

1107 P

NOTE
SUR
LES OUTREMERS

COMMUNICATION

FAITE

Par M. E. GUIMET

A L'ACADÉMIE DES SCIENCES, BELLES-LETTRES ET ARTS DE LYON

Dans sa séance du 12 novembre 1877



LYON
ASSOCIATION TYPOGRAPHIQUE

Rue de la Barre, 12. — F. PLAN, directeur.

—
1889



NOTE

SUR

LES OUTREMERS

COMMUNICATION

FAITE

Par M. E. GUIMET

A L'ACADÉMIE DES SCIENCES, BELLES-LETTRES ET ARTS DE LYON

Dans sa séance du 12 novembre 1877

LYON

ASSOCIATION TYPOGRAPHIQUE

Rue de la Barre, 12. — F. PLAN, directeur.

—
1889

NOTE

SUR

LES OUTREMER S

Lorsqu'en 1826 mon père, Jean-Baptiste Guimet, découvrit l'outremer artificiel, la composition de l'outremer naturel était assez mal connue.

Klaproth n'y avait pas trouvé de soude, Margrave n'y avait pas rencontré d'alumine, et les analyses les plus soignées présentaient des divergences considérables.

Depuis, les éléments constitutifs de cette belle couleur ont été parfaitement déterminés, ce sont l'alumine, la silice, la soude, le soufre et l'oxygène.

Mais on est loin d'être d'accord sur la manière dont ces corps sont associés ou combinés, et la formule chimique de l'outremer est encore à trouver.

Pour les uns, la couleur bleue est due à un état particulier du soufre. Pour d'autres, le soufre est combiné avec le sodium sous forme de sulfure ou d'oxysulfure. Certains chimistes voient dans l'outremer un silicate double d'alumine et de soude en contact avec un sulfure plus ou moins oxygéné, ou bien des sulfures d'aluminium et de silicium avivés par la soude.

En un mot, on a proposé toutes les combinaisons possibles des éléments de l'outremer, et même on a été jusqu'à assigner à des matières étrangères, trouvées accidentellement, telles que le fer ou l'azote, le rôle important du principe colorant du lapis-lazuli.

Mon père, outre l'outremer bleu qui reproduisait exactement la pierre précieuse venue d'Asie, avait trouvé des outremer bruns, verts, violets, roses et blancs.

Pour expliquer la formation de ces couleurs, il faut bien définir ce qui constitue un outremer.

Nous appelons outremer un produit obtenu par la combinaison du soufre, de la soude, de la silice et de l'alumine, produit caractérisé par son insolubilité dans l'eau et sa décomposition par les acides étendus.

Cette décomposition est toujours accompagnée d'un dépôt de soufre et se manifeste par la décoloration du produit et le dégagement d'un acide du soufre.

Les outremer dont je viens de parler sont obtenus dans l'ordre suivant, et n'ont de différence entre eux qu'une plus ou moins grande quantité d'oxygène :

Brun,

Vert,

Bleu,

Violet,

Rose,

Blanc.

On les obtient avec les mêmes proportions de silice, d'alumine, de soude et de soufre. Un même creuset oxydé inégalement peut présenter simultanément les six couleurs que j'indique.

Étant donné un échantillon d'outremer brun, on peut le faire tourner successivement au vert, au bleu, au violet, au rose et au blanc, rien qu'en l'oxydant peu à peu à la température rouge sombre.

On peut de même faire descendre à l'outremer blanc toute la gamme de ces nuances jusqu'au brun, en désoxydant successivement les différents outremer obtenus.

C'est cette dernière particularité qui a jeté un chimiste allemand dans une erreur que certaines publications chimiques ont présenté comme une véritable découverte.

Il avait préparé de l'outremer blanc et, le mettant en contact avec de l'ammoniaque, il obtenait l'outremer bleu. Il en

concluait que l'azote était le principe colorant de l'outremer.

Cette théorie, qui a le mérite d'être fort simple, a été proclamée par plusieurs chimistes et a eu les honneurs de quelques réfutations solennelles. Elle n'a que le défaut d'être manifestement fausse.

L'hydrogène de l'ammoniaque désoxyde l'outremer blanc, et laisse libre l'azote avec lequel il était combiné. Il n'est donc pas bien étonnant de trouver dans un mélange un corps qu'on y a introduit; mais avant de décider que ce corps inerte est l'agent de la réaction, il faut s'assurer si tout désoxydant autre que l'ammoniaque ne ramènerait pas au bleu l'outremer blanc.

Or, nous avons vu que c'est ce qui a lieu régulièrement.

Il y a donc, pour en revenir aux produits qui nous occupent, il y a donc, dans les outremer, un élément qui peut être modifié par des proportions différentes d'oxygène et donner, sans rien changer aux autres parties constituantes, des aspects variés.

Cet élément est-il le sodium, l'aluminium, le silicium ou le soufre? Est-il un oxyde, un acide ou un sel? Est-il un composé irrégulier ou compliqué?

C'est peut-être le cas de rappeler ici une vieille expérience de laboratoire qui consiste à faire dissoudre du soufre dans de l'acide sulfurique anhydrique, ou plus simplement dans de l'acide de Nordhausen.

La liqueur, d'abord incolore, devient bleue, puis verte et enfin brune, à mesure qu'on augmente la quantité de soufre.

On obtient donc ainsi rien qu'avec des mélanges ou des combinaisons de soufre et d'oxygène, sans le secours de la silice, de l'alumine ou de la soude, toutes les couleurs des outremer moins une, le rose; (le violet n'est qu'un mélange de rose et de bleu).

Et, comme pour les outremer, le bleu est plus riche en

oxygène que le vert, et le vert, plus riche que le brun, ces colorations sont excessivement fugaces, et le soufre ne tarde pas à se séparer de l'acide qui l'avait un moment absorbé.

L'idée vient naturellement de chercher à fixer ces couleurs fugitives.

Et pourquoi le fixatif, le *mordant* réclamé ne serait-il pas un composé de silice, d'alumine et de soude, une sorte d'alun insoluble dans lequel l'acide silicique remplacerait l'acide sulfurique, et qui ne pourrait agir sur les couleurs au soufre qu'à la température nécessaire pour produire l'outremer.

Cette hypothèse est fort séduisante, et j'avoue que j'aime à la proposer.

Mais on fait une objection :

On a préparé des outremer dans lesquels on a remplacé la soude par la potasse, et ces outremer sont blancs.

Si les principes colorants des outremer étaient des sortes d'oxydes de soufre obtenus par la dissolution du soufre dans l'acide sulfurique, pourquoi ne seraient-ils pas fixés aussi bien par la silice, l'alumine et la potasse que par la silice, l'alumine et la soude.

A cela on peut répondre que des réactions obtenues par la soude ne sont pas forcément obtenues par la potasse.

On a fait des outremer à base de baryte et on en a obtenu de jaunes, de verts et de bleuâtres.

Les outremer à base de chaux sont blancs.

Remarquons en passant que les eaux de lavage des outremer au soufre bruns et verts sont alcalines, les eaux de lavage du bleu sont neutres, et les eaux de lavage du violet, du rose et du blanc sont acides, ce qui correspond assez bien à ce que paraissent donner les mélanges de soufre et d'acide sulfurique, selon qu'il y a plus ou moins d'acide.

Les habiles chimistes qui veulent bien me seconder dans la fabrication de l'outremer ont fait de nombreuses expériences pour arracher à ce produit le secret de sa formule.

M. Plicque a voulu remplacer les kaolins qui donnent ordinairement la silice et l'alumine nécessaires par un produit bien défini, et il a opéré par le silico-aluminate de soude, signalé par M. Sainte-Claire Deville, à la température de 600 degrés, il a fait passer sur ce composé :



un courant d'hydrogène sulfuré, et a obtenu un produit rougeâtre; puis il a remplacé l'hydrogène sulfuré par l'acide sulfureux, et l'outremer bleu lui est apparu et n'a pas tardé à conserver le poids constant qui indique une opération terminée.

Le bleu, ainsi obtenu, a une formule



mais est-ce la formule de l'outremer ?

On y trouve moitié moins de soufre que dans les outremers naturels et artificiels ordinaires.

On obtient l'outremer avec des kaolins si variés de composition que l'expérience pourrait ne prouver qu'une chose; c'est qu'on peut faire du bleu *même* avec le silico-aluminate de soude.

Il y a donc encore à étudier la question; mais le cercle des hypothèses se rétrécit de plus en plus.

M. Th. Morel a eu l'idée d'utiliser les lois de substitution, et, de même qu'on avait remplacé la soude par la potasse, la chaux ou la baryte, il a voulu remplacer le soufre par des métalloïdes similaires.

Il a fait des outremers au selenium et au tellure en substituant équivalent par équivalent ces corps au soufre.

Il a recueilli avec le selenium des outremers :

Noir,

Brun,

Rouge vif,

Rose,

Blanc,

Et avec le tellure des outremers,

Jaune,

Vert,

Gris,

Blanc,

en commençant par les moins oxygénés.

Ces outremers jouissent de toutes les propriétés des outremers au soufre et quelques-uns ont des couleurs assez vives pour m'avoir engagé à prendre des brevets pour leur fabrication.

Si l'on compare ces produits avec les outremers au soufre on peut dresser le tableau suivant en constatant que le rouge vif du selenium correspond avec le bleu du soufre et le vert du tellure.

SOUFRE.	SELENIUM.	TELLURE.
Brun.	Noir.	
Vert.	Brun.	Jaune.
Bleu.	Rouge-vif.	Vert.
Violet.		
Rose.	Rose.	Gris.
Blanc.	Blanc.	Blanc.

Ces expériences prouvent une fois de plus que ces couleurs sont indépendantes de la silice, de l'alumine, et même de la soude. Que c'est un métalloïde plus ou moins oxygéné qui les produit, et que les silicates alumineux et sodiques qui aident à leur constitution ne sont probablement que des véhicules, des fixatifs, des absorbants ou des mordants dont l'action ne se fait sentir qu'à des températures élevées.

Fleurieux, 12 novembre 1877.

Émile GUIMET.