium, sont susceptibles de servir comme matières plastiques additionnelles.

Nous venons de voir que les huiles dérivées d'acides gras saturés n'étaient pas polymérisables par elles-mêmes, il n'en est pas de même de celles des acides non saturés comme, par exemple, l'huile de lin et beaucoup d'autres, qui sont employées à la fabrication des linoléums et des toiles cirées.

Par oxydation, les huiles peuvent se polymériser en donnant des matières solides, souples, transparentes, gonflables par certains hydrocarbures. On peut obtenir des feuilles résistantes d'huile de lin oxydée en laissant sécher à l'air une dissolution d'huile déjà partiellement oxydée dans le toluène. Cette même dissolution étalée sur une toile donne ce qu'on appelle le taffetas gommé et la toile empire employée en électricité. En lui ajoutant des pigments de couleurs variées et même des matières inertes qui l'épaississent, on prépare les toiles cirées, ou les linoléums qui contiennent en outre des poudres de liège ou de bois et une certaine quantité de résines.

Dans la polymérisation des huiles, l'oxygène peut être remplacé par le soufre et on obtient alors une nouvelle catégorie de composés industriels portant le nom de *factices* dont l'usage est très développé dans les

mélanges de caoutchouc. On peut faire également les factices par l'action du chlorure de soufre.

Il n'est pas possible de s'étendre assez longuement sur tous les produits intéressants au point de vue plastique que l'on a tirés des huiles et des graisses, sans parler des beurres naturels et artificiels ; chacune de ces matières nouvelles forme l'objet d'industries très vastes et pourrait mériter qu'on s'y arrêtât.

Notre but est limité à mettre en évidence comment toutes ces questions sont liées entre elles par les propriétés colloïdales des huiles et des matières grasses et comment ces dernières présentent des réactions comparables à celles, par exemple, des silicates dont nous avons parlé précédemment. Ces analogies si frappantes que la chimie colloïdale permet de faire entre des matières aussi différentes s'étend bien au delà de ce que nous avons vu jusqu'à maintenant et nous en trouverons de nouveaux exemples dans la suite.

54. Cellulose. — La cellulose est la matière constitutive principale de l'ossature solide des plantes. Elle est donc extrêmement répandue dans la nature, mais pour l'obtenir pure ou à peu près pure, il est nécessaire de faire subir à la matière d'origine des traitements qui ont pour but de la débarrasser de matières ligneuses ou pectiques qui y sont parfois liées en quantités assez grandes.

La cellulose elle-même dont la formule globale est :

$$C^6H^{10}O^5$$

a une constitution chimique sur laquelle on n'est pas encore parfaitement d'accord. En fait, il existe une infinité de celluloses ou de composés cellulosiques différents et il est difficile de préciser ce que peut être la

cellulose-type qui forme la partie principale de tous les complexes connus.

Si nous n'envisageons la question qu'au seul point de vue colloïdal, nous pouvons la simplifier suffisamment pour faire comprendre la formation des divers produits qui en dérivent. Quelle que soit la constitution intime admise, il faut, en effet, que la cellulose comporte la faculté d'être hydrolysable et éthérifiable, puisque les faits nous montrent que toutes ses qualités industrielles sont tirées de ces deux propriétés. On peut donc la représenter par l'expression symbolique :

$$-O[C^6H^7O(OH)^3]-$$

en supposant qu'elle existe à l'état monomoléculaire, ce qui n'est pas admissible. C'est en réalité un produit condensé qu'on écrira :

$$.....-O[C^6H^7O(OH)^3]-O-[C^6H^7O(OH)^3]-.....$$

qui ne peut être saturé que par l'addition de deux radicaux terminaux, tels ceux que donnerait une molécule d'eau :

$$HO[C^6H^7O(OH)^3]-O.....[C^6H^7O(OH)^3]-OH$$

ou :

$$H.[C^6H^7O^2(OH)^3]^n.OH$$

Comme pour tous les corps polymérisés en chaîne, la cellulose pure n'est donc concevable qu'à un état de condensation infinie et la matière telle que nous la connaissons est une hydrocellulose contenant sans doute fort peu d'eau combinée dans sa forme courante de coton (1).

(1) P. Bary, *C. R.*, 178, p. 1159, 1924.

Les acides en solutions diluées et les alcalins en solutions concentrées agissent sur la cellulose pour la dépolymériser par hydrolyse. Plus cette action est énergique et plus le coefficient n devient petit jusqu'à ce qu'il prenne la valeur limite de l'unité, où l'on arrive au glucose $C^6H^{12}O^6$.

L'hydrolyse par la soude ou la potasse est beaucoup moins énergique et ne va pas jusqu'au terme ultime. La réaction est d'ailleurs un peu différente, il y a formation d'alcali-cellulose Na^2O ou K^2O se substituant à l'H^2O des hydrocelluloses. Les alcali-celluloses traitées par l'eau se décomposent et donnent l'hydrocellulose.

56. — On peut se rendre compte de la marche de l'hydrolyse de la cellulose par l'expérience suivante (1) : On prend six bechers dans chacun desquels on verse 100 centimètres cubes d'une solution chlorhydrique à 44 p. 100 de HCl, et on ajoute dans chacun d'eux tour à tour et de demi-heure en demi-heure 1 gramme de papier-filtre, de telle sorte que dans le premier verre l'action dure depuis deux heures et demie quand on arrive au dernier. Si nous mettons dans chaque verre une quantité égale de liqueur de Fehling, qui, en présence du glucose donne un précipité rouge d'oxyde de cuivre, nous voyons que la quantité formée a été en croissant avec le temps et que dans les premiers béchers la réaction est complète.

On arrive au même résultat en employant l'acide sulfurique, mais l'action est beaucoup plus vive. C'est celle qui est utilisée pour la préparation du *parchemin végétal*. Pour obtenir ce dernier, on plonge le papier

(1) H. Holmès, *Labor. Manual of Coll. Chem.*, p. 41, Willey and Sons, New-York, 1922.

pendant environ une minute dans l'acide sulfurique à 66° et on le lave ensuite rapidement. En laissant le papier séjourner plus longtemps dans l'acide sulfurique, on obtient une solution qu'on dilue et neutralise par la soude. Si l'on essaie ensuite cette solution par la liqueur de Fehling à chaud, on voit que la cellulose a été transformée en glucose.

Comme nous savons que la dissolution d'une matière colloïdale est toujours accompagnée de sa dépolymérisation avec solvatisation du colloïde, toutes les solutions aqueuses de cellulose sont donc des solutions d'hydrocellulose. On peut les obtenir par des moyens moins énergiques que celui de l'emploi des acides, de telle manière qu'on n'arrive jamais dans aucun cas jusqu'au glucose qui ne permet pas la rétrogradation vers la cellulose.

Certaines dissolutions de sels minéraux se prêtent particulièrement à la dissolution de la cellulose et une des premières employées industriellement est ce qu'on nomme la liqueur de Schweitzer, qui est une solution d'hydrate ammoniacal de cuivre. Si, dans ce liquide, on met du coton ou du papier à filtrer, la cellulose se disperse dans la liqueur et on obtient assez rapidement un collodion d'hydrocellulose.

Les solutions faites de cette manière ont une consistance pâteuse et restituent la cellulose par traitement aqueux. Si l'on en verse dans l'eau, on a, en effet, un coagulum de cellulose qu'on peut séparer pour enlever les sels solubles ; on la met alors dans de l'eau additionnée d'acide chlorhydrique pour dissoudre l'hydrate cuivrique restant et on lave enfin à l'eau. On retrouve ainsi une matière analogue à celle d'origine, c'est-à-dire une cellulose plus ou moins hydrolysée.

57. — Ethers de cellulose. — Toutes les réactions chimiques que l'on peut faire sur la cellulose n'ont pas pour effet la dépolymérisation ou l'hydrolyse. Il y a, au contraire, les réactions d'éthérification, dont l'importance industrielle est très grande, qui peuvent être produites sans qu'il y ait dépolymérisation ou du moins sans que celle-ci soit indispensable.

Dans la formule de la cellulose :

$$C^6H^{10}O^5=(C^6H^7O^2)\begin{matrix}OH\\OH\\OH\end{matrix}$$

il existe trois groupes oxhydryles qui peuvent être remplacés par des radicaux acides variés. La nitrocellulose, par exemple, a pour formule :

$$(C^6H^7O^2)\begin{matrix}NO^3\\NO^3\\NO^3\end{matrix}$$

et dans la réaction de l'acide nitrique sur la cellulose, il y a eu séparation de trois molécules d'eau qui sont fixées par l'acide sulfurique ajouté au bain d'éthérification.

On connaît également l'acétate, le xanthate, le formiate, le butyrate de cellulose qui ont tous la formule limite du nitrate.

Il ne s'agit là, en effet, que d'une formule limite, car, puisque la cellulose est polymérisée à un degré n, le nombre des oxhydryles est dans chaque molécule de $3n$. L'éthérification progressive pourra donc donner des éthers à tous les degrés de salification compris entre 1 et 3 n. On voit par là que, si n est grand, comme on le sait, il y a une suite presque ininterrompue de nitrates, ou d'acétates de cellulose suivant que la réaction aura été poussée plus ou moins loin. La réaction

inverse de dénitrification, par exemple, qui s'obtient par traitement alcalin, peut être également limitée à tous les degrés désirables.

En général, les éthers de cellulose sont insolubles dans l'eau par les moyens employés pour la cellulose pure, mais ils sont solubles dans divers liquides ou mélanges de liquides.

La nitrocellulose est soluble dans le mélange alcool-éther ainsi que dans l'acétate d'amyle et différents autres solvants. L'acétyl-cellulose se dissout suivant son degré d'acétylation dans le benzène, des mélanges benzène-alcool, tétrachloréthane, etc.. Les solutions, ou collodions, peuvent être coagulés par des dissolvants convenablement choisis et ils restituent l'éther de cellulose. Par exemple, si nous prenons du coton nitré et que l'on le dissolve dans le mélange alcool-éther, on obtient le collodion ordinaire, employé en pharmacie. En versant ce liquide dans l'eau, on obtient une matière solide qui est la nitrocellulose.

58. Matières plastiques de cellulose. — Comme toutes les matières colloïdales hydrophiles, la nitrocellulose est susceptible de se gonfler non seulement de certains liquides, mais encore de dissoudre certains solides dissous eux-mêmes dans le liquide de gonflement. En plongeant la nitrocellulose dans une solution d'alcool camphré, il y a gonflement de la matière et pénétration du camphre. Après évaporation du solvant, il reste une gelée de nitrocellulose gonflée de camphre et qui a, comme toutes les gelées, des propriétés plastiques. Cette matière est ce qu'on nomme le *celluloïde*, dont les applications sont nombreuses.

On prépare d'une manière analogue une autre matière plastique avec l'*acétylcellulose*, qui a le défaut de coû-

ter plus cher que la première, mais aussi l'avantage de n'être pas inflammable.

Parmi les autres éthers de cellulose que j'ai cités, on doit au xanthate une mention spéciale.

On prépare le *xanthate* de cellulose par action du sulfure de carbone sur la cellulose hydrolysée en présence de soude. La réaction met un certain temps à se produire et donne un corps jaune, que l'on traite à nouveau par de la soude, on obtient alors une cellulose très fortement gonflée et plastique qui est la *viscose*.

Toutes les solutions de cellulose, d'éthers de cellulose ou de viscose peuvent être utilisées à préparer la soie artificielle, mais la viscose est celle qui a pris le plus grand développement par suite de son faible prix de revient relatif, de ses qualités de brillant et de sa facilité à prendre la teinture. Certaines soies, plus résistantes à l'eau, comme celles d'acétate, ont l'inconvénient d'être d'un prix plus élevé, et, par suite de leur faible gonflement dans l'eau et les bains de teinture, de présenter des difficultés à prendre tous les tons désirés. Néanmoins de grands progrès ont été faits à ce sujet dans ces dernières années.

59. Le papier. — Avant de clore ce sujet, il reste à dire quelques mots de cette importante industrie de la cellulose qui est la papeterie. Dans la fabrication du papier, on emploie des pâtes de cellulose plus ou moins profondément hydrolysée. Ces pâtes qui sont faites en partant soit du bois, soit de tiges ligneuses de diverses plantes, sont formées de fibres qui diffèrent entre elles suivant qu'elles proviennent du bois, de la paille, de l'alfa ou d'autres provenances. Outre la cellulose, elles contiennent des matières incrustantes dont on doit les débarrasser par des traitements acides et alcalins.

Ces fibres sont ensuite traitées pour être blanchies et partiellement hydrolysées, de telle manière qu'elles sont transformées à leur surface en une gelée d'hydrocellulose.

Dans le séchage de la pâte amenée en couches minces, il y a retour de l'hydrocellulose à la cellulose, mais les parties qui avaient été gélifiées et qui se sont trouvées au contact se sont soudées. Les fibres forment alors un réseau analogue à un gel.

Les papiers ainsi faits, comme le buvard, les papiers à filtrer, etc., lorsqu'ils sont plongés dans un liquide quelconque absorbent ce liquide par capillarité, c'est ce qui se produit si l'on met une bande de papier à filtrer dans le pétrole, par exemple. Si l'on plonge le même papier dans l'eau, il y a non seulement absorption par capillarité, mais gonflement des fibres qui perdent toute solidité.

Cette faculté d'absorption des liquides n'est pas toujours recherchée ; bien au contraire, la majorité des applications exigent que le papier obtenu soit le plus imperméable possible et qu'on puisse, en particulier, écrire à sa surface. Les pâtes sont alors mélangées de colles de diverses espèces qui doivent avoir pour effet de combler les vides du réseau de fibres. On emploie le plus souvent des colles résineuses qui ont l'avantage de tenir à l'eau. La colophane utilisée est mise en suspension dans l'eau à la faveur d'un peu de soude qui donne un résinate auquel on ajoute des colles proprement dites de fécule, d'amidon ou de gélatine.

CHAPITRE V

LES HYDROCARBURES. LA TEINTURE. LES RÉSINES. LES PROTÉINES. LES COLLES ET LES PEINTURES

60. Huiles minérales. — Les huiles minérales sont des mélanges d'hydrocarbures naturels d'une extrême variété suivant leur provenance, depuis des corps gazeux à la température ordinaire, des essences légères, des essences lourdes, des huiles lampantes, des huiles lourdes, des huiles lubrifiantes et des paraffines molles et dures.

Les huiles de Pensylvanie sont formées en très grande partie d'hydrocarbures saturés de formule générale C^nH^{2n+2}, comprenant dans la partie gazeuse du méthane CH^4 jusqu'au butane C^4H^{10}, dans les essences du pentane C^5H^{12} jusqu'au nonane C^9H^{20}, dans les huiles lampantes du décane $C^{10}H^{22}$ jusqu'au pentadécane $C^{15}H^{12}$, et enfin dans les parties les moins volatiles de $C^{16}H^{34}$ à $C^{30}H^{62}$.

Les pétroles de Russie contiennent, au contraire, une quantité assez grande de carbures d'hydrogène non saturés de formules C^nH^{2n}, C^nH^{2n-2} et aussi de plus riches en carbone, tels que le benzène et les hydrocarbures de cette série.

En dehors de ces composés définis, les pétroles naturels contiennent une quantité d'impuretés formées de

produits oxygénés qui fournissent des acides gras, de composés pyridiques et ammoniacaux et enfin de corps sulfurés généralement malodorants. Toutes ces impuretés sont séparées des huiles par des traitements appropriés.

Les huiles qui ne contiennent que des hydrocarbures saturés ne sont pas polymérisables, si l'on ne leur fait pas subir de traitement capable de les transformer d'une manière profonde ; il n'en est naturellement pas de même des huiles non saturées dont la formule comporte des doubles liaisons. Ces dernières peuvent, au contraire, se condenser en hydrocarbures plus lourds, sous diverses influences et donnent alors des matières solides ou visqueuses qui se déposent ou restent en suspension dans le liquide.

Dans les applications des huiles minérales au graissage, on s'est aperçu que la lubrification pour être bonne, reposait sur la formation d'une couche adhérente d'huile sur les parties métalliques en contact. Cette adhérence est due à un phénomène dit d'adsorption qui est d'origine chimique. Il faut pour avoir un graissage parfait que l'huile contienne une quantité suffisante d'acides gras. C'est d'ailleurs cette condition qui se trouve particulièrement bien remplie par les huiles végétales et certaines huiles minérales. Dans ce cas, les acides gras réagissent sur les surfaces métalliques et forment une couche superficielle de savons qui transforment les frottements en roulement.

Le défaut que possèdent les huiles végétales et animales d'absorber l'oxygène de l'air et de donner une attaque trop profonde du métal, rend très intéressant l'emploi des pétroles, d'ailleurs beaucoup moins chers. Pour compenser, dans ces derniers, l'absence parfois presque complète d'acide gras, on procède par addition de petites quantités d'huiles végétales.

Lorsque les hydrocarbures employés ne sont pas saturés, leur oxydation à l'air les rend propres à l'adhérence sur les métaux et, le plus souvent, des mélanges d'huiles minérales différentes peuvent suffire à donner les propriétés voulues, car l'oxydation de l'huile augmente son acidité.

61. Emulsions d'huiles. — Le graissage peut s'obtenir également bien lorsque les huiles sont à l'état d'émulsion. C'est en particulier, ce qui se passe dans le graissage des pistons de machines à vapeur, où le battage et les frottements dispersent l'huile dans l'eau de la vapeur condensée.

Ces émulsions ne sont pas naturellement stables, comme nous l'avons vu précédemment, puisque l'hydrocarbure et l'eau ne peuvent réagir chimiquement pour engendrer le colloïde protecteur indispensable au maintien de l'émulsion.

Prenons, par exemple, un flacon contenant de l'eau et ajoutons-y une petite quantité d'huile de pétrole ; en agitant fortement le tout, on obtient uue émulsion, mais peu de temps après, l'huile remonte entièrement à la surface. Refaisons maintenant l'expérience en employant au lieu d'eau, une solution sodée contenant 5 grammes de soude par litre et ajoutons à l'huile de pétrole 2 ou 3 p. 100 d'acide oléique : l'émulsion qu'on obtiendra par une agitation, même assez faible, sera persistante.

C'est sur ce principe qu'on prépare les huiles dites solubles employées maintenant d'une façon courante dans les ateliers de mécanique. L'huile minérale contient en dissolution une petite quantité d'un savon de soude qui est généralement le sulforicinate de sodium. La dispersion dans l'eau est alors immédiate.

Les diverses émulsions dont nous venons de parler rentrent dans la catégorie des émulsions « huile-dans-l'eau », on connaît aussi les émulsions « eau-dans-l'huile », dont l'huile forme le milieu de dispersion et l'eau le corps dispersé en gouttelettes.

Il est très curieux de signaler qu'il suffit d'une petite quantité d'eau dispersée dans une huile très fluide pour lui donner une consistance pâteuse de pommade. C'est sur cette remarque que l'on s'appuie dans la fabrication des graisses consistantes. Cette fabrication repose sur l'addition à l'huile minérale d'environ 5 p. 100 d'huile végétale et de 0,5 de chaux éteinte. Il y a formation d'un savon de calcium insoluble dans l'eau qui servira de stabilisateur de l'émulsion. On ajoute alors 2 à 3 p. 100 d'eau et on mélange. La consistance du mélange augmente avec la quantité d'eau ajoutée jusqu'à un maximum qui n'est que de 7 p. 100 environ.

Les émulsions d'eau dans l'huile ont encore une autre application dans la préparation des couleurs moites employées dans la peinture à l'huile. Les pigments colorés broyés dans l'huile ont souvent une densité très grande et se déposent assez rapidement. On obtient des mélanges stables par addition d'une petite proportion d'eau dispersée dans la masse (de 2 à 4 p. 100). Si le pigment lui-même peut fournir les éléments de la saponification indispensable, aucune adjonction supplémentaire n'est utile. Dans le cas contraire, on ajoute une petite quantité de carbonates alcalins à l'eau, ou d'autres composés capables de produire le même effet.

62. Hydrocarbures solides. — Parmi les mélanges d'hydrocarbures polymérisés, il existe un certain nombre de produits employés industriellement tels que les

asphaltes ou bitume, les ozokérites, le caoutchouc minéral, ou élatérite, les goudrons, les brais, la poix, etc.. Tous ces corps sont généralement des mélanges qui sont plastiques et cette propriété leur vient de leur hétérogénéité.

Les brais sont les résidus de distillation, soit du charbon, soit des huiles, soit enfin des acides gras. Le brai de stéarine qui provient de la distillation des acides stéariques est un corps assez curieux par le fait qu'il est normalement mou, facilement fusible et soluble dans les hydrocarbures et leurs dérivés chlorés et que si l'on chauffe ce corps jusqu'à 210° environ, il se polymérise brusquement et devient insoluble et infusible.

On a utilisé cette propriété pour la fabrication de vernis noirs qui peuvent s'étendre sur les métaux au moyen de dissolutions assez diluées. Il suffit alors de chauffer le métal pour transformer le vernis en une sorte d'émail d'un beau brillant très peu altérable.

Parmi les hydrocarbures non saturés, on peut encore citer le cinnamène ou styrol (C^8H^8) qui, lorsqu'on le chauffe pendant un temps suffisant en tube scellé, donne une masse transparente, vitreuse, de même composition : $(C^8H^8)^n$. On a observé à plusieurs reprises, et sans qu'on ait pu encore préciser sous quelles influences, la transformation spontanée du styrol en son produit condensé, le métastyrol. Sous cette dernière forme, ce corps est absolument stable et on ne connaît pas de procédé pour lui donner de nouveau la forme liquide.

63. Le caoutchouc. — L'hydrocarbure non saturé le plus important au point de vue industriel est certainement le caoutchouc dont les propriétés élastiques ne se rencontrent dans aucune matière naturelle ou artificielle.

Le caoutchouc s'extrait du latex de certains arbres d'origines botaniques assez diverses, mais celui dont les qualités sont préférées est l'*Hevea braziliensis* de la famille des Euphorbiacées. Les indigènes de l'Amérique du Sud connaissaient sans doute de très longue date le parti qu'on pouvait tirer de cette substance et l'employaient à la fabrication de bouteilles, d'outres, d'imperméables et d'une série d'objets variés.

Les applications croissantes du caoutchouc à une infinité d'usages et principalement l'automobile, a rendu nécessaire l'augmentation de la production et, dans tous les pays où la culture en est possible, des plantations ont été faites qui sont aujourd'hui la source de la plus grande partie des caoutchoucs employés dans l'industrie.

Les premiers échantillons de caoutchouc qui sont parvenus en Europe, au siècle dernier, étaient des déchets d'objets employés au Brésil par les indigènes, sous forme de bouteilles, de poires, d'imitations d'animaux divers, etc..

Pour extraire le latex des arbres à caoutchouc, on procède en faisant dans l'écorce de l'arbre des incisions d'où le latex s'écoule lentement et se recueille dans un godet placé à la partie inférieure de l'incision.

Le latex recueilli des hévéas du Brésil était alors coagulé par chauffage et enfumage et le caoutchouc avait la forme de boules qui étaient expédiées dans les pays d'utilisation.

Le latex est une émulsion aqueuse de caoutchouc dispersé, stabilisée par des colloïdes hydrophiles qui sont des matières albuminoïdes. L'examen microscopique a montré que les granules de caoutchouc qui flottent dans le sérum ont des dimensions variant entre 0,5 à 3 microns, en général. Des expériences assez récen-

tes de Hauser ont confirmé et établi définitivement que les granules ont une constitution complexe et sont formés au centre d'une matière visqueuse, presque liquide, contenue dans une enveloppe solide et élastique de caoutchouc, recouverte elle-même d'une couche d'albuminoïde agissant comme protecteur contre le collage des granules entre eux.

Les matières albuminoïdes servant de colloïde protecteur de la coagulation du latex, il est évident que tous les agents qui conduiront à la floculation des albuminoïdes entraîneront avec elle celle du caoutchouc. C'est ainsi que l'addition d'un acide au latex, en attaquant la couche protectrice des granules de caoutchouc, leur permet de venir au contact les uns des autres et produit la coagulation. On emploie généralement pour cela l'acide acétique.

64. Structure du caoutchouc. — La substance intérieure et son enveloppe de caoutchouc sont constituées par une substance unique à des degrés différents de polymérisation. Cette substance est un hydrocarbure de la série de l'isoprène C^5H^8 dont ils dérivent par simple condensation. La formule d'un caoutchouc d'hévéa est donc :

$$(C^5H^8)^n \quad \text{ou} \quad [CH^2=CH-\underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{C}}=CH]^n$$

qu'on doit écrire :

$$\text{.....}-CH^2-CH=\underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{C}}-CH^2-CH^2-CH=\underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{C}}-CH^2\text{.....}$$

Elle remplit la condition que nous avons vu être générale de posséder des groupes terminaux non satu-

rés et solvatisables. Cette solvatisation peut s'opérer soit par les résines contenues dans le caoutchouc, soit par le colloïde protecteur du latex, soit par l'oxygène de l'air, soit par l'eau suivant les cas. La molécule polymérisée prend alors dans ce dernier cas la forme :

$$H-[CH^2-CH=\underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{C}}-CH]^n-OH$$

qui est tout à fait comparable à celles vues précédemment.

Dans le caoutchouc coagulé et travaillé au laminoir pour être mis en feuilles, on peut retrouver les deux constituants du granule de latex, soit un corps de faible polymérisation (α) et un de forte polymérisation (β), le premier étant dissous dans le second. On a donc la constitution d'une gelée dont les deux éléments sont de même nature chimique. C'est à cette classe de colloïdes que W. Ostwald a donné le nom d'*isocolloïdes*. Les propriétés élastiques de cette matière lui viennent de son hétérogénéité même ; ce sont les propriétés des gelées. Celle-ci a cependant un caractère qui la distingue des autres et qui provient de ce que les deux constituants de la gelée sont transformables de l'un dans l'autre suivant les conditions extérieures et, en particulier, suivant la température. Plus celle-ci est élevée et plus la dépolymérisation est grande. Un long repos à température basse transforme le caoutchouc en une matière dure comme du bois, mais il retrouve son élasticité par la chaleur.

Si l'on allonge une bande de caoutchouc souple et qu'on la refroidisse sous tension, elle revient à sa dimension primitive dès qu'on l'expose à la chaleur.

Les études faites par les rayons X sur les spectres de

diffraction que donne le caoutchouc, montrent que l'allongement de cette matière correspond à une période d'organisation interne dans laquelle les molécules s'orientent et se placent géométriquement et rappelle ce que produirait la cristallisation. Les spectres des figures 24 et 25 montrent cet effet ; elles ont été obtenues par Hauser sur un caoutchouc non allongé et ne donnant qu'un cercle amorphe (fig. 24) et sur le même

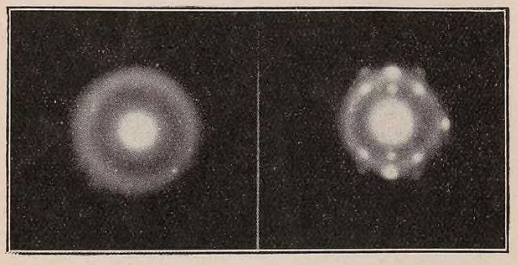


Fig. 24. — Spectre du caoutchouc non allongé.

Fig. 25. — Spectre du caoutchouc allongé.

caoutchouc allongé à six fois sa longueur normale et présentant alors un spectre caractéristique de groupes moléculaires orientés (fig. 25).

L'ensemble de tous ces résultats basés sur des modes d'expérimentation très divers conduit ainsi à la conclusion de l'existence dans le caoutchouc de deux produits de polymérisation différente et transformables de l'un dans l'autre ou inversement, suivant les conditions de température, de travail mécanique et même d'allongement élastique (1).

---

(1) P. Bary et E.-H. Hauser, *Rev. Gén. du caoutch.*, V, n° 6, p. 3, 1928.

64. — Le caoutchouc est soluble dans un certain nombre de liquides et principalement dans les hydrocarbures. Cette dissolution est d'autant plus facile que la polymérisation est plus faible, puisque cette dissolution doit détruire la polymérisation existante ou du moins la réduire dans une assez forte proportion.

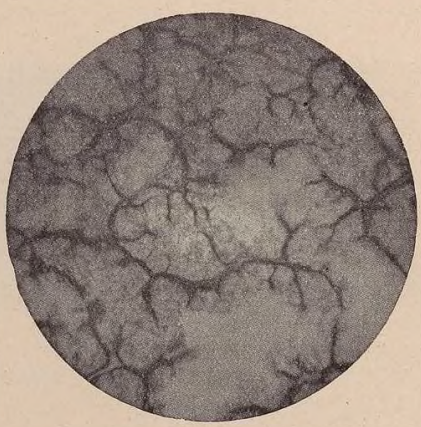


Fig. 26. — Solution de caoutchouc séché sur le verre.

Quand une goutte de dissolution est mise sur une lamelle de verre et qu'on laisse le solvant s'évaporer, on voit la matière prendre peu à peu une structure réticulaire qui montre l'existence de fibres dans la masse du caoutchouc. La solution qui paraissait homogène par suite du gonflement de ses fibres par le solvant, se transforme par évaporation dans une forme analogue à ce que montre la figure 26.

On peut d'ailleurs voir des filaments se former sous le microscope quand on examine une solution

diluée de caoutchouc pendant son séchage. La figure 27 montre l'aspect pris par la préparation au bord de la plage où l'évaporation est très active (1). Nous signalons ce fait qui rappelle d'une manière curieuse la tendance que certains corps colloïdaux, quoique bien différents les uns des autres, ont de se présenter sous la

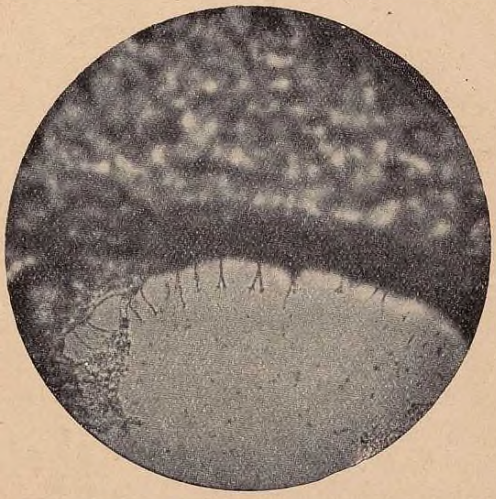


Fig. 27. — Formation de filaments.

forme de filaments, ainsi que nous l'avons déjà vu précédemment. Dans le cas du caoutchouc, Pummerer et Koch, et ensuite Feuchter, ont montré que dans certaines conditions, on obtenait une sorte de cristallisation en forme de filaments analogues à des fibres de coton.

65. — Vulcanisation du caoutchouc. — La dépoly-

(1) P. Bary, *Rev. Gén. du Caoutchouc*, IV, n° 31, p. 3, 1927.

mérisation du caoutchouc qui facilite sa dissolution favorise, pour la même raison, son oxydation à l'air et aussi sa sulfuration. La vulcanisation qui est la combinaison du soufre avec le caoutchouc donne à celui-ci des propriétés remarquables et lui a permis de prendre la place considérable qu'il tient parmi les matières plastiques. Sans l'intervention de la vulcanisation, due à Goodyear, certaines découvertes, comme celle de l'automobile, seraient probablement restées à l'état de curiosité scientifique.

L'union du caoutchouc avec le soufre a non seulement pour effet, suivant un mécanisme de solvatisation que nous n'avons plus besoin de répéter, de saturer les molécules polymérisées de caoutchouc et de les soustraire de cette manière aux autres agents chimiques, mais encore, par suite de la divalence du soufre, de servir à une nouvelle condensation qui augmente la rigidité de l'ensemble en lui laissant néanmoins une grande élasticité, si la vulcanisation n'est pas poussée trop loin.

La réaction du soufre sur le caoutchouc n'est pas, en effet, une réaction violente ; c'est une réaction réversible qui, pour chaque concentration du soufre dissous dans le caoutchouc et pour chaque température tend vers un équilibre de la quantité de soufre combiné par rapport à l'excès de soufre libre (1).

On a dit fréquemment et on répète encore parfois que le soufre pour réagir dans la vulcanisation doit être à l'état colloïdal et c'est là une erreur contre laquelle il est nécessaire de s'élever. Il ne peut, en effet, y avoir réaction sur le caoutchouc que de la partie du soufre ajouté qui est dissoute dans cette matière. Or, le soufre

(1) P. Bary. *Le caoutchouc*, p. 163, Dunod, Paris, 1923.

mou, ou soufre colloïdal, est un soufre insoluble dans les hydrocarbures et dans le sulfure de carbone. De plus, la réaction de vulcanisation n'est réellement active qu'à une température supérieure à la température de fusion du soufre, c'est-à-dire au moment où, s'il était colloïdal, il perdrait obligatoirement cette propriété pour redevenir soluble.

Il ne faut pas confondre, dans ce cas comme dans bien d'autres, l'état colloïdal avec celui de grande dispersion ; ce sont des termes qui sont opposés l'un à l'autre, puisque la plus grande dispersion qu'on puisse obtenir est celle des dissolutions vraies et que la matière dissoute à ce moment se comporte comme un cristalloïde.

66. La teinture. — Parmi les corps qui passent aisément de l'état colloïdal à l'état cristalloïdal, il en est peu d'aussi intéressants que le sont les matières colorantes. Un grand nombre de ces matières, quoique existant normalement sous la forme de cristaux et se dissolvant dans l'alcool en solutions vraies, donnent avec l'eau des solutions colloïdales.

Nous avons vu précédemment que le Bleu de nuit donnait des solutions colloïdales, il en est de même du rouge Congo, de la benzopurpurine, de la fuchsine et de beaucoup d'autres. Certaines matières colorantes fournissent des solutions colloïdales de granulation tellement ténue que leur colloïdité n'est que faible ; enfin une autre classe donne des solutions cristalloïdales.

Dans la teinture de la laine et de la soie, on a démontré qu'il y avait réaction chimique directe de la matière colorante sur les fibres et la colloïdité plus ou moins grande des solutions colorantes n'a pas à intervenir, la réaction se produisant entre la matière réellement dis-

soute et la fibre, et la quantité de colorant en solution vraie se renouvelant au fur et à mesure de la quantité fixée jusqu'à épuisement de toute la partie colloïdale.

Il s'agit dans ce cas de réactions chimiques moléculaires qui gardent le caractère des réactions colloïdales par la nature même de la fibre qui fixe ces matières, mais pour lesquelles, dans les mêmes conditions, la substitution d'un radical colorant à un autre de la même série chimique se fait dans la proportion de leurs poids moléculaires.

Dans la teinture du coton, les phénomènes sont plus compliqués par le fait que les colorants employés dans ce cas donnent des solutions colloïdales ayant des caractères particuliers ; ce sont des solutions *colloélectrolytiques* qui ont à la fois des propriétés appartenant aux solutions vraies, telles que la conductibilité électrolytique, et la propriété des solutions colloïdales d'être peu diffusibles et de montrer à l'ultramicroscope l'existence de particules dans la solution. Dans ces conditions, les réactions chimiques qui fixent le colorant sur la cellulose ne procèdent pas par molécules simples, ni ni de la part des fibres qui ont des molécules fortement polymérisées, ni de la part du colorant, par suite de ses ions complexes dont la charge électrique n'est pas proportionnée au nombre de radicaux moléculaires qu'ils contiennent.

Ces réserves faites, on retrouve même dans le cas du coton, ou de la cellulose en général, les réactions dans le sens que les affinités chimiques des corps en présence permettent de prévoir, mais les proportions stoechiométriques ne sont naturellement pas respectées.

Dans le mordançage des étoffes, qui consiste à adjoindre à la fibre des oxydes minéraux colloïdaux, alumine, oxyde de fer, oxyde de chrome, etc., la combinaison

s'opère entre le colorant et ces oxydes pour fournir des produits complexes, qui sont des laques.

On sait, d'ailleurs, que, dans ce cas, comme dans celui de certains albuminoïdes, on peut arriver à des produits limites définis et cristallisables entre le colorant et la matière colloïdale.

67. Les résines naturelles. — Les oxydes métalliques sont également aptes à se combiner avec les matières d'origine végétale qu'on nomme les *résines*. Ces corps sont des produits d'exsudation de certains arbres et, en particulier, des pins qui produisent la résine appelée « colophane ». D'autres arbres coloniaux fournissent des produits bien supérieurs à la colophane au point de vue de leur dureté.

Toutes ces résines ont des fonctions acides ou, du moins, contiennent certains corps à fonction acide (acide abiétique, par exemple), capables de fournir des combinaisons avec les oxydes métalliques. C'est à cette propriété qu'est due la possibilité de rendre ces substances solubles dans l'eau à la faveur de bases alcalines.

La gomme-laque, par exemple, est insoluble dans l'eau et soluble dans l'alcool, dont elle précipite par addition d'eau, comme d'ailleurs la colophane et la résine mastic, dont nous avons parlé précédemment. Si l'on place de la gomme-laque sur un entonnoir et qu'on verse sur elle une solution ammoniacale, on obtient un liquide rouge qui est une solution colloïdale très stable de gomme-laque. Sa stabilité est produite par les groupes polaires ammoniacaux du résinate formé, qui sont solubles dans l'eau.

Pour la même raison que celle déjà donnée au sujet des savons métalliques, les oxydes de métaux polyva-

lents combinés aux résines fournissent des corps insolubles et de forte polymérisation. Ils ne se prêtent donc pas à l'obtention de solutions aqueuses. Par contre, ils sont en général solubles dans les hydrocarbures, dans les huiles, etc., et leur emploi dans les vernis gras a pour but de rendre ces derniers siccatifs. On prépare industriellement dans ce but des résinates de plomb, de manganèse, de calcium, de zinc, d'aluminium, etc..

68. Les résines artificielles. — Aux résines naturelles s'annexe, depuis une quinzaine d'années, une industrie aujourd'hui florissante, c'est celle des résines artificielles ou résines synthétiques. Beaucoup de réactions chimiques donnent, en effet, naissance à des produits amorphes et transparents, plus ou moins colorés en jaune ou en rouge, auxquels on donne le nom de résines, bien qu'ils n'aient pas de lien chimique avec elles, mais simplement pour l'analogie d'aspect qu'ils présentent avec ces dernières.

Le type de résines artificielles le plus important est celui des matières qui sont formées par la réaction des phénols sur les aldéhydes. Dès 1896, Trillat a tenté la préparation industrielle de la résine produite par la condensation du phénol par l'aldéhyde formique, mais les méthodes n'étaient pas encore suffisamment au point pour pouvoir obtenir des résultats uniformes et certains. Ce n'est que vers 1909 que les travaux de Baekeland permirent d'industrialiser la méthode de fabrication par l'adjonction dans la réaction d'un catalyseur, l'ammoniaque. Les produits obtenus sont bien connus de tous sous le nom de *Bakélite.*

Cependant, à côté de cette réaction principale du phénol sur l'aldéhyde formique, beaucoup d'autres procédés dérivés du premier sont nés et ont fourni des pro-

duits sinon de qualités identiques, du moins de valeur équivalente et ayant parfois des propriétés particulières qui leur donnent des applications différentes.

Il n'est pas possible de faire ici une description, ni même une énumération de toutes les résines de fabrications différentes qui ont été décrites et dont beaucoup sont en usage. Qu'il nous suffise de dire que les phénols divers peuvent remplacer l'acide phénique ; ce sont par exemple, les naphtols, la résorcine, les crésols, etc. ; l'aldéhyde formique peut être remplacée par l'aldéhyde benzoïque et d'autres ; le catalyseur, au lieu d'ammoniaque, peut être une base alcaline, ou un acide, ou le chlorure de zinc, etc., et les réactions qui en résultent diffèrent toutes les unes des autres, mais donnent toutes aussi, dans des conditions définies et spéciales à chacune d'elles, des résines analogues.

La combinaison des deux corps en présence dans la réaction est une polymérisation qui s'opère par départ d'eau au point de jonction des molécules entre elles, suivant un type de réaction dont nous avons très fréquemment parlé déjà. Suivant que la polymérisation est poussée plus ou moins loin, le produit obtenu est facilement fusible et soluble, puis en passant à une polymérisation plus élevée, il perd progressivement ces deux propriétés jusqu'à devenir complètement infusible et insoluble et même non gonflable dans ses meilleurs dissolvants.

C'est sous cette forme qu'on le trouve, en planches ou en bâtons, pouvant être travaillé aux outils ordinaires et qu'il est employé très couramment.

Certaines résines obtenues en partant de l'urée donnent un produit absolument incolore qui ressemble aux verres et dont les applications promettent de devenir fort intéressantes. C'est le cas de la matière appe-

lée « Prystal ». Elle est analogue à un verre élastique et par conséquent peu fragile et n'absorbant pas les radiations ultra-violettes.

Cette dernière qualité lui ouvre des emplois en optique, mais elle fait entrevoir aussi une application qui aurait un intérêt considérable, si la substitution de cette matière aux verres à vitres pouvait se faire et se généraliser. On considère, en effet, maintenant que les rayons ultra-violets si nécessaires à la vie des végétaux le sont également à celle des animaux et il est très probable que la libre pénétration des rayons ultra-violets dans les habitations urbaines améliorerait beaucoup les conditions de la vie dans les grandes villes (1).

69. Les protéines. — Nous devons dire quelques mots seulement de la catégorie de colloïdes qui forment les matières albuminoïdes ; elles jouent un rôle fondamental dans tous les êtres vivants et principalement chez les animaux. Ce sont des matières azotées extrêmement complexes formées par la combinaison de groupes amino-acides nombreux de nature différente. Le nombre des albuminoïdes est considérable et l'on peut dire que chaque origine différente correspond à un composé distinct. L'albumine d'œufs est tout à fait distincte de celle du sérum du sang ; les matières albuminoïdes qui constituent la laine, la soie, la corne, sont différentes entre elles et aussi des premières. Or, ce ne sont là que des classes générales dans chacune desquelles il y a de nombreux composés distincts les uns des autres.

Toutes ces matières se ressemblent chimiquement par les groupes amino-acides qu'elles contiennent et dif-

(1) E.-C. Baly, *Soc. Dyers and Colour*, 43, p. 387, 1927.

fèrent entre elles par le nombre de ces groupes et la nature de chacun d'eux.

Ces substances sont généralement décomposables en fractions plus simples par hydrolyse et, à titre d'exemple, je voudrais vous indiquer ce que cette division fait apparaître de groupes différents dans l'une d'elles, la fibroïne, matière constitutive de la soie. Voici l'analyse d'une soie de l'Inde, suivant Abderhalden (1) :

Glycine	9,5
Alanine	24,0
Leucine	1,5
Sérine	2,0
Acide aspartique	2,5
Acide glutamique	1,0
Phénylalanine	0,6
Tyrosine	3,2
Proline	1,0

La formule la plus simple qu'on puisse accorder à un corps contenant ces éléments est, d'après Schützenberger :

$$C^{71}H^{107}N^{24}O^{25}.$$

Ces formules globales ne représentent d'ailleurs rien de défini ; elles sont essentiellement variables, comme la composition de la soie, quand on passe d'une espèce à une autre et pour la discussion des propriétés colloïdales de ces matières, on ne peut faire mieux, pour le moment, que d'envisager les albuminoïdes, ou les protéines comme un groupement de radicaux :



(1) Abderhalden et Worms, *Zeit. Phys. Chem.*, 62 p. 191, 1909.

dits amino-acides, puisqu'ils contiennent le radical aminé NH^2 et le radical acide CO^2H. Du moins, cette formule simplifiée permet-elle de rendre compte des phénomènes qui se passent dans les réactions des solutions colloïdales des protéines, ainsi que cela a été établi par Sörensen et par Jacques Loeb pour certaines albumines et pour la gélatine.

Lorsque de telles substances sont en milieux aqueux, leurs doubles fonctions acides et basiques ne subsistent pas simultanément et les unes priment les autres, d'autant plus que la solution contient plus ou moins d'ions d'hydrogène. Dans les solutions acides, c'est-à-dire contenant des ions H^+, en quantité suffisante, les protéines se comportent comme des bases et se combinent avec le radical acide. Si la concentration des ions H^+ est faible, et que l'acidité soit remplacée par un excès d'ions OH^-, les protéines deviennent acides et donnent des combinaisons qu'on peut appeler protéinates.

Ce sont donc des corps amphotères, comme il en existe beaucoup parmi les colloïdes ; un certain nombre d'oxydes métalliques, en particulier, rentrent dans ce cas. Le point de passage de la fonction acide à la fonction basique des corps amphotères, c'est-à-dire la concentration des ions H^+ au-dessus et au-dessous de laquelle les propriétés chimiques sont inversées, varie avec le corps considéré. Pour un certain nombre de protéines, le point de transformation, dit *point isoélectrique*, correspond à une concentration des ions H^+ de $2 . 10^{-5}$, c'est-à-dire pour une solution nettement acide ($pH = 4,7$). La réaction normale de ces matières pures est donc acide.

70. — On comprend aisément que puisque la protéine se transforme chimiquement au contact des solu-

tions suivant la qualité des ions que contiennent ces dernières, les propriétés de cette protéine varient d'une manière continue avec la quantité d'ions H^+ et OH^- des solutions, pour ne parler que de ces deux ions, dont l'activité est très grande, mais qui ne sont cependant pas les seuls ayant une influence. Les courbes de la figure 28 montrent comment varient le gonflement de la gélatine, la pression osmotique et la conductibilité

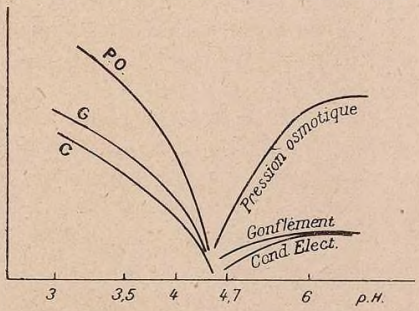


Fig. 28. — Propriétés des protéines.

de ses solutions, en présence de nitrate d'argent et pour des concentrations variables en ions H^+. Le point isoélectrique correspondant au pH = 4,7 est celui où les actions diverses sont au minimum d'effet. Aux valeurs supérieures du pH, les composés formés sont des gélatinates d'argent de plus en plus riches en argent et aux valeurs inférieures, ce sont des nitrates de gélatine. Ces produits ne sont sensibles à la lumière que sous la forme de gélatinate d'argent et ils noircissent quand on les met au soleil ; aux pH plus petits que 4,7, la solution reste claire malgré l'insolation.

La gélatine offre, d'ailleurs, cette caractéristique qu'elle n'est dispersable dans l'eau qu'à une tempéra-

ture supérieure à 30 ou 35°. Si donc on fait une solution de gélatine à l'eau bouillante, au moment où on laisse refroidir la solution, elle se transforme en gel ou en gelée, suivant la concentration.

Par exemple, en plaçant de la gélatine dans l'eau à la température ordinaire, il y a gonflement progressif jusqu'à douze fois environ son volume initial et quelle que soit la quantité d'eau en excès ce gonflement n'est pas dépassé. Mais la gelée ainsi obtenue est fusible vers 35°, c'est ainsi qu'on fait la colle forte. Cette gelée fondue peut être additionnée d'eau en toutes proportions et restera liquide, si la température n'est pas diminuée. La solution à cette température est celle d'un colloïde lyophile. Supposons maintenant que la solution soit refroidie au-dessous de 30°, les grains de gelée dispersés dans l'eau deviendront solides, puisqu'ils seront au-dessous de leur température de fusion ; la gélatine hydratée se comportera donc alors comme un colloïde lyophobe.

Cependant, si au lieu de gélatine pure, nous avions opéré sur un gélatinate de sodium ou sur un chlorure de gélatine, dont les propriétés gonflantes sont différentes, le point de fusion de la gelée n'eût pas été le même et le point de transformation de lyophile en lyophobe eût été différent.

C'est à ces faits que l'on doit de pouvoir observer un second point isoélectrique de la gélatine pour des pH plus élevés que ceux expérimentés par Loeb, c'est-à-dire dans des milieux plus alcalins, suivant l'observation de Wilson et Kern.

71. Insolubilisation des protéines. — Les albuminoïdes sous certaines influences passent de l'état soluble dans l'eau à l'état insoluble, où elles ne sont

plus gonflables ou seulement très peu. La réaction de l'aldéhyde formique est de cette espèce et elle a été utilisée pour la préparation de gélatines insolubles qui permettaient de fabriquer des feuilles transparentes assez jolies, mais qui ne présentent plus guère d'intérêt devant toutes les matières plastiques dont on dispose maintenant, en dehors de certaines applications spéciales comme la fabrication des paillettes de couleurs, ou à éclat métallique, pour le vêtement.

Cependant, une fabrication qui se développe tous les jours est celle de l'insolubilisation de la caséine par l'aldéhyde formique. La caséine est une albuminoïde extraite du lait, où elle sert de support aux graisses dans les fromages. Les laits qui ont été complèteemnt écrémés pour la préparation du beurre peuvent cailler ou coaguler soit par acidification spontanée, soit par addition de présure, ou d'acide chlorhydrique. Le coagulum ainsi formé bien nettoyé est constitué en presque totalité par de la caséine, qu'on peut sécher, et mettre en planches ou en bâtons, et qu'on insolubilise par la formaldéhyde. On prépare ainsi des objets de toutes espèces et de couleurs variées en y mêlant les colorants convenables. On réussit, entre autres choses, des imitations d'écaille à peu près parfaites par ce procédé. On a donné à ces matières le nom de *galalithe*, lactolite, sicalite, etc., suivant les fabricants.

Les tanins réagissent sur la gélatine de la même manière que les aldéhydes, ainsi que sur les collagènes contenus dans les peaux animales. Le *tannage* des peaux repose sur l'insolubilisation par le tannin des matières albuminoïdes des peaux. Il y a là encore réaction chimique et pour que celle-ci se produise, il faut placer les peaux dans un bain d'une acidité bien déterminée pour régler la valeur de leur gonflement qui ne doit pas être

trop élevé. On a alors une sorte de gelée qui mise dans le bain de tanin s'en imprègne aisément. Le traitement acide subi par les peaux leur a donné le caractère alcalin nécessaire pour qu'elles réagissent sur le bain de tanin dont l'action est celle d'un acide. Le cuir tanné doit donc ses propriétés à la formation dans sa masse d'un tannate de gélatine insoluble.

Certains composés minéraux, comme les chromates, les aluns donnent également des produits insolubles par leur action sur les protéines et ces matières sont employées dans certaines fabrications telles que celle des cuirs au chrome.

72. Les colles. — Les matières albuminoïdes fournissent toute une série de substances employées comme colles par addition d'eau : colle de gélatine, ou colle forte, colle de poisson, colle de peaux, colle de caséine, colle d'albumine d'œufs, etc.. En fait, toutes les matières colloïdales qui passent au séchage de la solution par l'état de gelée, sont susceptibles de fournir des colles, et on sait que ces matières sont maintenant nombreuses.

Le collage des pièces repose sur le phénomène de synérèse qui a été décrit par Graham et consiste dans le resserrement progressif que subissent les gelées par évaporation et dans l'adhérence du gel sur les matières à coller ensemble. Il ne peut y avoir réellement adhérence d'une colle que sur les matières colloïdales, par suite des combinaisons superficielles de solvatisation qui s'opèrent entre la colle qui perd de l'eau et la matière en contact avec elle. L'adhérence des colles sur les substances colloïdales est telle que la séparation n'en est parfois pas possible sans rupture. La synérèse de la colle de poisson sur le verre, dans une atmosphère maintenue sèche par l'acide sulfurique, est si intense que le

résidu en se rétractant déchire et emporte la surface du verre. Si l'on remplace le verre par le spath d'Islande ou le mica, l'adhérence n'est pas suffisante et il y a décollement. On voit fréquemment dans les laboratoires des vases de verre ou des assiettes dont l'émail a été enlevé par synérèse d'une substance colloïdale telle que l'amidon, qu'on y a laissé sécher. Cette propriété est parfois utilisée pour obtenir des craquelures sur le verre et lui donner un cachet artistique.

Le silicate de sodium ou de potassium dont nous avons déjà parlé donne des effets analogues ; ses solutions sont d'ailleurs employées comme colle pour le papier et le bois.

D'autres matières organiques solubles dans l'eau mais non azotées sont également utilisées ; ce sont certains hydrates de carbone, tels que la fécule et l'amidon servant beaucoup dans les apprêts de fils et de tissus et dans la teinture par impression. Il faut mentionner également les géloses extraites des algues : l'agar-agar qui vient de Chine et du Japon, le carragheen d'Islande et l'algine extraite des algues de nos côtes. Ces substances mériteraient qu'on pût s'y arrêter un instant.

Enfin, on doit ajouter un certain nombre de gommes végétales et de mucilages d'un usage très répandu comme colles, telles que la gomme arabique et la gomme adragante.

73. Peintures et vernis. — Parmi les nombreuses matières colloïdales et les industries qui s'y rattachent, nous dirons encore quelques mots sur les peintures et les vernis qui ont des points communs avec les colles.

Les peintures sont à base d'huiles végétales oxydables et particulièrement d'huile de lin. Ces huiles sont

plus ou moins diluées par un solvant volatil et additionnées de pigments fins de couleurs variées et généralement minéraux. L'huile réagit superficiellement sur les pigments pour donner des composés complexes qui forment le lien chimique entre le pigment et le liquide de suspension. L'oxydation de l'huile, quand la peinture est étalée en couche mince, oxydation qu'on rend plus rapide par addition de catalyseurs (manganèse, plomb, etc.), transforme l'huile en une gelée qui emprisonne le pigment et adhère aux objets sur lesquels elle a été placée.

Les vernis ne diffèrent des peintures qu'en ce que l'huile tient en dissolution une matière colloïdale plastique qui reste dans l'huile oxydée et lui donne des qualités spéciales. Les vernis étaient uniquement fabriqués autrefois avec des gommes végétales, Copals, Dammar, etc., dont beaucoup viennent d'Afrique ; ces gommes, ou résines, dont les meilleures sont les moins solubles, doivent subir un traitement à chaud pour faciliter leur dissolution dans l'huile. Ces solutions doivent alors subir un long temps de maturation ou de vieillissement, pendant lequel des réactions s'opèrent dans la masse et des particules solides précipitent lentement ; la maturation pour être complète doit durer de six mois à un an.

On a beaucoup développé pendant ces dernières années les emplois de vernis de nitrocellulose dont les qualités de solidité et de brillant sont bien inférieures à celles des vernis de résines, mais dont le prix est moindre et l'application beaucoup plus simple. Ces vernis, dits vernis-laques, sont des collodions dont le dissolvant est un mélange de corps donnant une évaporation suffisamment rapide, mais cependant assez peu pour ne pas donner des surfaces ternes ou même opaques.

74. — Nous voici arrivé au terme de l'exposé que nous nous proposions de faire sur la Chimie des Colloïdes. Il est évident que nous sommes loin de l'avoir traitée d'une façon complète, mais on ne pouvait s'attendre à obtenir ce résultat en quelques heures. J'ai tenu surtout à insister sur le caractère réellement chimique des réactions colloïdales ; elles me paraissent se ramener toutes à une forme générale sur laquelle je suis revenu aussi souvent que le cas s'est présenté. Aussi j'estimerai avoir rempli mon but principal si vous emportez la conviction que la chimie colloïdale n'est pas une chimie d'exception dont l'usage est limité à des cas particuliers, mais que, au contraire, c'est celle qui se rencontre dans l'étude de la presque totalité des substances naturelles de toute espèce ; que ces matières sont formées de composés qui ne sont saturés que par de petites quantités de corps étrangers assez aisément déplaçables et remplaçables par d'autres, de telle manière que la seule variation des groupes terminaux des molécules et leur degré de polymérisation suffisent à leur donner les aspects qu'ils présentent pour de faibles changements de milieu.

TABLE DES MATIÈRES

Préface v
Introduction vii

Chapitre premier

Les matières colloïdales.

Préliminaires 1
Généralités 2
Gonflement 4
Fusion et dispersion des gelées 6
Réactions chimiques dans les gelées 9
La colloïdité 13
Propriétés chimiques 17
Gelées et gels 20

Chapitre II

Les solutions colloïdales.

Des gelées aux solutions 26
Constitutions des micelles 29
Forme générale des complexes colloïdaux 32
La viscosité 36
Le vieillissement des solutions 38
Théorie de Harkins 43
L'ultrafiltration 47

Chapitre III

Les suspensions colloïdales.

La dispersion des substances lyophobes 55
Suspensions obtenues par l'emploi d'un solvant 58

Suspensions par le mode chimique 60
Réactions d'hydrolyse 61
Méthodes électriques 62
Dimensions des granules 64
Mouvements browniens 67
Adsorption 69
Electrophorèse 71
Floculation et coagulation 74
Les émulsions 75

CHAPITRE IV

Silice et sillicates. huiles, graisses et savons cellulose.

Polymérisation de la silice 78
Les verres 80
Les métaux et leurs alliages 85
Les argiles 85
Traitement des argiles 88
Chaux hydrauliques et ciments 89
Huiles et graisses 90
Savons 92
Cellulose 95
Ethers de cellulose 99
Matières plastiques de cellulose 100
Le papier 101

CHAPITRE V

Les hydrocarbures. La teinture. Les résines. Les protéines. Les colles et les peintures.

Huiles minérales 103
Emulsions d'huile 105
Hydrocarbures solides 106
Le caoutchouc 107
Structure du caoutchouc 109
Vulcanisation 113
La teinture 115
Les résines naturelles 117
Les résines artificielles 118
Les protéines 120
Insolubilisation des protéines 124
Les colles 126
Peintures et vernis 127

CONSERVATOIRE Nal DES ARTS et MÉTIERS Bibliothèque

16-10-28. — ORLÉANS, IMP. H. TESSIER

Les colloïdes. *Leurs gelées et leurs solutions*, par Paul BARY ingén.- conseil, ancien chef des travaux à l'Ecole de physique et de chimie et au Laboratoire d'électricité. XII-508 p. 16 × 25, 105 fig. 1921. Rel. 94 fr. Br. 84 fr.

Les fibres textiles et la teinture (*Les colloïdes dans l'industrie*), par Paul BARY, ingénieur-conseil. XVI-256 pages 16×25, 46 fig. 1927. Rel. 58 fr. Br. 49 fr.

Le caoutchouc (*Les colloïdes dans l'industrie*), par P. BARY, ingén. E. P. C., ex-chef de travaux à l'Ecole de physique et de chimie et au Laboratoire central d'électricité. V-255 pages 16 × 25, 50 figures, 1923. Rel. 56 fr. 50 Broché ..... 47 fr. 50
(*Ouvrage honoré d'une Médaille d'or de la Société d'Encouragement pour l'Industrie nationale*).

Traité de chimie colloïdale, par ZSIGMONDY, raduit sur la 3^e édition allemande, par J. AUDY, C. GAZEL et G. LEJEUNE, licenciés ès-sciences. X-536 p. 16 × 25, 57 fig. et 8 planches. 1926. Relié 100 fr. Broché 90 fr.

Osmose. — Dialyse. — Ultrafiltration. (*Les colloïdes dans l'industrie*), par G. GÉNIN, ingén. E. P. C. I XII-260 pages 16 × 25, 119 fig., 1928. Relié 57 r. Broché ..... 48 fr.

La récupération des solvants volatils, par C.-S. ROBINSON, profess. assistant de Chimie industrielle à l'Instit. de Technologie de Massachussets. Traduit par G. GÉNIN ingén. E. P. C. I. XVI-206 p. 16 × 25, 73 figures. Relié 55 fr. Broché ..... 46 fr.

Fabrication des colles et gélatines, par V. CAMBON, ingén. E. C. P. VI-268 p. 13 × 21, 49 fig., 2^e *édition* 1923. Rel. 38 fr. 50. Br. ..... 30 fr. 50

Les huiles, graisses et cires. *Technologie et analyse chimiques*, par le D^r LEWKOWITSCH, ingénieur-chimiste. *Traduit de la 3^e édition anglaise*, par E. BONTOUX, ingénieur-chimiste.
TOME I. — IV-942 p. 16 × 25, 56 fig. 1928. Relié 201 fr. Br. 190 fr.
TOMES II et III : *En préparation.*

La chimie du savonnier et du commerce de corps gras, par R. EHRSAM ingén.-chim. X-378 p. 16 × 25, 43 fig., 1921. Rel. 77 fr. Br..... 67 fr.

La fabrication des savons industriels, *émulsions pour l'ensimage et huiles solubles*, par R. EHRSAM, ingén.-chim. IV-308 p. 16 × 25, avec figures. 3^e *édition*. 1927. Rel. 49 fr. Broché ..... 40 fr.

Les argiles réfractaires. *Matières premières et leur emploi dans l'industrie des produits réfractaires*, par le professeur C. BISHOF. 4^e *édition* remaniée par K. JACOB, ingén.-chim. et D^r E. WEBER. Traduit de l'allemand par A. SCHUBERT, ingén. E. C. P. XII-416 pages 16 × 25, 114 fig. 1926 Relié : 87 fr. Broché ..... 77 fr.

La chimie de la fabrication du cuir, par J.-A. WILSON, traduit de l'américain par A. DEFORGE, ingén.-chim. I. C. P. Préface de R. LEPAGE, président du Syndicat Général des Cuirs et Peaux de France. XII-468 p. 16 × 25, 150 fig. 1926. Rel. 105 fr. Broché ..... 95 fr.

Agenda Dunod : Chimie, par E. JAVET, ingén.-chim. LII-536 p. 10 × 15. 47^e *édition* 1928. Relié pégamoïd ..... 17 fr

PRIX SANS HAUSSE, 1^er SEPTEMBRE 1927.

ORLÉANS. — IMPRIMERIE H. TESSIER