

ANNALES
DE
CHIMIE.

IMPRIMERIE DE H.-L. PERRONNEAU.

ANNALES
DE CHIMIE,
OU
RECUEIL DE MÉMOIRES
CONCERNANT LA CHIMIE
ET LES ARTS QUI EN DÉPENDENT,
ET SPÉCIALEMENT
LA PHARMACIE;

Par MM. GUYTON-MORVEAU, MONGE, BERTHOLLET, SEGUIN, VAUQUELIN, ADET, HASSENFRAZ, C.-A. PRIEUR, CHAPTAL, PARMENTIER, DEYEUX, BOUILLON-LAGRANGE, COLLET-DESCOSTILS, A. LAUGIER, GAY-LUSSAC et THENARD.

31 Juillet 1812.

TOME QUATRE-VINGT-TROIS.

A PARIS,

Chez J. KLOSTERMANN fils, acquéreur du fonds de Mad. V^e. BERNARD, Libraire des Ecoles impériales Polytechnique et des Ponts et Chaussées, rue du Jardinet, n^o. 13.



ANNALES DE CHIMIE,

OU

RECUEIL DE MÉMOIRES

CONCERNANT LA CHIMIE

ET LES ARTS QUI EN DÉPENDENT.

S U I T E

Des expériences sur les proportions déterminées, dans lesquelles se trouvent réunis les élémens de la nature inorganique ;

PAR M. J. BERZELIUS.

IV. *Expériences sur la composition des nitrates.*

Nous avons vu dans le précédent, que la composition de quelques sous-nitrates a paru contredire l'opinion que l'acide nitrique était

composé d'ammonium et d'oxygène. J'ai prouvé cependant que l'analyse des nitrates neutres ne s'accorde point avec l'idée, que cet acide ait l'azote pour radical. Comme cette matière sera sans doute discutée longtems pour et contre, avant que les chimistes fixent leur opinion là-dessus, et comme il est de la plus grande importance pour la théorie chimique de parvenir enfin à une décision satisfaisante, il faut chercher à profiter de toutes les circonstances, qui peuvent de quelque manière favoriser cette décision.

Il est évident que l'analyse des nitrites doit entrer pour quelque chose dans cette discussion, et l'on verra que le résultat confirme la composition de l'azote.

M. Proust à qui nous devons tant de belles découvertes, publia il y a quelques années, une expérience dans laquelle il avait dissout une quantité considérable de plomb, dans une solution bouillante de nitrate de plomb. Celle-ci avait en même tems acquis une couleur jaune, et elle déposa durant la réfrigération des cristaux en forme d'écaillés jaunes et brillantes. M. Proust en conclut que dans cette expérience, l'oxide de plomb avait été réduit à un degré d'oxidation inférieur à l'oxide jaune ordinaire, et M. Thomson

qui quelque tems après répéta l'expérience de M. Proust , et qui obtint ce sel en chauffant à une certaine température du nitrate de plomb , jugea qu'il n'était qu'un sous-nitrate ordinaire de plomb.

Mais aucun de ces savans chimistes n'avait fait attention au changement que l'acide avait pu subir dans cette expérience , et de là vient l'opposition de leurs opinions , sans que l'un n'ait fait une conclusion plus juste que l'autre.

Pendant le cours de mes expériences multipliées sur le plomb et sur ses combinaisons , il m'était très-souvent arrivé d'obtenir des cristaux d'un nitrate neutre d'une couleur de citron , et comme la solution jaune d'où ils s'étaient déposés se cristallisa moins bien qu'une solution non colorée , je crus qu'en effet un sel à excès de base pourrait y avoir part. Je mêlai donc la solution avec de l'acide nitrique ; la cristallisation commença sur-lê-champ , et la couleur jaune disparut. Cette solution laissée dans un vaisseau ouvert , exhala des vapeurs nitreuses , sans dégagement de gaz nitreux , en une telle quantité , que je fus obligé de le faire ôter de mon laboratoire. Cette circonstance commença à m'éclairer sur la nature du nitrate

jaune. Je versai de l'acide nitrique sur une quantité de ce sel jaune, et je le chauffai légèrement; il s'éleva du fond une quantité de bulles de gaz, lequel avait déjà dans sa naissance une couleur rouge très-foncée, ce qui me prouva la présence de l'acide nitreux. L'acide acétique concentré produisit le même phénomène. Il était donc évident que ce nitrate devait sa couleur de citron, à une quantité de nitrite de plomb, et il me parut plus que vraisemblable, que le nitrate jaune de M. Proust n'était en effet qu'un nitrite pur de plomb. Je me proposai en conséquence de l'examiner, et je le fis avec d'autant plus de zèle, que j'avais l'espérance que cet examen donnerait des éclaircissemens importans sur la nature de l'azote.

Je fis bouillir dans une fiole une solution de 20 grammes de nitrate de plomb avec 12,4 grammes de plomb métallique en plaques très-minces (c'est-à-dire une quantité égale à celle que contenaient déjà les 20 gr. du nitrate). Après quelques heures je trouvai le plomb entièrement dissout, et la solution avait une couleur jaune foncée. Durant la réfrigération, elle se coagula entièrement en forme d'une masse jaune cristallisée, d'où l'on pouvait exprimer une liqueur in-

colore. Cette liqueur avait le goût plus astringent que doux, et elle restitua comme une solution alcaline, la couleur bleue du papier de tournesol. Il en était de même des écailles cristallines, dont le coagulum était composé. Les acides décomposèrent ce sel, et dégagèrent copieusement de l'acide nitreux. Traité avec du sulfate ou avec du muriate d'ammoniaque neutre, il dégagait de l'ammoniaque en abondance. Ce sel est donc un sous-nitrite de plomb. Nous verrons bientôt qu'il existe un autre nitrite, qui est le nitrite de plomb neutre; mais avant d'en parler nous examinerons premièrement celui à excès de base.

Je réduisis les petits cristaux du sous-nitrite en une poudre fine, que je fis sécher très-bien. J'en chauffai ensuite des portions exactement pesées dans des petites cornues de verre, jusqu'à ce que tout dégagement de vapeur nitrique eût cessé. Le sous-nitrite ne se fondit point, l'acide développé se condensa en grande partie dans le récipient en forme d'acide nitrique fumant. Le sel contient donc de l'eau de cristallisation. L'oxide de plomb restant avait une très-belle couleur de citron, et pesait dans des

expériences différentes 79,5, 79,75 jusqu'à 80,0 pour 100 du sous-nitrate employé.

Si nous considérons l'acide nitreux comme composé d'azote et d'oxygène, il contient 36,9 parties du premier, et 63,1 parties du dernier. Si de l'autre côté nous le considérons comme ayant l'ammonium pour radical, il contient 84,12 parties d'oxygène pour 15,88 parties d'ammonium. La quantité d'oxide de plomb contenu dans 100 parties du sous-nitrate de plomb contient de 5,7 à 5,72 parties d'oxygène, qui d'après les lois déjà constatées doivent se trouver multipliées par un nombre entier dans les 20 parties d'acide nitreux obtenues. Or $5,72 \times 2 = 11,44$, et si nous considérons l'azote comme le radical de l'acide, les 11,44 parties d'oxygène sont équivalentes à 18,13 parties d'acide nitreux. La quantité d'eau de cristallisation n'a donc été que 1,87 pour 100. Il est cependant évident, que cette quantité est trop petite pour condenser la plus grande partie de l'acide en état liquide, outre qu'elle ne s'accorde point avec la loi de l'eau de cristallisation. Pour déterminer si cette eau n'avait point pu adhérer mécaniquement, je fis sécher une quantité du sous-nitrite, jusqu'à

ce qu'une partie de l'acide nitreux commençât à se dégager. Le sel avait pris une couleur plus foncée ; et poussé au feu dans une cornue , il laissa 81,3 pour 100 d'oxide de plomb. La plus grande partie de l'acide se condensa dans le récipient en forme liquide comme auparavant. Il est donc impossible que l'acide nitreux , considéré comme composé d'azote et d'oxigène., puisse contenir deux fois autant d'oxigène que l'oxide de plomb dont il est sursaturé ; parce que dans ce cas, il ne reste rien pour l'eau , dont l'expérience a indiqué la présence d'une manière non équivoque. Si de l'autre côté nous supposons que l'acide ne contient qu'une quantité d'oxigène égale à celle de l'oxide de plomb , il reste 10,93 parties pour l'eau de cristallisation, dont l'oxigène n'observe aucun rapport ni envers celui de la base, ni envers celui de l'acide.

Pour que la composition de ce sel soit conforme aux lois d'après lesquelles les autres sels sont composés, il faut donc avoir recours à l'hypothèse d'après laquelle l'azote est composé d'ammonium et d'oxigène. La quantité d'acide nitreux, qui contient d'après cette hypothèse deux fois autant d'oxigène que la quantité d'oxide de plomb, que nous

avons trouvé dans le sous-nitrite, fait de 13,57 à 13,6 parties. Il reste donc de 6,4 à 6,68 parties pour l'eau de cristallisation, et celles-ci contiennent 5,64 à 5,83 parties d'oxygène. Nous pouvons donc conclure avec toute certitude, que ce sel est composé de manière que l'acide (considéré comme ayant l'ammonium pour radical) contient deux fois autant d'oxygène que la base, et que l'eau de cristallisation en contient une quantité égale à celle de la base.

Cette composition du sous-nitrite est encore vérifiée par la manière dont il est produit. Le nitrate de plomb neutre est composé de 205,09 parties d'oxide de plomb sur 100 parties d'acide nitrique. Pour réduire cette quantité d'acide nitrique en acide nitreux, il faut lui ôter $\frac{2}{5}$ de la totalité d'oxygène qu'il contient. Nous avons vu que l'acide contient six fois autant d'oxygène que la base dont il est saturé, ce qui fait 87,9 parties d'oxygène sur 100 parties d'acide ;
 or $\frac{87,9}{5} = 17,59$ (1) : l'acide nitreux ainsi

(1) Il faut observer ici que l'oxygène des bases salines est probablement pris un peu trop haut dans mes expériences, et cette erreur multipliée par 6 peut

produit fait 82,41 parties, et contient 70,35 parties d'oxygène : si, dans l'expérience pour produire le sous-nitrite, le plomb qui se dissout absorbe ces 17,59 parties d'oxygène, et réduit ainsi les 100 parties d'acide nitrique à 82,41 parties d'acide nitreux, la solution ainsi produite contient une quantité d'oxide de plomb, dont l'oxygène est $14,657 + 17,59$ (c'est-à-dire celui de l'oxide originellement contenu dans le nitrate, ajouté à celui qui est absorbé par le plomb dissout durant la production du nitrite) = 32,247. Dans le sous-nitrite que nous venons d'examiner, nous avons trouvé que l'oxygène de l'acide doit être le double de celui de l'oxide de plomb ; or $32,247 \times 2 = 64,494$; mais les 82,41 parties d'acide nitreux, produites par ce procédé, contiennent actuellement 70,3 parties, c'est-à-dire 5,8 parties d'oxygène de plus. Si le résultat de l'analyse du sous-nitrite est exact, il faut qu'il se dissolve un peu plus de plomb que la quantité nécessaire à l'absorption des 17,59 parties

indiquer l'oxygène dans l'acide nitrique jusqu'à 1 pour 100 de plus qu'il ne contient effectivement. On voit cependant qu'une telle erreur n'a aucune influence remarquable sur l'exposition dont il s'agit ici.

d'oxygène, par laquelle l'acide se réduit en état, d'acide nitreux, et par conséquent il faut aussi qu'une petite quantité de l'acide soit réduite à un degré d'oxydation inférieur à l'acide nitreux. Mais cette décomposition inégale présuppose durant la dissolution du plomb, un développement d'une matière gazeuse, que M. Proust n'a cependant point observé, et que M. Gehlen, qui a répété quelques expériences de M. Thomson, assure n'avoir pas lieu.

Si le nitrate de plomb avait la propriété de dissoudre une nouvelle portion de plomb, et de produire un nitrite sans qu'aucune partie de l'acide fut réduite à un degré d'oxydation inférieur à l'acide nitreux, le nitrate de plomb devrait être composé de manière que l'oxygène de l'oxyde de plomb fut $\frac{2}{3}$ de celui de l'acide, celui-ci considéré comme ayant l'ammonium pour radical, ou $\frac{1}{4}$ de celui de l'acide, considéré comme composé d'azote et d'oxygène. Mais cela ne peut pas avoir lieu si l'analyse du nitrate de plomb est exacte. Si d'un autre côté, l'on supposait que dans cette analyse, ce que j'ai pris pour de l'acide pur, contenait une quantité d'eau, dont l'oxygène fût égale en quantité à celui de la base, la proportion entre l'acide et

la base deviendrait en effet telle, que 100 part. d'acide nitrique satureraient une quantité de base, dont l'oxygène serait 17,59, et où le plomb devrait se dissoudre dans le nitrate neutre sans développement de quelque degré d'oxidation gazeuse d'azote. Cependant comme nous avons vu que le nitrate neutre ne contient point d'eau, il est évident que cette exposition doit être fautive, et que la production du sous-nitrite, par l'action du plomb sur le nitrate de plomb, ne peut point se faire sans un petit dégagement gazeux.

Je mis dans une petite fiole 12 grammes de nitrate de plomb, et 10 grammes de plomb en plaques minces, je remplis la fiole d'eau, et je la bouchai avec un tuyau de verre rempli d'eau et courbé pour recueillir dans un flacon le gaz développé. Je chauffai la fiole lentement à l'aide d'une lampe à esprit-de-vin, et je tâchai de maintenir la liqueur près d'ébullition, sans cependant la faire bouillir. A mesure que le nitrate se fondit dans l'eau, le plomb commença à se couvrir de petites bulles d'air à-peu-près comme un conducteur dans le travail de la pile électrique. Les petites bulles d'air s'élevèrent peu-à-peu, et j'obtins dans le flacon un gaz qui ne se condensait point. Dès que

j'eus obtenu un pouce cube de gaz , je laissai bouillir la liqueur , par où le développement du gaz fut un peu de tems augmenté. Quand enfin le plomb commença à se couvrir d'une croûte jaunâtre , j'ôtai la lampe et je laissai refroidir la fiole. Je trouvai alors que 7,64 grammes de plomb avaient été dissous , et le gaz qu'ils avaient dégagé , mesuré à $+12^{\circ}$ faisait 1,8 pouce cube ; je le mêlai avec du gaz oxigène qui le condensa en formant des vapeurs rouges. Le résidu non condensé était si petit , que j'ai toute raison de croire que le gaz nitreux était très-pur. Dans différentes expériences où j'avais opéré la dissolution du plomb dans une cornue munie d'un récipient tubulé , l'eau qui se condensait était fortement imprégnée d'acide nitrique. Il est donc prouvé par ces expériences , que le plomb qui décompose une solution de nitrate de plomb , dégage une petite quantité de gaz nitreux ; précisément comme on devait le présumer d'après le calcul que nous venons de faire.

J'avais l'espoir de pouvoir déterminer avec précision la quantité de plomb , que pouvait dissoudre une certaine quantité de nitrate de plomb , en faisant bouillir une solution de celui-ci avec plus de plomb qu'il ne pouvait

dissoudre. Je fis par conséquent bouillir une solution de 10 grammes de nitrate de plomb dans 500 grammes d'eau pure avec $12\frac{1}{2}$ gr. de plomb en plaques extrêmement minces, dans une fiole dont le col était très-allongé, et dont l'ouverture était fermée par un bouchon, au milieu duquel j'avais passé un petit tuyau de verre, pour donner issue au gaz et aux vapeurs. Après une ébullition continuée pendant douze heures, je versai la liqueur jaune dans un flacon, qui en fut presque entièrement rempli et que je bouchai avec soin. Je trouvai à mon grand étonnement que le plomb s'était dissout jusqu'à 0,85 gramme près. La solution déposa des écailles cristallines, dont la couleur aussi bien que la forme était entièrement différente de celle du sous-nitrate susmentionné. Les cristaux avaient la forme d'écailles très-petites, et la couleur rougeâtre de brique ordinaire. La liqueur d'où ils s'étaient déposés avait perdu sa couleur jaune; je la fis évaporer jusqu'à deux tiers; elle se couvrit d'une pellicule blanche de sous-nitrate de plomb; je la passai encore bouillante par un filtre dans un flacon que je fermai bien: après quelques jours elle avait déposé deux groupes d'écailles cristallines différentes. Les

unes avaient la couleur de citron et la surface brillante du sous-nitrite précité ; mais les autres avaient moins de lustre, une couleur brune et formèrent des congrégations exactement semblables aux parties de fructification de la fougère. Nous verrons bientôt que ces dernières étaient un sous-nitrite de plomb au *maximum*.

La formation du sous-nitrite au *maximum* avait fait évanouir l'espoir que j'avais de pouvoir déterminer avec exactitude la quantité de plomb qu'il fallait pour la formation du sous-nitrite au *minimum*. Je tâchai donc de le trouver par une approximation, en digérant le nitrate de plomb avec des quantités différentes de plomb. Pour éviter la régénération de l'acide nitrique par le gaz nitreux et le gaz oxygène de l'air, je fis bouillir le mélange dans une cornue, munie d'un récipient tubulé. Je fis ainsi dissoudre 7,66 grammes de plomb par 10 grammes de nitrate de plomb ; la solution n'offrit aucune trace de sous-nitrite au *maximum*. Je la digérai de nouveau avec 1 gramme de plomb, elle en dissolvit 0,28 gramme, et durant la réfrigération elle donna des traces de sous-nitrite au *maximum*. 7,9 grammes de plomb dissous par 10 grammes de nitrate de plomb

produisirent une petite quantité de sous-nitrite au *maximum*, qui s'était cristallisé sous le sous-nitrite au *minimum*. 7,8 grammes de plomb dissous par 10 grammes du nitrate ne produisirent aucun sous-nitrite au *maximum* perceptible. Cependant ce qui s'était cristallisé au fond de la cornue parut avoir une couleur un peu plus foncée que le reste. Comme aucun des sous-nitrites de plomb n'est parfaitement indissoluble dans l'eau, je ne pouvais pas obtenir un résultat parfaitement exact, et je me contentai d'avoir trouvé que l'expérience approximative était d'accord avec le résultat du calcul.

On trouve aisément par le calcul la quantité de plomb nécessaire pour la formation du sous-nitrite au *minimum*; car supposons que nous avons une quantité de nitrate de plomb, qui contient 100 parties d'acide nitrique (c'est-à-dire d'après l'analyse du nitrate cité dans ce traité, 305,8 parties). Celui-ci dissout donc premièrement la quantité de plomb qu'il faut pour la réduction de l'acide nitrique en acide nitreux, laquelle absorbe 17,59 (où d'après les volumes des gaz qui constituent l'acide nitrique, et d'après leur pesanteur spécifique = 17,395) parties d'oxygène. Mais l'oxide de plomb ainsi formé ne

suffit point pour la saturation de l'acide nitreux ; il y a un surplus de celui-ci de 5,74 parties. Par un calcul très-simple, on trouve que l'acide nitrique lorsqu'on le réduit en état de gaz nitreux perd $\frac{1}{4}$ de la totalité de son oxigène, et que par conséquent il en faut décomposer deux parties pour former du sous-nitrite au *minimum* avec une partie de l'acide. Dans l'expérience précitée les 5,74 parties d'acide nitreux surabondant avaient donc été décomposées à deux tiers, c'est-à-dire, 3,826 parties d'acide nitreux avaient été décomposées par le plomb, qui par conséquent avait absorbé 0,805 parties d'oxigène. Si on ajoute ces 0,805 aux 17,59 dont nous avons fait mention plus haut, on a 18,395, ce qui fait la totalité d'oxigène absorbée par le plomb qui a été dissout. Or comme 7,7 parties d'oxigène se combinent avec 100 parties d'oxide de plomb, les 18,395 parties d'oxigène sont équivalentes à 238,8 parties de plomb métallique ; mais si 305,8 parties du nitrate peuvent dissoudre 238,8 parties de plomb, 100 parties du nitrate en doivent dissoudre 78 parties ; et nous avons vu que dans l'expérience en question la formation du sous-nitrite au *maximum* ne commença à être très-perceptible

que lorsque 100 parties du nitrate avaient dissout 79 parties de plomb.

Parmi les preuves indirectes auxquelles il faut nous tenir encore dans cette matière, il n'y en a peut-être aucune qui, d'une manière plus belle et plus convaincante, prouve la véritable composition de l'acide nitrique et de l'azote, que celle dont nous avons fait ici l'exposition. Car si même les observations dont je viens de rendre compte n'étaient point faites avec la plus grande exactitude dont elles sont capables, elles ne peuvent point pourtant être fautives à un tel degré que les phénomènes de la formation du sous-nitrite de plomb tombent d'accord avec quelque'autre idée sur la composition et sur la capacité de saturation de l'acide nitrique, que celle d'après laquelle l'azote est composé d'ammonium et d'oxygène.

Nitrite de plomb neutre. J'ai dit plus haut qu'il doit exister un nitrite de plomb neutre. J'ai obtenu ce sel en mêlant une solution chaude et concentrée de sous-nitrite de plomb avec la quantité d'acide sulfurique délayé, qu'il fallait pour précipiter la moitié de l'oxide de plomb dans le sous-nitrite. Je mêlai ces liqueurs dans une fiole en ajoutant peu-à-peu de l'acide sulfurique,

parce que sans cette précaution, une grande partie de l'acide nitreux se dégage en forme de vapeurs. La liqueur produite par la précipitation de la moitié de l'oxide de plomb avait la couleur orange saturé, d'une solution d'or délayée, et ne cristallisait point par la réfrigération. J'en fis évaporer une partie au bain de sable; mais elle se décomposa en se couvrant d'une croûte de sous-nitrate de plomb. Je fis donc évaporer l'autre partie au soleil dans un vaisseau très-plat. Le nitrite se déposa en cristaux octaèdres et d'une couleur de citron foncé. Le nitrite de plomb ainsi obtenu est beaucoup plus soluble dans l'eau que le nitrate. Si on le dissout une seconde fois dans de l'eau bouillante, il laisse une petite portion de sous-nitrate de plomb, qui se forme toujours durant l'évaporation; et si de l'autre côté on dissout une petite quantité de nitrite neutre dans une grande quantité d'eau froide, il se décompose entièrement en nitrate de plomb qui se dissout, et en sous-nitrate de plomb qui reste non dissout. Quoique la décomposition que subit le nitrite neutre par l'évaporation spontanée soit de très-peu de conséquence, il est cependant impossible de se le procurer en

état de pureté parfaite, et par conséquent l'analyse ne peut point donner un résultat qui ne soit point inexact de quelques millièmes parties.

Je chauffai 10 grammes du nitrite neutre dans une petite cornue. Il se fondit, et dans cet état il ressemblait au muriate de plomb ou à celui d'argent. Il avait la couleur brune, et il se gonfla beaucoup pendant la décomposition. Il se condensa dans le récipient une partie de l'acide nitreux en état fumant. Ce sel contient donc de l'eau de cristallisation. Le résidu dans la cornue, après avoir été fondu au feu, pesait 7 grammes. On ne peut douter que dans ce sel l'oxide de plomb doive être combiné avec deux fois autant d'acide nitreux que dans le sous-nitrite, et que par conséquent l'acide nitreux sature une quantité de base dont l'oxygène est $\frac{3}{4}$ de celui de l'acide, c'est-à-dire que 100 parties d'acide nitreux doivent neutraliser 294,1 parties d'oxide de plomb, qui contiennent 21,03 parties d'oxygène. Cela est d'autant moins douteux, que cette composition du nitrite s'accorde également bien avec l'une et l'autre hypothèse sur la composition de l'acide nitreux; car l'acide considéré comme ayant l'azote

pour radical contient trois fois autant d'oxygène que la base. Si dans ce sel l'eau de cristallisation contient une quantité d'oxygène égale à celle de la base, il doit être composé de la manière suivante.

Acide nitreux.	23,925.
Oxide de plomb.	70,375.
Eau.	5,700.

Le calcul s'accorde donc bien avec le résultat de l'expérience, qui a donné 70 pour 100 d'oxide de plomb, comme résidu du nitrite décomposé. La différence de presque $\frac{4}{1000}$ doit naturellement son origine à la décomposition du nitrite pendant l'évaporation, parce qu'à mesure que l'acide nitreux devient oxidé, le nitrite poussé au feu doit laisser moins de résidu.

Sous-nitrite de plomb au maximum.
Ce sel est très-peu soluble dans l'eau. Il se cristallise en petits groupes formés par de très-petites écailles d'une couleur de brique foncée. Il se décompose lorsqu'on le mêle avec de l'eau froide, et produit un mélange des deux sous-nitrates de plomb. Les cristaux ne subissent point d'altération dans l'air, Après être séché à une modique

chaleur ; il ne contient plus d'eau , et chauffé jusqu'à décomposition il ne se fond point. Distillé dans une cornue , il n'offre aucune trace d'acide nitreux condensé. Dans des expériences différentes , j'ai trouvé qu'il donnait 89,5, 89,66 jusqu'à 89,825 pour 100 d'oxide de plomb. Comme ce sel ne contient point d'eau de cristallisation , la perte qu'il fait consiste entièrement en acide nitreux. Il est donc composé de la manière suivante :

Acide nitreux. 10,175.

Oxide de plomb. 89,825.

En calculant ce résultat , on trouve que les 10,175 parties d'acide nitreux (considéré comme ayant l'azote pour radical) contiennent jusque dans les dernières fractions la même quantité d'oxigène que les 89,825 parties d'oxide de plomb. Comme ce sel ne contient point d'eau , il n'y a point de doute que l'exposition que nous venons de faire de sa composition ne soit exacte. Il existe donc , en effet , une raison inconnue pourquoi dans les sous-nitrites ainsi que dans les sous-nitrates où l'acide et la base doivent contenir des quantités égales d'oxi-

gènes, l'azote doit être considéré dans le calcul comme un élément, tandis que la composition des nitrates et des nitrites neutres, ainsi que de ceux à excès de base au *minimum*, ne s'accorde point avec les lois générales de la composition des sels, si l'azote n'est point considéré dans le calcul comme étant composé de la manière indiquée par l'analyse de l'ammoniaque.

Les additions d'oxide de plomb dans les nitrites de plomb sont des multiplications par 2 et 3, parce que dans le sous-nitrite au *minimum* l'acide est combiné avec deux fois autant d'oxide de plomb que dans le sel neutre, et dans le sous-nitrate au *maximum*, il est combiné avec 3 fois autant. Une pareille série proportionnelle est impossible dans les nitrates de plomb, parce que, dans ce cas, le dernier membre de la série ne s'accorderait point avec aucune hypothèse sur la composition de l'acide nitrique. En effet, les expériences ont prouvé que dans le sous-nitrate de plomb l'acide nitrique est combiné avec deux fois autant d'oxide de plomb que dans le nitrate neutre, mais que dans le sous-nitrate au *maximum* il est combiné avec 4 fois $\frac{1}{4}$ autant. Il

paraît que cette anomalie ne pourrait pas avoir lieu si l'azote était un élément.

La formation du sous-nitrite au *maximum* se fait aux dépens de l'acide nitreux dans le sous-nitrite au *minimum*, et l'acide est réduit dans cette occasion à l'état de gaz nitreux. Je m'en suis convaincu par une expérience directe, et je n'ai pas pu apercevoir aucune trace de gaz azote, ou de gaz azote oxidulé mêlé avec le gaz nitreux. Cela étant, le nitrate de plomb est capable de dissoudre un poids de plomb égal au sien pour en former le sous-nitrite au *maximum*. Dans une expérience que j'ai rapportée plus haut, 100 parties de nitrate de plomb avaient dissout $116 \frac{1}{2}$ parties de plomb, ce qui paraît prouver que, lors de la formation de ce sous-nitrite, une partie de l'acide nitreux doit être réduite à un degré d'oxidation inférieur au gaz nitreux. Cette augmentation du plomb dissout paraît cependant avoir une autre cause, parce que $\frac{1}{4}$ de la totalité d'acide nitreux étant décomposés en gaz nitreux, celui-ci se condense avec l'oxygène de l'air dans les parties supérieures du vaisseau et retombe dans la liqueur bouillante où il dissout une nouvelle quantité de plomb. Comme le

dégagement du gaz nitreux ne se fait que très-lentement, l'air dans le vaisseau a tout le tems nécessaire pour remplacer le gaz oxigène absorbé. Si on fait l'expérience dans une cornue munie d'un récipient, l'acide régénéré se condense dans le récipient qui, comme j'ai déjà dit plus haut, contient une eau considérablement acide.

Quand on fait digérer du plomb métallique avec une solution de nitrate de plomb qui a un certain excès d'acide nitrique, on obtient une solution jaune qui contient un mélange de nitrite et de nitrate de plomb neutre. Les deux sels se cristallisent ensemble, et forment des cristaux dont la forme est celle du nitrate, mais qui ont la couleur du nitrite. Je croyais d'abord que ces cristaux jaunes étaient un sel double à deux acides; mais ayant multiplié mes expériences à cet égard, je trouvai qu'ils variaient de couleur ainsi que de composition, selon que la solution était plus ou moins riche en nitrite de plomb. Comme le nitrite est plus facilement soluble dans l'eau que le nitrate, la dernière cristallisation contenait du nitrite en plus grande quantité que la première. J'obtins de ce sel poussé au feu de 67,5 jusqu'à 68,7 parties d'oxide de

plomb. Réduit en poudre et exposé à l'air, il se décompose peu-à-peu, perd la couleur jaune; et lorsqu'on le dissout dans l'eau, il dépose du sous-nitrate de plomb.

Le nitrite de plomb neutre dissout dans l'eau (comme aussi apparemment tous les autres nitrites neutres) possède la propriété de se décomposer à l'air sur-tout lorsqu'on chauffe la solution. Dans un flacon fermé, j'ai longtems remué à $+ 18^{\circ}4$ de température une solution de nitrite de plomb avec l'air atmosphérique: la diminution de l'oxigène de l'air renfermé fut très-peu perceptible, et la solution fut à peine troublée; mais lorsque je chauffai la solution dans un vaisseau ouvert, il se déposa beaucoup de sous-nitrate de plomb formé par l'oxidation de l'acide nitreux. Celui-ci en se transformant en acide nitrique, trouve dans la solution $\frac{2}{3}$ plus de base qu'il ne peut neutraliser, il en résulte un mélange de $\frac{2}{7}$ de sous-nitrate de plomb qui se précipite, et de $\frac{5}{7}$ de nitrate neutre qui reste dans la solution. Si on rapproche la solution du nitrite de plomb, il y a un point de concentration où, à une température qui n'atteint pas encore le point de l'ébullition de l'eau, il commence à se faire une

effervescence lente, pareille à celle d'une liqueur qui fermente. J'ai recueilli le gaz qui se dégage; c'est du gaz nitreux. Il paraît donc que les nitrites ont deux manières de se transformer en nitrates; 1°. en absorbant de l'oxygène de l'atmosphère: le nitrite de plomb produit à cette occasion, comme je viens de le dire, $\frac{4}{15}$ de sous-nitrate, et $\frac{6}{15}$ de nitrate de plomb; et 2°. à une température un peu plus élevée, l'acide nitreux dégage la moitié du radical (l'ammonium) avec la quantité d'oxygène nécessaire pour la formation du gaz nitreux et l'autre moitié de l'ammonium forme de l'acide nitrique avec l'oxygène qui reste; de manière que $\frac{4}{15}$ de l'acide se réduisent en gaz nitreux pour $\frac{6}{15}$ qui restent en état d'acide nitrique. Le nitrite décomposé de cette manière produit un mélange des deux sous-nitrates de plomb. Nous voyons donc que les nitrites ont la propriété de réduire une partie de leur acide pour porter l'autre à un plus haut degré d'acidification, tout comme les sulfites et les phosphites.

J'ai essayé de produire des nitrites à d'autres bases, en précipitant le nitrite de plomb avec les sulfates de ces bases; mais je n'ai encore fait presque d'autres expériences

là dessus , que de me convaincre de leur existence. J'ai , par exemple , précipité une solution de nitrite de plomb avec du sulfate de cuivre , et j'ai obtenu du sulfate de plomb et une solution vert-naissant de nitrite de cuivre. Elle se décomposa lentement à la température ordinaire de l'atmosphère , en se couvrant d'une pellicule de sous-nitrite de cuivre , et en reprenant peu - à - peu la couleur bleue - de - ciel du nitrate de cuivre. Cette décomposition se fit bien vite par la digestion dans un vaisseau ouvert. En traitant une solution de nitrate de cuivre avec du cuivre métallique , je ne pus point obtenir du nitrite de cuivre , apparemment parce que l'oxide de cuivre n'a point la propriété de former un sous-nitrite correspondant à celui du plomb au *minimum*.

Le nitrite d'ammoniaque , préparé de la manière susmentionnée , est un sel sans couleur qui , par une température peu élevée , se décompose avec une extrême facilité. Une solution de ce sel , pas trop concentrée , dégage continuellement des petites bulles de gaz , étant exposée à une température de 40 à 50° ; si on la chauffe au point d'ébullition , elle produit une effervescence en

dégageant une copieuse quantité de gaz ; celui-ci est du gaz azote pur : au moins je n'ai pu y découvrir aucune trace ni de gaz nitreux , ni de gaz azote oxidulé. La solution conserve sa neutralité pendant cette décomposition. J'ai tâché de rapprocher la solution en l'exposant dans des vaisseaux plats à un courant d'air sec. Le sel cristallisé ressemble beaucoup au nitrate d'ammoniaque , dont il contient probablement une petite quantité formée par l'oxidation ultérieure de l'acide nitreux. Je l'exposai dans une petite cornue à une température élevée ; il se fondit , entra en ébullition , et produisit une quantité considérable de gaz. Le gaz ainsi produit ne diminua point de volume par l'addition du gaz oxigène ; il avait toutes les propriétés du gaz azote oxidulé : je ne saurais dire cependant s'il ne contenait point aussi du gaz azote. La décomposition du nitrite d'ammoniaque produisit en même tems une quantité d'eau qui était une solution très-forte d'ammoniaque caustique :

Ces phénomènes ne sont point difficiles à expliquer. Nous avons vu que l'acide nitreux neutralise une quantité de base , dont l'oxigène est $\frac{1}{4}$ de celui de l'acide considéré

comme ayant l'ammonium pour radical , ou $\frac{1}{3}$ de celui de l'acide considéré comme ayant l'azote pour radical , c'est-à-dire, que la quantité d'oxygène que perd l'acide , lorsqu'il se réduit en gaz azote, suffit précisément pour former de l'eau avec l'hydrogène, qui résulte de la décomposition de l'ammoniaque dont l'acide a été neutralisé. C'est cette décomposition qui s'opère dans une solution de nitrite d'ammoniaque exposée à une élévation de température ; le sel se décompose alors entièrement en gaz azote et en eau, sans que la neutralité de la partie non décomposée en soit altérée. Ceci est peut-être la meilleure manière de se procurer le gaz azote dans l'état de la plus parfaite pureté. L'acide et l'ammoniaque produisirent tous les deux une égale quantité de gaz azote ; mais en supposant que l'hydrogène soit un oxide d'ammonium aussi bien que l'azote, l'ammoniaque contient $1 \frac{1}{2}$ fois autant d'ammonium que l'acide. Quand on chauffe le nitrite d'ammoniaque cristallisé, il se décompose à-la-fois de deux manières ; une partie fournit, d'après ce que nous venons de voir dans le nitrite de plomb, du gaz nitreux, du nitrate d'ammoniaque neutre et de l'eau fortement

imprégnée d'ammoniaque, tandis que l'autre partie se décompose en eau et en gaz azote. Mais le gaz azote naissant en même tems que le gaz nitreux, il se combine avec celui-ci et produit du gaz azote oxidulé, dont la quantité est encore plus augmentée par la décomposition du nitrate d'ammoniaque formé pendant la décomposition du nitrite.

Je crois que ces expériences ont jeté du jour sur la véritable composition de l'acide nitrique, ainsi qu'elles ont constaté que l'acide nitreux est un acide spécifique qui forme avec les bases salines des sels d'une nature toute différente de celle des nitrates. Dans l'espace des dix ou douze dernières années qui viennent de s'écouler, quelques chimistes ont tâché de prouver que ce que nous avons jusque-là appelé l'acide nitreux, ne pouvait être considéré comme un acide spécifique, et qu'il n'était qu'une combinaison d'acide nitrique et de gaz nitreux qui se décompose lorsqu'on tâche de la saturer par une base quelconque. Les expériences qu'on a citées pour constater cette idée sur la nature de l'acide nitreux, n'ont cependant pas prouvé ce qu'on voulait avancer.

La connaissance de l'acide nitreux est

nécessaire pour l'explication de quelques phénomènes chimiques de l'acide nitrique qui sans cela seraient très-paradoxaux. L'on sait, par exemple, que l'eau forte, préparée de l'acide nitrique fumant, incolore et étendu d'eau, est un très-mauvais dissolvant tandis que celle qu'on obtient en délayant l'acide fumant rouge, dissout souvent sans l'aide de la chaleur, ce que l'autre n'attaque point même à la température de l'ébullition. Comment serait-il possible que le gaz nitreux condensé par l'acide, produisit cet effet, car dans ces occasions il ne se décompose point? La chose est très-facile à comprendre lorsqu'on sait que l'acide nitreux se décompose beaucoup plus aisément que l'acide nitrique.

La suite au numéro prochain.

S U I T E

Des expériences sur les différentes parties du marronnier d'Inde , commencées le 7 mars 1808 ;

PAR M. VAUQUELIN.

§ III.

Expériences sur les feuilles du marronnier.

Les feuilles qui ont été soumises aux expériences suivantes venant de s'épanouir , elles étaient encore couvertes du duvet dont elles sont garnies dans les écailles.

On a remarqué que ceux de ces poils qui avaient été exposés à la lumière depuis plus longtems avaient acquis une couleur brune de marron , tandis que ceux qui étaient à la base de la tige avaient encore leur couleur blanche

Après avoir dépouillé ces feuilles de leur duvet , on les a écrasées et soumise ensuite à l'action de l'alcool chaud : bientôt celui-ci

s'est chargé de la couleur verte des feuilles , et ces dernières sont devenues brunâtres. Il y a donc deux matières colorantes dans ces feuilles.

En refroidissant , l'alcool a déposé une petite quantité de matière jaunâtre et grenue , qui lavée avec de l'alcool froid , a pris par la dessiccation la consistance et la ductilité de la cire ; elle avait après ce lavage une couleur brune ; elle se fondait et se réduisait en vapeurs blanches par la chaleur sans laisser de résidu.

Mise dans l'acide muriatique oxigéné , elle a blanchi en conservant toujours la consistance et la ductilité de la cire : cependant elle nous a paru un peu plus molle qu'auparavant.

La liqueur alcoolique qui tenait la résine verte en dissolution a été soumise à la distillation ; lorsque l'alcool a été évaporé , le liquide aqueux restant avait déposé une résine verte , liquide et filante.

Le liquide aqueux avait une couleur brune , une odeur d'écorce de cerisier , une saveur astringente , amère et nauséabonde. Il précipitait le fer en brun , la colle-forte en brun foncé très-abondamment ; rougissait fortement le papier de tournesol. Le tannin de

la noix de galle n'y produisait aucun changement.

Ces expériences prouvent que cette liqueur contient une grande quantité de tannin, quoiqu'elle précipite le fer en brun, et non en bleu comme celui de la noix de galle, celui des bourgeons de marronnier, etc. Cette différence tient sans doute à l'absence de l'acide gallique.

Les jeunes feuilles de marronnier épuisées par plusieurs portions d'alcool employées successivement, avaient alors une couleur jaunâtre.

Soumises à l'action de l'eau bouillante elles lui ont communiqué une couleur légèrement brune, de la viscosité et la propriété de mousser par l'agitation.

La liqueur évaporée a fourni une petite quantité de matière brunâtre qui s'est attachée à la capsule en couche mince et brillante comme une gomme. Cette matière brûle en se boursoufflant et exhalant une vapeur fétide, sensiblement ammoniacale : sa dissolution dans l'eau précipite le sulfate de fer en noir et l'acétate de plomb en brun ; elle n'est pas précipitée par la colle-forte ni par le tannin.

Nous pensons que cette substance est une combinaison de matière animale et de tannin insoluble dans l'alcool, et non une gomme, ainsi que l'apparence pourrait le faire croire (1).

(1) Quoique nous fussions convaincus par les propriétés de cette matière et par plusieurs autres expériences dont nous ferons mention ailleurs, que la matière dont il s'agit, est une véritable combinaison de tannin et de matière animale, cependant nous étions embarrassés pour expliquer sa dissolution dans l'eau, puisque cette combinaison n'est pas soluble par elle-même.

Nous soupçonnâmes que ce pouvait être à la faveur des acides, et particulièrement de l'acide acétique dans quelques cas, et de l'acide phosphorique, etc., dans d'autres.

Pour mettre ce soupçon à l'épreuve de l'expérience, nous combinâmes jusqu'à saturation réciproque le tannin de la noix de galle avec la colle animale, et nous mîmes une portion du précipité bien lavé avec de l'acide acétique, et l'autre avec l'acide phosphorique qui en effet dissolvirent le tannate de gélatine à l'aide d'une chaleur douce.

La colle-forte, ni le tannin de la noix de galle ne produisirent aucun effet dans ces dissolutions. Mais celles-ci précipitaient bien le fer en noir, l'acétate de plomb en jaune, etc.

L'alcool précipitait aussi le tannate de ces dissolu-

Lorsque les feuilles ainsi traitées par l'alcool et par l'eau furent desséchées à l'air, elles avaient beaucoup diminué de volume, et leur couleur blanchâtre avait passé au jaune-fauve.

Soumises à la distillation, elles ont fourni une vapeur ammoniacale si forte qu'on pouvait à peine la supporter, et le produit liquide de la distillation était aussi très-alkalin.

Ce liquide faisait une vive effervescence avec les acides, colorait la dissolution de fer en noir sale, et la précipitait même après avoir été saturée par l'acide muriatique.

tions; en sorte que dans les expériences où nous avons traité les parties du marronnier par l'alcool, il n'y pouvait rester d'acide acéteux pour opérer dans l'eau la dissolution du tannate de gélatine; mais il pouvait y rester de l'acide phosphorique qui n'est pas très-soluble dans l'alcool désflegmé.

Nous avons remarqué qu'après avoir dissout le tannate de gélatine dans les deux acides ci-dessus, si nous les faisons bouillir, elles devenaient opaques et blanches comme du lait sans former de précipité distinct: c'est peut-être des combinaisons pareilles ou analogues, qui dans beaucoup de cas où l'on fait bouillir des infusions végétales, les trouble et s'oppose à leur filtration?

Le charbon resté dans la cornue , réduit en cendres , n'a fourni aucune trace d'alcali ; l'acide muriatique a dissout la cendre sans effervescence ; l'ammoniaque a séparé de la dissolution du phosphate de chaux ; le carbonate de potasse n'a point formé ensuite de précipité dans la même liqueur. Mais l'eau de chaux versée dans cette liqueur , ainsi précipitée par l'ammoniaque , y a encore produit un précipité de phosphate de chaux ; ce qui prouve qu'elle contenait un phosphate soluble.

Le charbon des jeunes fleurs de marronnier s'est comporté de la même manière , ainsi qu'on le verra plus bas.

L'on remarquera que quand les feuilles ont été épuisées de ce qu'elles contiennent de soluble dans l'alcool et dans l'eau , elles fournissent à la distillation un produit alcalin comme les substances animales ; et que l'alcali est accompagné d'acide gallique ou de tannin ; ce qui confirme l'opinion que nous avons émise plus haut , sur l'existence d'un tannate de gélatine dans les feuilles du marronnier.

*Examen de la résine ou matière verte des
feuilles du marronnier.*

1°. Cette résine en passant dans l'alcool et même après en avoir été séparée, conserve sa couleur verte naturelle.

Elle garde aussi assez longtems sa molesse: cependant elle finit par devenir sèche lorsqu'elle est exposée à l'air en couches minces.

2°. Elle n'a d'abord que peu de saveur; mais quelque tems après, elle produit une sensation d'amertume dans la bouche. Son odeur est légère : *c'est une odeur foie.*

3°. Elle s'unit à la solution de potasse étendue d'eau; cette combinaison prend une couleur jaune, qui devient verte par la chaleur de l'ébullition, et produit une écume comme la bile.

4°. La dissolution de cette résine dans la potasse est précipitée en vert pâle par les acides, mais incomplètement, comme cela arrive à l'égard de la bile.

5°. L'acétate de plomb y fait sur-le-champ un précipité très-abondant d'un vert-jaunâtre, ainsi que cela a lieu encore pour la bile.

6°. L'acide muriatique oxigéné blanchit

sur-le-champ cette dissolution, qui reste laiteuse et ne précipite rien : on remarque encore la même chose pour bile.

Sans prétendre établir ici de ressemblance exacte entre la résine des feuilles et la résine de la bile, nous ferons cependant quelques remarques à ce sujet.

1°. La bile des animaux herbivores a, en général, une couleur plus verte que celle des animaux carnivores, les *poissons exceptés*.

2°. La bile des animaux herbivores est plus verte, lorsqu'ils mangent des plantes fraîches que quand ils sont au sec.

3°. La bile des animaux herbivores abandonnée à l'action de ses propres éléments jaunit, mais redevient verte par la chaleur et l'évaporation, ce qui arrive aussi à la couleur verte des végétaux.

4°. La résine de la bile se dissout dans les alcalis, l'alcool et les corps gras, comme la résine des plantes.

5°. La saveur de la résine de bile est amère, et celle de la résine des plantes l'est aussi, mais beaucoup moins.

Examen des feuilles de marronnier parfaitement développées.

Ces feuilles, réduites en pulpe, ont été épuisées par quatre portions d'alcool employées successivement, à une chaleur douce; la dernière portion seulement a bouilli pendant quelque tems sur ces feuilles.

Ces quatre portions d'alcool, et sur-tout la dernière, ont déposé, par le refroidissement, des flocons verdâtres qui avaient les propriétés de la cire.

Les feuilles ainsi épuisées avaient une couleur jaune-fauve.

La liqueur ayant été distillée pour en séparer l'alcool, la résine a commencé à se précipiter aussitôt que la quantité d'esprit-de-vin est devenue insuffisante pour la tenir toute entière en dissolution: enfin lorsque la totalité de l'alcool fût évaporée, l'eau de végétation des feuilles restant dans la cornue avait une couleur rouge-brun.

Ces deux matières, examinées séparément, nous ont présenté les mêmes propriétés que celles qui avaient été précédemment extraites des feuilles non encore épanouies. Ainsi la partie soluble dans l'eau avait une saveur

amère et astringente ; précipitait abondamment la colle-forte ; le fer en brun , l'acétate de plomb en jaune , l'eau de chaux en blanc-jaunâtre , et elle rougissait fortement la teinture de tournèsol.

L'infusion aqueuse de ces feuilles , auparavant épuisée par l'alcool , a présenté aussi les mêmes propriétés que celle des feuilles non épanouies faite précédemment.

Infusion des feuilles de marronnier dans l'acide nitrique affaibli.

Après avoir épuisé des feuilles , comme nous l'avons dit , par l'eau et par l'alcool , on les a mises en infusion dans l'acide nitrique très-affaibli , ce qui n'a cependant pas empêché qu'elles n'aient jauni , et que l'acide nitrique n'ait pris lui-même une teinte jaune.

L'acétate de plomb mis dans l'acide nitrique qui avait séjourné sur ces feuilles , y a formé un précipité blanc abondant.

Ce précipité , lavé et mis dans de l'eau hydrosulfurée , a donné une liqueur acide qui par l'évaporation spontanée a fourni des cristaux extrêmement acides.

Ces cristaux noircissaient au feu, et laissaient une petite quantité de charbon : ce charbon lavé a encore donné à l'eau une acidité sensible, et la propriété de précipiter l'eau de chaux en flocons.

Avant qu'on ne mît de l'acétate de plomb dans l'acide nitrique, l'oxalate d'ammoniaque y démontrait la présence de la chaux, ce qui annonce que les acides en question y étaient unis à la chaux (1).

Une autre portion de ces feuilles ayant été

(1) Lorsque l'oxalate d'ammoniaque produisait dans l'infusion des différentes parties du marronnier dans l'acide nitrique, un précipité, nous pensions que la chaux qui en était la cause, s'y trouvait au moins en partie combinée avec d'autres acides que celui de l'oseillé. Mais l'expérience suivante nous a démontré que cet effet peut arriver lors même qu'il n'y a que de l'oxalate de chaux en dissolution dans l'acide nitrique. En effet, nous avons dissout de l'oxalate de chaux dans l'acide nitrique, et après avoir étendu la liqueur d'une grande quantité d'eau, nous y avons versé de l'oxalate d'ammoniaque, et nous avons obtenu sur-le-champ un précipité abondant, et si l'on ajoute une assez grande quantité d'oxalate d'ammoniaque, il ne reste pas une quantité sensible de chaux dans la liqueur, parce que l'ammoniaque sature l'acide nitrique, et l'acide oxalique mis en liberté n'a pas d'action bien marquée sur l'oxalate de chaux.

mise en macération dans l'acide muriatique, celui-ci, exprimé et filtré au bout de quelques jours, a présenté les propriétés suivantes.

Une quantité d'ammoniaque insuffisante pour saturer l'acide muriatique y a fait naître un précipité blanc qui nous a présenté toutes les propriétés de l'oxalate de chaux.

La liqueur ensuite filtrée et entièrement saturée par l'ammoniaque, a produit un précipité jaune qui avait toutes les propriétés du phosphate de chaux.

Il y a donc dans les feuilles de marronnier, 1°. de la résine verte; 2°. du tannin en grande quantité; 3°. une matière amère qui accompagne le tannin; 4°. de l'oxalate de chaux; 5°. du phosphate de chaux; 6°. une grande quantité de matière ligneuse; 7°. une matière véégéto-animale qui produit beaucoup d'ammoniaque par la décomposition. (*Voy. la distillation des jeunes feuilles de marronnier.*)

Combustion des feuilles de marronnier traitées par l'alcool, l'eau et l'acide muriatique successivement.

Les cendres des feuilles de marronnier, nonobstant tous les lavages qu'elles avaient

subis avec divers agens , ont encore donné beaucoup de phosphate de chaux , du carbonate de la même base , une grande quantité de silice , et une petite quantité de fer ; ainsi il faut ajouter encore aux élémens ci-dessus énoncés , la silice et l'oxide de fer.

§ IV.

Expériences sur les fleurs de marronnier non encore épanouies.

Les fleurs de marronnier non épanouies avec leur péduncule commun ont été broyées dans un mortier et mises ensuite dans l'alcool : celui-ci a pris une couleur verte , et celle des fleurs est devenue rougeâtre.

L'infusion alcoolique de ces fleurs soumise à l'évaporation , jusqu'à réduction à la sixième partie de son volume , a laissé déposer pendant le refroidissement des flocons blanchâtres qui étaient sans doute de la cire , mais dont la quantité était trop petite pour qu'on ait pu les soumettre à des essais capables de le prouver.

Cette même liqueur , réduite à siccité par une chaleur douce , a laissé une petite quantité de matière verte brunâtre , mais en beau-

coup plus petite proportion que les feuilles , par la raison qu'il n'y a eu ici que les jeunes calices non encore développés, dans lesquels les fleurs étaient enveloppées, qui aient fourni de cette résine verte.

Cette expérience en est restée là , elle est donc incomplète.

*Expériences sur les fleurs épanouies de
marronnier.*

Des pétales de fleurs de marronnier mis en digestion dans l'alcool pendant cinq à six jours , communiquèrent à ce fluide une couleur jaune ambrée. Les fleurs sont devenues transparentes, et les taches roses qu'elles ont à leur centre et qui ne se développe qu'après la fécondation, ont disparu , et des taches jaunes sont restées à leur place.

L'alcool séparé de ces fleurs par la pression , et évaporé, a donné un extrait jaune rougeâtre , d'une saveur sucrée d'abord et ensuite amère. Avec la matière sucrée, soluble dans l'eau, il y avait une substance rouge , de consistance molle, qui avait tous les caractères d'une résine. C'est cette résine qui donnait à l'extrait la saveur amère dont nous venons de parler. L'extrait sucré redissout

dans l'eau, et séparé par ce moyen de la résine rouge, ne contenait point de tannin, car il ne précipitait point la colle-forte; il ne contenait pas non plus de matière animale, puisque la noix de galle n'y produisait aucun changement.

L'acétate de plomb y formait un précipité jaune, probablement dû à la matière colorante jaune. Le nitrate d'argent ni le muriate de baryte n'ont pas occasionné de changement dans la dissolution de cette matière sucrée.

Traitée par l'acide nitrique elle a donné une assez grande quantité d'acide oxalique: abandonnée à l'air elle se moisit très-promp-tement.

Traitement des pétales de marronnier par l'eau.

Après avoir épuisé les fleurs de marronnier de tout ce qu'elles contenaient de soluble dans l'alcool, on les a mises en macération dans l'eau. Quoique celle-ci se soit à peine colorée, elle a cependant pris un peu de viscosité et la propriété de mousser par l'agitation.

Evaporée à siccité, cette eau a laissé un

léger enduit sec et transparent qui exhalait en brûlant l'odeur des matières animales traitées de la même manière, et dont la solution dans l'eau était sensiblement troublée par l'infusion de noix de galle.

Il y avait une si petite quantité de cette matière que nous n'avons pas pu en pousser plus loin l'examen.

Combustion des pétales de marronnier.

Ces pétales ont fourni une cendre blanche, un peu jaunâtre qui s'est dissoute avec effervescence dans l'acide nitrique, et dont la dissolution, après avoir bouilli, a donné un précipité par l'ammoniaque.

• La liqueur a été ensuite encore abondamment précipitée par l'oxalate d'ammoniaque.

Ainsi les pétales du marronnier contiennent :

- 1°. Une résine jaune-rougeâtre.
- 2°. Une matière sucrée qui donne beaucoup d'acide oxalique.
- 3°. Une matière animale.
- 4°. Un peu de cire.
- 5°. Du phosphate de chaux, et probablement de l'oxalate de la même base.

6°. De la silice et du fer.

Les pétales du marronnier diffèrent des autres parties de ce végétal que nous avons examinées jusqu'ici en ce qu'ils contiennent une matière sucrée, point de tannin, d'acide gallique, ni de matière verte.

§ V.

*Expériences sur les étamines du marronnier.**Traitement par l'alcool.*

Les étamines soumises à nos expériences portaient encore leurs anthères; les unes étaient ouvertes et les autres encore fermées. Ces organes mis dans l'alcool lui ont communiqué promptement une couleur rouge-jaunâtre.

Au bout de six jours, l'alcool décanté a été soumis à l'évaporation en vaisseaux clos. Lorsque l'alcool a été évaporé, une résine rouge, molle et filante s'est séparée de la liqueur.

Le liquide d'où cette résine s'était précipitée avait une couleur rouge-brune, une saveur sucrée et légèrement amère: ce liquide étendu d'eau précipitait en blanc-jaunâtre la solution de colle forte.

Les étamines de marronnier contiennent donc trois matières solubles dans l'alcool , savoir : 1°. de la résine rouge-jaunâtre , qui paraît avoir été produite , au moins pour la plus grande partie , par les anthères des étamines , car elle a la même couleur qu'eux ;

2°. D'une matière sucrée dont la légère amertume était due à un peu de résine qui y était restée ;

3°. Du tannin en quantité notable.

Il y avait aussi , probablement , parmi ces matières quelques sels , mais la petite quantité sur laquelle nos essais ont été faits , ne nous a pas permis de reconnaître leur nature.

Traitement par l'eau des étamines de marronnier épuisées par l'alcool.

Les étamines de marronnier épuisées par l'alcool , mises en macération dans l'eau , n'ont communiqué à ce fluide aucune couleur sensible ; cependant il avait acquis une certaine viscosité , et la propriété de se moisir très-promptement. Il est vraisemblable que cette propriété est due à une matière végétale animale semblable à celle des pétales ; cependant cette liqueur n'avait pas d'odeur putride.

§ VI.

Expériences sur les jeunes marrons au moment où le fleur a tombé.

Ces marrons garnis encore de leurs pistils broyés et mis en macération dans l'alcool où ils ont resté pendant un mois, ont communiqué à ce fluide une couleur brune-foncée.

La liqueur filtrée, et soumise à l'évaporation, a déposé vers la fin une résine verte et amère: la liqueur dégagée de cette résine, avait alors une odeur de pommes cuites, ou plutôt de sirop de pommes.

Par le refroidissement, la liqueur ci-dessus concentrée s'est prise en gelée d'une couleur jaune. Cette gelée lavée à l'eau froide, a fourni une liqueur qui n'était plus que légèrement amère, mais qui était astringente, qui précipitait la solution de colle en jaunâtre, et le fer en noir, ce qui prouve qu'elle contenait du tannin et un acide; elle rougissait, en effet, la teinture de tournesol.

L'eau de chaux versée dans cette liqueur a formé un précipité qui a pris par la calcination une couleur noire, comme celle de

l'oxide de manganèse , qui n'a pas brûlé au feu , et n'a cependant pas donné d'acide muriatique oxigéné par l'acide muriatique ordinaire.

Il paraît que ce précipité était formé pour la plus grande partie d'oxide de fer.

La liqueur d'où l'eau de chaux avait séparé la matière dont on vient de parler , soumise à la distillation à une chaleur douce , a fourni une petite quantité d'ammoniaque , et la liqueur filtrée et saturée par l'acide nitrique a donné avec le nitrate d'argent et l'acétate de plomb des précipités qui avaient toutes les propriétés des muriates de ces métaux.

Ainsi , il paraît que l'ammoniaque était combinée dans ces jeunes marrons avec l'acide muriatique , c'est-à-dire , à l'état de sel ammoniac.

Après avoir traité , ainsi qu'il vient d'être dit , les embryons de marronnier par l'alcool , on les a soumis à l'action de l'eau. Celle-ci a pris , au bout d'un certain tems , une saveur et une odeur qui avait quelque analogie avec celle du lait aigri , ou mieux encore avec l'eau-mère des amidoniers.

La liqueur passée avec expression à travers un linge fin avait un aspect laiteux qui

paraissait être dû à de l'amidon très-divisé qu'elle tenait en suspension. Par le repos cette matière blanche s'est déposée, et la liqueur éclaircie a été réduite à un petit volume par l'évaporation : dans cet état elle était épaisse et visqueuse, elle contenait en suspension des flocons brunâtres qui s'étaient formés pendant l'évaporation. L'infusion de noix de galle ne l'a troublée que légèrement; cependant l'alcool en a séparé une matière floconneuse qui avait l'apparence d'une gomme, à moins que ce ne fût une combinaison saturée de matière animale et de tannin : c'est ce que nous n'avons point vérifié. La matière suspendue dans la liqueur, et qui avait l'aspect de l'amidon, ayant été desséchée et mise sur des charbons, a exhalé une odeur piquante et empyreumatique qui n'avait rien d'analogue avec celle de l'amidon brûlé. Il paraît plutôt que cette matière est de nature ligneuse dans laquelle il y a un peu de matière végéto-animale.

Une portion de cette substance soumise à l'action de l'eau bouillante ne s'est gonflée ni dissoute; l'eau n'en tenait pas un atome en dissolution.

Une portion des embryons lavés successivement et plusieurs fois avec de l'alcool et

de l'eau, brûlée dans un creuset de terre blanche, a exhalé pendant la combustion une fumée jaune, ayant au commencement une odeur piquante, et sur la fin celle de l'huile empyreumatique ammoniacale. Elle a fourni une petite quantité de cendre blanche soluble en entier, sans effervescence, dans l'acide muriatique.

La dissolution de cette cendre mêlée à de l'ammoniaque a donné un précipité blanc, floconneux, qui était du phosphate de chaux.

La liqueur n'a plus ensuite formé de précipité par le carbonate de potasse.

Une autre portion de ces embryons semblable à la première, ayant été distillée, a fourni de l'eau acide, une assez grande quantité d'huile noire, lourde et épaisse : cette liqueur acide exhalait une forte odeur d'ammoniaque par la potasse. Ce produit était donc formé d'acétate d'ammoniaque avec excès d'acide.

Ces embryons ont laissé une assez grande quantité de charbon.

Une troisième portion des mêmes embryons mis dans l'acide acétique s'y sont ramollis, singulièrement gonflés, et sont devenus demi-transparens.

L'acide acétique avait acquis de la viscosité, et la propriété d'écumer par l'agitation : cet acide filtré et mis avec de l'alcool, est devenu laiteux sans cependant laisser rien déposer : l'infusion de noix de galle y a aussi produit un trouble, mais n'y a pas déterminé de précipité. Enfin cet acide évaporé a laissé un résidu brunâtre peu abondant.

Ces propriétés paraissent être dues à une petite quantité de matière végéto-animale dissoute par l'acide acétique.

§ VII.

Expériences sur l'écorce du fruit du marronnier d'Inde. Enveloppe commune charnue. Brou.

Cette écorce mise dans l'alcool a communiqué à ce fluide une couleur jaune, une saveur amère analogue à celle du quinquina. Cette liqueur évaporée s'est prise en gelée jaune contenant quelques parties vertes. Cette gelée lavée avec de l'eau, et la liqueur filtrée avait une saveur amère, encore plus analogue à celle du quinquina. Soumise aux réactifs, elle a présenté les propriétés suivantes :

1°. Elle rougit très-fortement le papier de tournesol.

2°. L'eau de chaux la précipite en flocons jaunâtres.

3°. L'oxalate d'ammoniaque en blanc grenu.

4°. L'acétate de plomb en jaune floconneux.

5°. Le sulfate de fer, d'abord aucun changement, mais après avoir saturé l'excès d'acide, en bleu noirâtre.

L'acide libre contenu dans cette infusion était de l'acide phosphorique, car précipitée par l'ammoniaque, cette infusion donnait encore ensuite un précipité par l'eau de chaux. Ainsi cette liqueur contenait du phosphate de chaux avec un excès d'acide.

6°. Cette même dissolution précipite en jaune le muriate de platine, ce qui annonce un sel à base de potasse ou d'ammoniaque.

7°. Le nitrate de baryte y forme un précipité assez abondant, insoluble dans l'acide nitrique (1).

(1) L'infusion alcoolique de l'écorce extérieure des marrons, évaporée à siccité et reprise par l'eau, a laissé une substance qui avait toutes les propriétés de la résine.

Cette résine reprise par l'alcool a laissé une poudre rougeâtre qui exhalait, en brûlant, l'odeur des matières

Il y avait donc dans l'infusion de l'écorce extérieure des marrons d'Inde, 1°. du tannin et peut-être de l'acide gallique.

- 2°. Une sel à base de potasse.
- 3°. Un sel à base de chaux.
- 4°. De l'acide sulfurique.
- 5°. De l'acide phosphorique.
- 6°. Une substance amère colorée.
- 7°. Probablement un acide végétal.
- 8°. Une résine en assez grande quantité.
- 9°. De l'oxide de fer.
- 10°. De l'oxide de manganèse.

L'infusion aqueuse de l'enveloppe extérieure des marrons d'Inde, épuisée par l'alcool, nous a présenté à-peu-près les mêmes propriétés, mais dans des degrés moins marqués.

Ces enveloppes, après avoir subi l'action successive de l'alcool et de l'eau, soumise à la combustion, ont fourni une cendre composée,

animales, et a fourni une cendre brune qui s'est dissoute dans l'acide muriatique en lui donnant une couleur jaune. Cette dissolution des cendres précipitait en bleu par le prussiate de potasse, et en blanc rosé par l'ammoniaque.

- 1°. D'un peu d'alcali.
- 2°. De phosphate de potasse.
- 3°. De phosphate de chaux.
- 4°. De carbonate de chaux.
- 5°. De fer oxidé.
- 6°. De silice.

Nous n'avons point examiné le fruit du marronnier à l'état de maturité. M. Baumé en a fait autrefois une analyse très-complète, et on sait qu'il y a trouvé une matière amy-lacée, une substance résineuse, un principe amer et astringent : il y a aussi une matière animale.

§ VIII.

Expériences sur les cloisons du fruit du marronnier d'Inde.

L'infusion alcoolique de ces cloisons avait une couleur jaune pâle, une saveur très-amère, mais moins astringente que celle de l'enveloppe intérieure; du reste présentant à-peu-près les mêmes propriétés aux réactifs : ainsi elle contenait de la résine, un acide, du tannin, etc.

L'infusion aqueuse concentrée, à offert les phénomènes suivans par les réactifs :

1°. Saveur acide, salée et un peu nauséabonde.

2°. Précipite par l'eau de chaux.

3°. *Idem*, par l'ammoniaque, et dans ce dernier cas la liqueur filtrée précipite encore par l'eau de chaux.

4°. Précipite abondamment par le muriate de platine.

5°. Ne noircit point la solution du sulfate de fer.

Ainsi cette infusion aqueuse contient,

1°. Du phosphate du chaux.

2°. Un acide libre qui est peut-être l'acide phosphorique.

3°. Un sel à base de potasse.

4°. Une matière muqueuse.

5°. Probablement quelque acide végétal.

*Combustion des cloisons du fruit du
marronnier d'Inde.*

Cette cendre avait une couleur brune ; elle était dure et agglutinée ; sa saveur était salée et légèrement alcaline : aussi rétablissait-elle la couleur du papier de tournesol rougie par un acide.

Sa lessive aqueuse saturée par l'acide muriatique n'a que très-légèrement précipité par

l'eau de chaux ; ce qui prouve qu'elle ne contenait presque pas de phosphate alcalin.

Cette cendre lavée et fondue avec du borax a coloré le verre en jaune , effet qui est dû à du fer oxidé.

Cette même cendre lavée, mise dans l'acide muriatique, s'y est dissoute, moins une petite quantité de silice ; et cette dissolution s'est opérée avec effervescence. Elle précipitait par l'ammoniaque en blanc-jaunâtre ; en bleu par le prussiate de potasse : et une fois précipitée par l'ammoniaque , elle précipitait par l'oxalate d'ammoniaque.

Ces expériences prouvent que les cendres des cloisons, quoique bien lavées, contiennent, 1°. un peu de phosphate de potasse ; 2°. du phosphate de chaux ; 3°. du carbonate de chaux ; 4°. du fer oxidé ; 5°. de l'alcali ; 6°. de la silice.

§ IX.

Expériences sur les enveloppes intérieures du marron d'Inde. Enveloppe particulière à chaque fruit.

L'infusion alcoolique des enveloppes intérieures des marrons avait une couleur rouge

foncée, une saveur extrêmement amère et astringente. Elle précipitait la colle-forte, et le sulfate de fer très-abondamment ; enfin elle rougissait fortement le papier de tournesol.

L'infusion aqueuse de cette enveloppe nous a présenté à-peu-près les mêmes propriétés, et de plus elle est précipitée par les acides, par l'ammoniaque et l'eau de chaux,

Cette enveloppe contient donc,

- 1°. Une substance amère.
- 2°. Du tannin abondamment.
- 3°. Un acide libre (phosphorique).
- 4°. Quelques sels à base de chaux, et de la résine.

§ X.

Résumé.

En comparant les résultats obtenus par les opérations auxquelles nous avons soumis les diverses parties du marronnier, on remarquera qu'elles sont presque toutes formées des mêmes principes, que les progrès de la végétation n'apportent pas d'altération dans la nature de ces principes ; que seulement

leurs rapports sont quelquefois changés ; que ces élémens sont principalement ,

1°. Des résines liquides assez analogues à la térébenthine.

2°. Des résines sèches , ayant quelque rapport avec la poix-résine ordinaire.

3°. Une huile grasse , ressemblant à de l'huile d'olives ancienne.

4°. Du tannin en grande quantité.

5°. De l'acide gallique.

6°. Une matière amère.

7°. Une combinaison de tannin et de substance animale.

8°. Des acides phosphorique , acétique et différens sels.

On remarquera de plus que les résines et la matière animale se trouvent dans tous les organes du marronnier , même dans les fleurs et dans le fruit , mais que le tannin n'existe point dans les pétales qui contiennent au contraire une matière sucrée.

On ne verra pas , sans doute , sans quelque intérêt , cette grande quantité de résine et de matière grasse répandue sur tous les organes délicats de cet arbre , destiné à vivre dans des climats plus chauds , pour les pré-

server de l'action du froid et de l'humidité assez fréquente dans la saison où ce végétal fleurit.

La combinaison du tannin avec la matière animale doit contribuer aussi à la conservation des organes de la reproduction du marronnier.

FAITS ET OBSERVATIONS

Pour servir à l'histoire des combinaisons de l'oxide de plomb jaune avec les acides nitrique et nitreux.

Lus à la première Classe de l'Institut, le 29 juin 1812.

PAR M. CHEVREUL.

I. M. Proust ayant observé que le nitrate de plomb octaèdre bouilli avec des lames de ce métal, était converti en un sel jaune feuilleté, en a conclu que le plomb s'était oxidé aux dépens de la litharge, base du nitrate octaèdre, et qu'en conséquence il y avait un oxide plus au *minimum* que celle-ci. M. Thomson, dans un travail sur le plomb, a repris l'examen du sel jaune décrit par M. Proust : il a été conduit par ses expériences à le regarder comme un sel qui ne différait du nitrate octaèdre que par un excès de base. Dans son *Système de chimie*, M. Thomson a renoncé à cette opinion pour adopter celle de M. Proust ;

mais en même tems il a fait observer que la quantité d'oxigène de l'oxide *au minimum* différait très-peu de celle de la litharge. Il n'a d'ailleurs ajouté aucun nouveau fait pour prouver l'existence d'un nouvel oxide de plomb.

2. Dans un moment où l'esprit et l'expérience des chimistes recherchent avec soin les lois qui président à la combinaison des corps, j'ai été surpris du peu d'attention qu'on donnait à un sel qui devait contenir un oxide nouveau, et porter à quatre le nombre des oxides d'un seul métal. Cette considération m'a engagé à résoudre les questions suivantes : existe-t-il un oxide de plomb moins oxidé que la litharge ? Si cet oxide existe, quelle quantité d'oxigène contient-il, et dans quel rapport cette quantité se trouve-t-elle avec celle qui constitue l'oxide jaune, l'oxide rouge et l'oxide puce de plomb ?

3. La première recherche qui devait m'occuper était l'analyse du nitrate de plomb octaèdre ; car je ne pouvais déterminer la proportion d'oxigène que le plomb absorbe pour se dissoudre dans le nitrate, qu'en connaissant parfaitement la proportion des élémens de ce sel, puisque c'était eux qui

fournissaient au métal l'oxygène dont il avait besoin. Je pris du nitrate octaèdre qui avait été cristallisé deux fois ; je le lavai avec de l'eau ; je le fis égoutter , et je le réduisis en poudre. Je le séchai en l'exposant pendant plusieurs jours au soleil , et ensuite je le fis chauffer sur un papier. Ce nitrate fut divisé en plusieurs quantités exactement pesées , pour servir aux diverses recherches que je vais exposer.

4. Je mis 5 grammes de nitrate dans un creuset de platine pesant 1 once 4 gros 45 grains. Je l'exposai à un feu gradué , afin de réduire le sel à sa base. Je retirai le creuset du feu , lorsqu'il ne se dégagait plus de vapeurs nitreuses. Je le pesai et je le chauffai de nouveau au rouge , pour voir si tout l'acide avait été volatilisé. Lorsque je vis qu'il n'y avait plus de diminution de poids , je trouvai qu'il fallait mettre dans le bassin de la balance où était le creuset 1,65 gramme pour établir l'équilibre. Ce poids représentant celui de l'acide contenu dans 5 grammes de nitrate de plomb , il s'ensuit que ce sel est formé de

Acide 33 . 100

Oxide 67 . 203

résultat qui diffère très-peu de celui de M. Berzélius. Cet habile chimiste a trouvé

Acide 32,7775

Oxide 67,2225

5. Avant de commencer l'examen du sel jaune, je voulus connaître l'action de l'oxide de plomb sur le nitrate de plomb. Je fis chauffer dans l'eau bouillante poids égaux de ces deux matières ; je filtrai la liqueur encore chaude dans un flacon. Quand celui-ci fut rempli, je le fermai afin que la liqueur n'eût pas le contact de l'acide carbonique de l'atmosphère. Par le refroidissement, il se déposa des cristaux en écailles nacrées de nitrate de plomb. (1) Ce sel a une légère saveur sucrée et astringente. Il cristallise en écailles ou en petites aiguilles ; il n'est point acide ; quand on fait passer un courant d'acide carbonique dans sa solution, on le réduit en nitrate octaèdre et en carbonate. 200 parties de nitrate chauffées dans un creuset de platine, ont perdu par la chaleur 39,72 parties. Avant de décom-

(1) J'appellerai ce sel *nitrate de plomb*, et le nitrate octaèdre, *nitrate acide*.

poser ce sel, je m'étais assuré qu'il ne laissait plus dégager d'eau lorsqu'on le chauffait dans un tube de verre fermé et très-long. Le nitrate est donc formé de

Acide	19,86 . 100
Oxide	80,14 . 403

Cette analyse confirme la loi établie par M. Wollaston pour la combinaison des élémens des sels; car dans le nitrate de plomb, on voit que la quantité de la base est double de celle contenue dans le nitrate acide.

6. Le nitrate de plomb diffère tellement du sel jaune par ses propriétés physiques, qu'il était impossible de les regarder comme identiques et d'adopter la première opinion de M. Thomson; et ce qui confirma la différence qui existait entre ces deux sels, c'est qu'ayant préparé un peu de sel jaune, je vis qu'il dégageait du gaz acide nitreux avec l'acide nitrique, tandis que le nitrate n'en dégageait pas. Dès ce moment, je pensai avec M. Proust qu'il y avait un oxide plus au *minimum* que la litharge.

7. Pour déterminer la quantité d'oxigène de cet oxide, je mis dans un matras 350 grammes

d'eau, 4 grammes de nitrate acide, et 6 gram. de plomb coupé en petite lames ; je fis bouillir, et j'eus soin de verser de l'eau bouillante dans le matras à mesure qu'il s'en évaporait. La liqueur devint peu-à-peu d'un beau jaune, et au bout de deux heures d'ébullition, la couleur était à son *maximum* d'intensité ; après ce tems, elle diminua peu-à-peu et finit par disparaître entièrement. Il se déposa dans le cours de l'opération une matière blanche qui ressemblait à de l'hydrate ou à du carbonate de plomb. Après une ébullition de douze heures, le nitrate paraissant n'avoir plus d'action sur le métal, je décantai rapidement la liqueur dans un vase que je bouchai exactement. Le plomb séché pesait 0,6 gramme ; il y avait donc eu 5,4 grammes de plomb de dissous par 4 grammes de nitrate. Ce résultat est bien éloigné de celui de Thomson qui dit que 100 grains de nitrate ne peuvent dissoudre que 44 grains de plomb.

8. Il était facile de déterminer la proportion des élémens de l'oxide de plomb au *minimum*, puisqu'on savait la quantité de métal qui avait été dissoute par le nitrate ; mais deux considérations m'empêchèrent de le faire. Premièrement, la couleur jaune

que le nitrate avait prise en dissolvant du plomb, était assurément due à la dissolution de ce métal; mais cette couleur ayant disparu, n'était-il pas vraisemblable que l'oxygène atmosphérique était la cause de cette décoloration? En second lieu, la matière blanche qui s'était déposée ne provenait-elle pas de l'absorption de l'oxygène ou de celle de l'acide carbonique de l'air. Pour apprécier l'influence des agens extérieurs, je répétai l'expérience dans l'appareil que je vais décrire. Dans un matras semblable à celui qui m'avait servi dans l'expérience citée plus haut, je mis de l'eau bouillie avec 4 grammes de nitrate acide et 6 grammes de plomb. J'adaptai au matras deux tubes de verre, l'un en S, destiné à remplacer l'eau qui se vaporisait, l'autre doublement recourbé qui allait s'engager dans la partie supérieure d'une cloche de verre remplie d'air. J'avais mis dans l'intérieur de cette cloche, qui reposait dans un bain de lait de chaux, un verre à patte contenant un mélange de fer et de soufre humecté. Après trois jours, l'oxygène des vaisseaux ayant paru absorbé ainsi que l'acide carbonique, je mis le feu sous l'appareil, et l'ébullition du liquide fut soutenue pendant

quatorze heures. Lorsque l'eau commença à bouillir, elle devint jaune; *la couleur s'affaiblit après deux heures et disparut enfin*; il y eut également, comme dans l'expérience précédente, *précipitation de matière blanche*. Il était évident, d'après cela, que l'oxigène et l'acide carbonique de l'air n'étaient point la cause de ces phénomènes. Quand l'opération fut terminée, je laissai reposer la liqueur, et je la décantai dans un flacon qui fermait exactement. Je passai de l'eau dans le matras pour en détacher la *matière blanche*, ainsi que le plomb qui n'avait pas été dissout. Celui-ci lavé et bien sec pesait 6 décigrammes; la poudre blanche fut traitée par l'acide nitrique faible. Elle fut dissoute sans effervescence, à l'exception d'une poudre noire pesant 2 centigrammes, qui n'était autre chose que du sulfure de plomb; comme ce sulfure faisait partie du plomb employé dans l'expérience, il est clair qu'il faut le réunir à celui qui n'avait pas été dissout; par conséquent les 4 grammes de nitrate avaient dissout 5,38 grammes de métal. Comme les parois du matras étaient opaques, je les lavai avec de l'acide nitrique faible, et je réunis ce lavage à la solution de la *matière*

blanche. Malgré ce lavage, elles étaient toujours opaques; enfin, en les regardant de près, je m'assurai que le verre avait été dépoli; et ce qui m'en convainquit, c'est qu'en faisant évaporer la dissolution nitrique à siccité, et en reprenant le résidu par l'eau, j'obtins 5 centigrammes de *silice*. La partie soluble dans l'eau du résidu, était du nitrate de plomb, lequel contenait 47 centigrammes d'oxide jaune; la *matière blanche* était donc formée de *silice* et d'*hydrate de plomb* retenant peut-être un peu d'acide.

9. La solution de nitrate de plomb acide qui avait bouilli sur le plomb, et qui avait été décantée dans un flacon, déposa, après onze heures, des cristaux en aiguilles soyeuses réunies en étoiles. Ils pesaient 5.95 grammes après avoir été séchés; la liqueur où ils s'étaient formés, concentrée sans le contact de l'air, donna, à plusieurs reprises, 2.71 grammes de cristaux semblables aux précédens. Il resta une eau-mère contenant un peu de ce sel, ainsi que du *nitrite de potasse*; car l'acide sulfurique en dégagea de la vapeur nitreuse, et le muriate de platine y fit un abondant précipité de sel triple de potasse. Je séparai presque tout le nitrite alcalin du sel de plomb, au moyen

de l'alcool. Ce résultat confirme bien la décomposition de verre observée plus haut, et semble démontrer que les 47 centigrammes d'oxide contenus dans la *matière blanche*, avaient été précipités de la solution du nitrate par l'alcali du verre qui s'était dissout.

10. Résumons les faits de cette expérience, et tirons-en les conséquences qui en dérivent dans l'hypothèse d'un oxide plus au *minimum* que la litharge. 5,38 gr. de plomb ont été dissous, par 4 grammes de nitrate de plomb acide qui contenaient 2,68 grammes de litharge; mais comme il y a eu 0,47 gramme de cette dernière de précipité, il est évident que le plomb ne s'est oxidé qu'aux dépens de 2,21 grammes de litharge; d'où il suit qu'en réunissant cette quantité aux 5,38 grammes de plomb dissous, il est facile de connaître la composition de l'oxide au *minimum*, puisqu'on sait que 2,21 grammes de litharge contiennent 0,158 gramme d'oxigène et 2,052 grammes de plomb (1). On trouve, d'après cette donnée, que 100 de plomb doivent absorber 2,125 d'oxigène.

(1) En admettant avec M. Berzelius, que 100 de plomb absorbent 7,7 d'oxigène pour se convertir en litharge.

11. La petite quantité d'oxygène que le plomb paraissait absorber pour s'oxyder au *minimum*, et la considération que cette quantité ne suivait aucun rapport avec les oxidations connues de ce métal, commencèrent à me donner des doutes sur l'existence d'un oxide plus au *minimum* que la litharge, et me conduisirent à penser qu'il n'était point invraisemblable que le plomb ne se fût oxidé aux dépens de l'acide nitrique du nitrate acide; que conséquemment, le sel obtenu de cette opération ne fût qu'un nitrite à base de litharge, et que l'acide nitreux dégagé de ce sel par l'acide nitrique (6) en était simplement séparé, comme lorsqu'on verse de l'acide nitrique sur un nitrite alcalin. Ce qui appuyait encore cette opinion, c'était, 1°. le nitrite de potasse que j'avais trouvé dans l'eau-mère du sel (9); 2°. la litharge et l'acide nitreux que ce sel me donna constamment, soit que je le décomposasse par la chaleur, soit que je le traitasse par l'acide acétique ou par le carbonate de potasse. Il est vrai que l'on pouvait objecter que, dans ces décompositions, l'oxide au *minimum* se réoxigénait dans l'opération aux dépens de l'acide nitrique qu'il convertissait

en acide nitreux ; mais ce qui affaiblissait cette objection , c'est l'observation que je fis de la non-action du gaz oxygène sur la solution du sel. Au premier aperçu , il semblait probable qu'en faisant bouillir le plomb avec le nitrate acide , ce metal n'enlevait à l'acide nitrique que la quantité d'oxygène qui fait la différence de cet acide à l'acide nitreux ; mais les 5,38 grammes de plomb ayant dû absorber 0,41426 d'oxygène pour se convertir en litharge , tandis que l'acide nitrique du nitrate ne pouvait en céder que 0,1557204 pour le convertir en acide nitreux , je conclus qu'il devait y avoir décomposition d'eau , ou bien qu'une portion d'acide nitreux était elle-même décomposée. Cette considération me détermina à faire l'expérience suivante pour recueillir le gaz qui pourrait être dégagé.

12. Je mis dans un matras les mêmes quantités de plomb , de nitrate acide et d'eau que celles que j'avais employées dans les expériences précédentes. J'y adaptai un tube doublement recourbé , dont les branches verticales étaient très-alongées. Une de ces branches , qui allait s'ouvrir dans la partie supérieure d'une cloche de 34 millimètres (15 lignes) de diamètre , était

évasée ; elle ressemblait à un entonnoir. Lorsque l'appareil fut bien luté, l'eau de la cloche se trouvait à 7 millimètres (3 lignes) au-dessous du bord de l'entonnoir. D'après cette disposition, il m'était facile de voir s'il y aurait production de gaz. J'avais donné une grande longueur aux branches verticales du tube, afin qu'il n'y eût que le moins d'eau possible à être volatilisée, et j'avais élargi la branche qui communiquait dans la cloche afin que toute l'eau qui serait vaporisée pût se rassembler dans le tube et ne point se mêler à celle de la cloche. Je mis du feu sous le matras, et j'eus le soin pendant tout le cours de l'opération, de n'en mettre que ce qui était nécessaire pour entretenir l'ébullition. Par ce moyen, il n'y eût que très-peu d'eau à être vaporisée ; l'expérience fut commencée le matin à sept heures ; à huit heures la liqueur entra en ébullition ; l'air de la cloche se dilata ; à neuf heures la liqueur était d'un beau jaune ; à dix heures et demie il se forma de la *vapeur rouge nitreuse* dans le tube, peu-à-peu celle-ci augmenta : quand elle fut parvenu dans la cloche, il y eut absorption, et un papier de tournesol que j'y

avait introduit , fut fortement rougi. A huit heures du soir on arrêta l'opération : on vit que l'air de l'appareil avait été réduit en azote , et qu'il y avait eu un peu d'acide nitrique de condensé dans le tube. Cette expérience met hors de doute que ce n'est point aux dépens de l'oxygène de la litharge que le plomb s'oxide , mais bien aux dépens de celui de l'acide nitrique ; en second lieu , que l'acide nitrique est réduit par le plomb en acide nitreux qui reste en combinaison avec l'oxide , et en gaz nitreux qui se dégage. J'ignore si la décomposition va jusqu'à donner du gaz azote.

13. Cette décomposition de l'acide nitrique fixé à une base , est certainement très-remarquable ; et si l'expérience n'avait conduit à la reconnaître , il aurait été difficile , d'après les faits connus , de croire qu'elle était possible. Le nitrate acide de plomb n'est pas le seul sel de son genre qui soit susceptible d'être changé en nitrite ; car si l'on fait bouillir une solution de nitrate de potasse sur du plomb divisé , et si l'on concentre la liqueur de manière à ce que la plus grande partie du nitrate se cristallise par

le refroidissement, on trouve dans l'eau-mère beaucoup de *nitrite de potasse* qui dégage de la vapeur rouge lorsqu'on le mêle à de l'acide sulfurique. Cette eau-mère ne contient qu'un atôme de plomb que l'hydrogène sulfuré y démontre. Dans cette expérience, c'est à ce qu'il paraît, l'affinité du plomb pour l'oxigène et pour l'eau, qui détermine la décomposition de l'acide nitrique, tandis que dans la précédente, ce sont celles du plomb pour l'oxigène et pour l'acide nitreux.

14. J'ai dit plus haut que, lorsqu'on faisait bouillir sur du plomb la solution de nitrate acide de ce métal, la liqueur prenait une couleur jaune qui finissait par disparaître entièrement. Si l'on arrête l'opération lorsque la couleur est bien jaune, on obtient par le refroidissement des cristaux feuilletés jaunes, et la liqueur d'où ils se sont déposés, donne par la concentration et le refroidissement des cristaux de la même espèce, si toutefois la solution n'a pas bouilli trop longtems sur le plomb. Ce sel est celui qui a été décrit par MM. Proust et Thomson; mais il diffère beaucoup de celui que j'ai obtenu des trois expériences dont j'ai parlé: en effet, ce dernier ne colore pas l'eau qui le tient en solution; au lieu de se déposer

par le refroidissement en écailles ou en lames jaunes, il se dépose en petites aiguilles d'un rouge tendre qui se réunissent en étoiles. Comme ce sel ne se forme qu'après le sel jaune et avec une quantité de plomb plus considérable que celle qui a servi à faire le dernier, il est évident qu'il doit contenir plus de base, et qu'il doit être regardé comme un sous-nitrite. Avant d'exposer les propriétés de ces deux sels, je prévienrai qu'il est très-difficile, peut-être même impossible, d'obtenir du nitrite parfaitement pur par le procédé de M. Proust. En effet, si l'on n'a pas fait bouillir assez longtems le nitrate acide sur le plomb, le nitrite peut contenir du nitrate; enfin; si l'ébullition a été trop longue, le nitrite retient du sous-nitrite: on s'en aperçoit à sa couleur qui tire au rouge. Le meilleur procédé pour préparer le nitrite consiste à faire passer un courant d'acide carbonique dans la solution de sous-nitrite, et à faire évaporer la liqueur séparée du carbonate de plomb. On obtient alors des cristaux de nitrite qu'on presse entre du papier Joseph pour les faire égoutter; ensuite on les expose au soleil. Presque toutes les expériences que je vais rapporter,

ont été faites avec le nitrite de plomb provenant du sous-nitrite.

Examen du nitrite de plomb.

15. Il cristallise en lames feuilletées jannes.

16. Il est peu soluble dans l'eau froide: aussi sa solution n'a-t-elle qu'une saveur légèrement astringente et sucrée. 100 gr. d'eau bouillante peuvent en dissoudre environ 9,41 grammes; 100 d'eau à 25° cent., mis pendant 24 heures en contact avec 2 grammes de nitrite réduit en poudre en ont dissout 1,26 gramme. Quand on fait une solution dans l'eau bouillante et qu'on la laisse refroidir à 25°, l'eau retient plus de nitrite qu'elle n'en aurait dissout à cette même température.

Ces déterminations (1) ne sont qu'approchées, parce que lorsqu'on dissout le nitrite dans l'eau, il y en a toujours une portion de décomposée par le carbonate d'ammoniaque contenu dans l'eau distillée.

(1) Elles ont été faites avec le nitrite préparé à la manière de M. Proust.

Il m'a semblé que quand on faisait cristalliser plusieurs fois le nitrite (provenant du sous-nitrite), les premiers cristaux qu'on en obtenait contenaient plus de base que ceux qui se formaient ensuite, et que l'eau-mère de ceux-ci était légèrement acide. Les premiers cristaux étaient d'un jaune plus foncé que les autres : ils donnaient à l'analyse 1 centième de base de plus que ces derniers.

17. La solution de nitrite est jaune ; elle ramène au bleu le papier de tournesol rougi par un acide ; elle n'absorbe pas sensiblement le gaz oxigène, au moins après un contact de trois jours. Quand elle est exposée à l'air, elle se recouvre d'une pellicule blanche de carbonate.

18. L'acide sulfurique en précipite du sulfate ; il en dégage une odeur nitreuse ; mais on n'aperçoit pas sensiblement de vapeur rouge. Il paraît que celle-ci reste en dissolution.

19. L'acide nitrique et l'acide acétique, qui forment avec l'oxide de plomb des sels assez solubles, dégagent de la vapeur nitreuse quand on projette dans ces acides bouillans le nitrite réduit en poudre.

20. Le gaz acide carbonique passé dans la solution de nitrite de plomb, en précipite

une partie de l'oxide à l'état de carbonate. Il reste dans la liqueur de l'oxide de plomb, de l'acide nitreux en excès et de l'acide carbonique. Le gaz carbonique qui n'est pas absorbé, emporte avec lui un atome d'acide nitreux. Je reviendrai sur cette décomposition du nitrite par l'acide carbonique.

21. Le carbonate de potasse le décompose ; il y a formation de nitrite de potasse et de carbonate de plomb.

22. Quand on le chauffe doucement, il devient pâteux, sa couleur se fonce ; à une température rouge il est réduit à de l'oxide pur. Les premières portions d'acide s'en dégagent à la chaleur de l'eau bouillante.

23. La solution de nitrite bouilli avec l'oxide jaune de plomb se convertit, en sous-nitrite ; mais il faut beaucoup de temps. Lorsque l'ébullition commence, l'oxide, de pulvérulent qu'il était, devient floconneux et blanchâtre ; il semble passer à l'état d'hydrate. J'ignore s'il absorbe un peu d'acide nitreux.

Examen du sous-nitrite.

24. Il est d'un rouge tendre, tirant un peu sur le jaune. Il cristallise en petites aiguilles qui se réunissent en étoiles.

25. 100 grammes d'eau bouillante ont dissout 3 grammes de sous-nitrite; 100 grammes d'eau à 23° cent. en ont dissout environ 7 décigrammes après vingt-quatre heures de contact. 100 grammes d'eau bouillante saturée de sous-nitrite et refroidie à 23°, retiennent à-peu-près 1,09 gramme de sel.

26. Le carbonate de potasse et les acides sulfurique, nitrique et acétique le décomposent comme le précédent.

27. L'acide carbonique passé dans sa solution y fait un précipité abondant de carbonate de plomb. La liqueur devient jaune en perdant de l'oxide; elle contient de l'oxide, de l'acide nitreux en excès et de l'acide carbonique.

28. La solution de sous-nitrite versée dans le nitrate de cuivre, en précipite une poudre d'un bleu-verdâtre qui est une combinaison d'hydrates de cuivre et de plomb: J'ignore si l'acide que j'en ai obtenu par

la distillation lui était essentiel, ou bien s'il provenait de ce que je n'avais pas assez lavé : la première opinion paraît la plus vraisemblable. Le nitrite de plomb précipite également le nitrate de cuivre.

29. La solution de sous-nitrite forme avec le muriate d'or un précipité floconneux jaune. Si, quand le précipité est rassemblé, on filtre la liqueur, celle-ci dépose de l'or métallique. Je serais assez porté à regarder ce précipité comme un muriate double contenant beaucoup de base.

Analyse des nitrites de plomb.

30. Le nitrite de plomb exposé au soleil pendant plusieurs jours retient de l'eau, ainsi qu'on peut le voir en le chauffant dans un tube de verre alongé et fermé. Celui qui a été exposé à la chaleur de l'eau bouillante, jusqu'à ce qu'il ne laisse plus dégager d'humidité, perd une portion d'acide. 100 de nitrite qui avait été exposé au soleil, ont perdu par la chaleur de 19,5 à 20 d'acide et d'eau.

31. Comme l'acide du nitrite commence à s'en dégager à la température qui est nécessaire pour en séparer l'eau, j'ai préféré

d'analyser un nitrite qui pourrait retenir de l'eau, plutôt que de m'exposer à en analyser un qui aurait perdu de l'acide : je crois donc que le sel qui a servi à l'analyse suivante, tenait un peu d'eau. Il avait été séché au bain de sable avec beaucoup de précaution ; il me donna

Acide. 18,15 . 100.

Oxide. 81,85 . 450.

Comme on pouvait croire qu'il y avait eu un peu d'acide de volatilisé lorsqu'on avait desséché le nitrite, je distillai une certaine quantité de ce sel séché au soleil dans une petite cornue communiquant à un tube rempli de muriate de chaux. Le résultat fut conforme à celui de l'analyse précédente : seulement, abstraction faite de l'eau, la quantité de base était un peu plus forte que dans cette analyse.

52. 100 de sous-nitrite qui avait été exposé au soleil et à une température de 100° centigrade, ont perdu par la chaleur 10,5 d'acide et d'eau : le même sel séché au bain de sable avec beaucoup de précaution a donné

Acide 9,9 . 100.

Base. 90,1 . 910.

53. L'analyse du nitrite de plomb prouve que dans le sous-nitrite, la base est double de celle du nitrite : car si l'on multiplie par deux 450, qui est la quantité d'oxide trouvée dans le nitrite, on a 900, et dans l'analyse du sous-nitrite on a trouvé 910.

54. Dans les sulfites et les nitrites alcalins, on sait que la base est dans la même proportion avec le radical de l'acide que dans les sulfates et les nitrates des mêmes bases ; de sorte que si l'on enlève, par exemple, au sulfate et au nitrate de potasse la quantité d'oxigène qui fait la différence de l'acide sulfurique à l'acide sulfureux, et de l'acide nitrique à l'acide nitreux, on a du sulfite et du nitrite qui sont au même degré de saturation que les sels d'où ils proviennent. Il paraît en être de même du nitrate et du nitrite de plomb. On pourra en juger si l'on convertit l'acide du nitrate en acide nitreux. D'après M. Gay-Lussac, 100 d'acide nitrique contiennent 88,203 d'acide nitreux ; si ce que nous avons dit est exact, le nitrite doit être formé de

Acide.	88,203 .	17,85.
Oxide	406,000 .	82,15.
	<hr/>	<hr/>
	494,203 .	100,00.

Que l'on compare maintenant cette proportion avec celle trouvée par l'analyse, nous verrons que la différence n'est que de 50 centièmes de partie.

35. J'ai voulu savoir s'il y avait un nitrite de plomb correspondant au nitrate acide, et j'ai pensé que si ce sel existait, je devais le trouver dans la solution des nitrites précipitée par l'acide carbonique; car j'ai dit plus haut que cette liqueur contenait de l'oxide de plomb et de l'acide nitreux en excès. Je calculai d'abord la proportion des élémens de ce sel, et je trouvai qu'il devait être formé, en supposant qu'il existât,

Acide	88,203 . 30,5.
Oxide	203,000 . 69,7.
	<hr/>
	291,203 . 100,0.

36. Je fis dissoudre dans l'eau 5 grammes de sous-nitrite de plomb contenant

Acide.	0,4917.
Base	4,4750.
Eau.	0,0333.
	<hr/>
	5,0000.

Je fis passer un courant d'acide carbonique

dans la solution, et je séparai 3,18 grammes d'oxide à l'état de carbonate (1); donc il restait dans la liqueur 1,2950 gramme d'oxide, et 0,4917 gramme d'acide, ou

Acide	27,52.
Base.	72,48.

ce qui diffère de 2,78 de la détermination faite par le calcul.

37. La solution précipitée par l'acide carbonique fut concentrée; il y eut dégagement d'acide nitreux, et par le refroidissement, il se déposa des cristaux jaunes feuilletés de nitrite, l'eau-mère concentrée à plusieurs reprises donna du nitrite feuilleté (2) jusqu'à la fin.

(1) J'ai fait deux analyses de carbonate de plomb, provenant du sous-nitrite décomposé par l'acide carbonique; j'ai eu

Acide	16,36 . 16,55.
Oxide.	83,64 . 83,65.

M. Berzelius a trouvé

Acide.	16,50.
Oxide.	83,50.

(2) J'abandonnai à elle-même une portion de cette

58. Pour déterminer qu'elle serait la décomposition que le nitrite de plomb éprouverait par l'acide carbonique, je pris 5 gram. de nitrite (provenant du sous-nitrite) qui contenaient

Acide	0,887.
Oxide.	4,000.
Eau.	0,113.
	<hr/>
	5,000.

L'acide carbonique en précipita 1,74 gramme d'oxide; il restait donc dans la liqueur

eau-mère dans l'intention de savoir, si les cristaux quelle déposerait par une évaporation très-lente ne contiendraient pas plus d'acide que ceux obtenus par la concentration et le refroidissement. J'obtins par ce moyen des cristaux jaunes formés de feuillets réunis en étoiles. Je pensai d'abord qu'ils étaient acides, parce qu'ils rougissaient le papier de tournesol, mais les ayant pressés et séchés ils donnèrent une solution qui rougissait d'abord légèrement le papier de tournesol; mais bientôt après le papier redevenait bleu. Je n'ai pas eu assez de ces cristaux pour m'assurer par l'analyse de la quantité de base qu'ils contenaient: leur solution donna des aiguilles jaunes par le refroidissement.

2,260 grammes de base, et 0,887 d'acide,
ou

Acide	28,19.
Base.	71,81.
	100,00.

Ce qui diffère de 2,11 de la détermination faite par le calcul (1). La solution de nitrite séparée du carbonate de plomb, et ensuite concentrée, se comporta comme celle du sous-nitrite; elle laissa dégager de l'acide nitreux, et donna des cristaux de nitrite.

39. Il suit de ces faits, 1°. que le nitrite et le sous-nitrite sont décomposés en partie par l'acide carbonique, parce que l'affinité et la quantité de l'acide nitreux sont insuffisantes pour vaincre toute la tendance qu'a

(1) Dans une expérience semblable à celle-ci, j'ai obtenu le rapport de

Acide	30,7.
Oxide	69,3,

qui est sensiblement le même que celui du calcul, mais ce qui m'empêche d'y avoir autant de confiance que dans le précédent; c'est que le nitrite employé avait été cristallisé deux fois, et qu'il paraissait contenir un peu de sous-nitrite ou plus de base que le nitrite.

l'acide carbonique à former une combinaison insoluble avec l'oxide de plomb ; mais dès qu'il y a une certaine quantité d'acide nitreux de mise à nu , la décomposition s'arrête , parce que cet acide est beaucoup plus soluble que le carbonique ; 2°. que l'acide nitreux d'une solution de nitrite passée à l'acide carbonique , paraît être à l'oxide qui n'en est pas précipité , dans une proportion correspondante à celle des élémens du nitrate acide de plomb ; 3°. que l'affinité de l'acide nitreux mis à nu pour le nitrite n'est pas grande , puisque par la concentration et la cristallisation , on n'obtient que du nitrite ; 4°. que l'acide nitreux mis à nu pouvant être facilement séparé du nitrite , il est possible de décomposer une quantité donnée de nitrite par l'acide carbonique.

40. Je terminerai ce Mémoire par l'examen du nitrite de plomb préparé par le procédé de M. Proust. J'ai dit plus haut (14) que quand on voulait préparer ce sel , et qu'on faisait bouillir trop longtems le nitrate acide de plomb sur ce métal , on obtenait un nitrite qui contenait du sous-nitrite ou plus de base que le nitrite (1). Pour éviter

(1) Ce sel a une couleur tirant plus au rouge que

la production du sous-nitrite, je fis plusieurs expériences dans la vue de savoir si chacune d'elles me donnerait un produit homogène et identique. J'obtins deux variétés de cristaux jaunes, l'une en feuillets compactes, l'autre en écailles flexibles. Ces cristaux étaient de la même espèce : je les confondrai donc ensemble. Je les regardai d'abord comme du nitrite pur, et cela paraissait d'autant plus vraisemblable qu'ils présentaient à l'œil tous les caractères d'une substance homogène, et qu'ils s'étaient formés au milieu d'une grande masse de liquide; mais des expériences ultérieures m'ont fait voir que ce sel était formé de nitrite et de nitrate; que c'était une espèce de sel double à deux acides. Je fus conduit à ce singulier résultat par la décomposition que l'acide carbonique lui fait éprouver.

41. Pour faire mieux sentir la différence

celle du nitrite. Lorsqu'on le dissout dans l'eau bouillante, on obtient des cristaux jaunes et des cristaux orangés qui contiennent beaucoup plus de base que le nitrite et moins que le sous-nitrite.

100 parties de ce nitrite contiennent

Acide et eau.	16,56.
Base.	83,44.

de ces cristaux d'avec le nitrite, provenant du sous-nitrite, je les supposerai formés

D'acide nitreux. 0,887 gr.

D'oxide. 4,000 (1).

D'eau 0,113.

Je fis passer dans la solution de ces 5 gr. un courant d'acide carbonique, et j'en séparai 2,20 grammes d'oxide; donc il restait dans la liqueur 1,80 de base, et 0,887 d'acide: ce rapport donne pour 100

Acide 33,02.

Base. 66,98.

Dans cette expérience, le sel avait été dissout dans 9 décilitres d'eau; dans une autre je mis le même sel en poudre dans 3 décilitres d'eau, et j'obtins par l'acide carbonique 2,21 grammes de base. (J'avais fait cette expérience dans la vue de savoir si la quantité d'eau avait de l'influence sur la quantité d'oxide précipité.) Une troisième, quatrième expériences me donnèrent 2,20 grammes et 2,23 grammes; elles s'accordent donc par-

(1) La proportion de la base avait été déterminée par l'expérience; l'eau et l'acide avaient été calculés d'après l'analyse du nitrite (31).

faitement à prouver que l'acide carbonique sépare plus de base du nitrite préparé avec le nitrate acide de plomb et le métal, que de celui obtenu du sous-nitrite.

42. La solution précipitée par l'acide carbonique, évaporée, dégagea de l'acide nitreux, et déposa par le refroidissement *des écailles d'un blanc tirant sur le jaune*; l'eau-mère de ces écailles concentrée donna *de petites aiguilles blanches*, et l'eau-mère de ces aiguilles évaporée spontanément, *des cristaux jaunes ressemblant par leur forme au nitrate acide de plomb*. Or, comme le nitrite provenant du sous-nitrite ne donne, quand on le décompose par l'acide carbonique, que du nitrite jaune et de l'acide nitreux, et pas de sel blanc, il faut en conclure que le nitrite préparé par le procédé de M. Proust en diffère par sa composition.

43. J'examinai d'abord les *aiguilles blanches*, et après les avoir fait cristalliser plusieurs fois, je les trouvai semblables au nitrate de plomb (1); car elles ne coloraient

(1) En faisant des expériences comparatives avec le nitrite pur et celui de M. Proust, je me suis convaincu que le nitrate obtenu de ce dernier n'était point formé dans le cours de l'opération. Cependant il ne

pas l'eau, elles ne dégageaient point d'acide nitreux quand on les faisait bouillir dans l'acide nitrique; elles ne donnaient pas de nitrite ou de sous-nitrite, quand on les faisait bouillir dans de l'eau avec de l'oxide de plomb; elles étaient réduites par l'acide carbonique en carbonate et en nitrate acide de plomb.

44. *Les écailles d'un blanc tirant sur le jaune*, redissoutes dans l'eau bouillante, donnèrent *des feuilletés jaunes*, et une eau-mère peu colorée qui donna *des aiguilles blanches de nitrate de plomb*, mêlé d'un peu de nitrite. Les feuilletés jaunes retenaient encore du nitrate. Il était évident que ces écailles étaient une combinaison de nitrite et de nitrate de plomb.

45. *Les cristaux jaunes ressemblant au nitrate acide de plomb par leur forme*, redissous dans l'eau bouillante, déposèrent de petites aiguilles et de petits feuilletés nacrés

serait point impossible qu'il s'en formât dans certaine circonstance; car on conçoit que l'acide nitreux qui se dégage, lorsqu'on fait évaporer le nitrite acide de plomb, peut, en se combinant avec de la vapeur d'eau et de l'oxygène, former de l'acide nitrique dont une portion peut se mêler au nitrite et le décomposer.

de nitrate de plomb ; l'eau-mère qui resta était acide et un peu colorée. Ces cristaux ont donc une composition analogue à celle des *écailles* ; mais ils en diffèrent en ce qu'ils contiennent plus de nitrate. Il ne serait point impossible qu'ils contiussent du nitrate acide ; le nitrate de plomb qu'ils donnent , quand on les a fait dissoudre dans l'eau bouillante , n'est pas contraire a cette opinion ; car , s'il est vrai que le nitrate acide de plomb bouilli avec le nitrite , le décompose et passe à l'état de nitrate , ce n'est point une raison suffisante de croire que cette décomposition ait lieu dans une liqueur abandonnée à elle-même , et qui contiendrait de l'oxide de plomb avec un excès d'acide nitrique et nitreux.

46. La décomposition des *écailles* et des *cristaux jaunes* , opérée par l'affinité de l'eau ; et la force de cohésion , me conduisit à examiner l'action de l'eau sur le nitrite de plomb préparé par le procédé de M. Proust. En faisant dissoudre ce sel dans l'eau bouillante , j'obtins , 1^o. des cristaux jaunes feuilletés qui se déposèrent par le refroidissement ; 2^o. des *écailles* tirant légèrement sur le jaune : elles se déposèrent par la concentration et le refroidissement de l'eau-mère des premiers

cristaux ; 3°. une eau-mère peu colorée qui donna de petits cristaux jaunes , et de petits cristaux blancs grenus. En faisant passer un courant d'acide carbonique dans cette eau-mère , j'en obtins beaucoup de nitrate.

47. Je pense que ces faits ne doivent laisser aucun doute sur la nature composée du nitrite de plomb , préparé à la manière de M. Proust. C'est pour cela que dans les expériences que j'ai faites sur ce sel , j'ai employé le nitrite provenant du sous-nitrite. Ce résultat amène naturellement cette question : y a-t-il un terme où le nitrate acide de plomb bouilli sur ce métal soit converti en nitrite simple , de sorte qu'en arrêtant l'opération à ce terme , on obtienne du nitrite pur ? Je ne crois pas avoir assez de faits pour la résoudre définitivement ; mais toutes les expériences que j'ai faites ne m'ont jamais donné de nitrite pur , et j'ai observé de plus que quand il y avait eu production sensible de sous-nitrite , on trouvait encore du nitrate dans la liqueur. Un autre fait , c'est que des nitrites préparés dans des opérations différentes , décomposés par l'acide carbonique , ont donné la même quantité de carbonate , ce qui semble indiquer une composition constante.

Résumé.

1°. L'oxide de plomb bouilli avec le nitrate acide, forme un sel dont la base est double de celle du nitrate acide.

2°. Quand on fait bouillir du plomb avec du nitrate acide, le métal s'oxide aux dépens de l'acide nitrique, et passe à l'état de litharge: celle-ci s'unit à de l'acide nitreux. Dans cette opération, il se forme donc un nitrite, et non un nitrate à base d'un oxide plus au *minimum* que la litharge.

3°. La combinaison de l'oxide de plomb avec l'acide nitrique n'est pas le seul sel de son genre qui soit converti en nitrite par le plomb. Le nitrate de potasse éprouve une décomposition semblable.

4°. L'acide nitreux donne avec l'oxide de plomb deux combinaisons: l'une qui est un sous-nitrite, se forme quand on fait bouillir le nitrate acide de plomb sur ce métal, jusqu'à ce qu'il n'y ait plus d'action; l'autre qui est le nitrite, s'obtient en faisant passer un courant d'acide carbonique dans la solution du sous-nitrite.

5°. La couleur du sous-nitrite est plus facile à faire disparaître que celle du nitrite;

car le premier ne colore pas l'eau comme le fait ce dernier. La preuve que la non coloration de l'eau par le sous-nitrite n'est pas due à ce que ce sel est moins soluble que le nitrite, c'est qu'en précipitant de sa solution une partie de son oxide, la liqueur devient jaune.

6°. La solution des deux nitrites précipite le nitrate de cuivre; le précipité est formé de deux hydrates métalliques qui retiennent vaiseemblablement un peu d'acide nitrique.

7°. L'acide nitrique et l'acide acétique bouillans dégagent de la vapeur nitreuse, lorsqu'on y projette les nitrites réduits en poudre.

8°. La conversion du nitrite en sous-nitrite par l'oxide de plomb est très-propre à prouver que dans la préparation du nitrite par le procédé de M. Proust, il ne se forme pas d'oxide plus au *minimum* que la litharge; car s'il en était ainsi, au-lieu d'un oxide inférieur à la litharge, il faudrait en reconnaître deux; puisque j'ai démontré qu'en prolongeant l'ébullition du nitrate acide de plomb sur le métal, on obtenait un sel différent de celui de M. Proust, en ce qu'il contenait plus de plomb: or cette opinion admise, il ne serait plus possible d'expli-

quer comment le sel jaune de M. Proust pourrait être converti par la litharge en un sel dont la base serait moins oxidée que la sienne.

9. Les combinaisons de l'oxide de plomb avec l'acide nitreux confirment les lois établies par Richter, Gay-Lussac, Wollaston, Berzelius : ainsi la quantité de base du sous-nitrite est double de celle du nitrite. La composition du nitrite correspond à celle du nitrate de plomb ; et un résultat remarquable, s'il n'est pas accidentel, c'est que l'acide carbonique en enlevant aux nitrites une portion de base, laisse dans la liqueur une quantité d'oxide qui est à celle de l'acide nitreux dans une proportion qui paraît correspondre à celle des élémens du nitrate acide. Mais la cohésion du nitrite et la force expansive de l'acide suffisent pour surmonter l'affinité du nitrite pour un excès de son acide ; de sorte qu'en faisant concentrer par la chaleur la solution des nitrites passée à l'acide carbonique, on obtient du nitrite par le refroidissement (1). Il serait curieux de

(1) Il ne serait point impossible qu'en s'opposant aux causes qui tendent à empêcher la combinaison du nitrite de plomb avec un excès de son acide, on ne parvînt à obtenir cette combinaison à l'état solide.

rechercher si dans les décompositions analogues à celle du nitrite, il ne se passe pas quelque chose de semblable dans la proportion dû principe devenu prédominant : ce serait le moyen de savoir si le résultat que j'ai observé n'est pas accidentel. Il serait également intéressant de rechercher si les alcalis en agissant sur le nitrate acide de plomb, ne produisent pas un sous-nitrate correspondant au sous-nitrite.

10°. J'ai cité plusieurs faits dans ce Mémoire qui prouvent que l'on obtient des nitrites intermédiaires entre les deux combinaisons que j'ai décrites. Faut-il regarder ces sels comme autant d'espèces différentes de nitrite, ou comme des combinaisons des deux nitrites ? C'est sur quoi je ne puis prononcer d'une manière définitive : je laisserai donc à mes lecteurs la liberté de prendre l'opinion qu'ils croiront la plus naturelle.

11°. Je n'ai pu obtenir par le procédé de M. Proust du nitrite pur. Si je ne me suis point fait illusion, les sels que j'ai préparés par ce procédé étaient une combinaison de nitrite et de nitrate ; c'est ce que j'ai tâché de démontrer en examinant l'action qu'ils éprouvent de la part de l'acide carbonique et de l'eau. Quoique je n'aie pu faire de

nitrite pur en faisant bouillir le nitrate acide de plomb sur ce métal, je n'ai point affirmé qu'il fût impossible d'en faire, parce que la non réussite dans les opérations de ce genre tient souvent à des circonstances qu'ils n'est pas toujours facile de reconnaître.

Dans un autre Mémoire, j'examinerai l'action de plusieurs métaux sur leur nitrate.

NOTE

Sur la capacité des fluides élastiques pour le calorique ;

PAR M. GAY-LUSSAC.

J'ai annoncé dans les Annales de chimie, vol. LXXXI, que les fluides élastiques avaient tous la même capacité pour le calorique, et j'ai ajouté que mes expériences ayant été faites beaucoup trop en petit, je me proposais de les vérifier en opérant sur une plus grande échelle. Cette vérification était d'autant plus nécessaire, que le résultat général auquel j'étais parvenu est tout à-fait inexact, et que les gaz, au lieu d'avoir tous la même capacité pour le calorique, en ont chacun une très-différente. Il y a déjà quelques mois que j'aurais pu rectifier l'erreur que j'avais commise, si je n'eusse conservé l'espoir de présenter un travail très-complet sur cette matière ; mais j'ai éprouvé depuis un si grand nombre de difficultés, que j'ai été forcé

de me borner à la capacité du gaz hydrogène et de l'acide carbonique. Je dois aussi avouer que je n'ai plus mis la même importance à cet objet, lorsque j'ai su que deux de mes amis l'avaient traité avec une grande supériorité.

Le moyen dont je me suis servi est le même que celui que j'ai indiqué dans la note précédente; mais au lieu de gazomètres d'une faible capacité, j'en ai employé deux contenant chacun quatre-vingts litres: les thermomètres étaient aussi plus sensibles, et le reste de l'appareil mieux disposé que précédemment. La principale difficulté que j'ai éprouvée était de faire parvenir exactement la même quantité d'eau dans chaque gazomètre, afin d'en déplacer des volumes égaux de gaz; mais je suis parvenu à la vaincre en faisant communiquer les deux gazomètres dans leur partie inférieure au moyen d'un tuyau horizontal. Comme ils ont des diamètres égaux, et qu'ils sont d'ailleurs placés à la même hauteur, il arrive que si l'un des gazomètres reçoit plus d'eau que l'autre, l'excédent se partage également entre eux, de sorte qu'ils se remplissent exactement dans le même tems. Les expériences ont alors pris une régularité que je n'avais pas

obtenue jusque là , quoique je n'eusse point négligé de faire les corrections convenables.

J'ai d'abord cherché à constater si l'air conservait la même capacité à des températures différentes. J'en ai pris deux volumes parfaitement égaux , et je les ai exposés , l'un à une température de -20° , et l'autre à une température de $+52^{\circ}$; celle de l'air était à $+16^{\circ}$. La moyenne de trois expériences a donné pour résultat que la capacité de l'air froid est à celle de l'air chaud , sous le même poids , dans le rapport de 1 à 1,206.

En substituant le gaz hydrogène à l'air dans l'un des gazomètres , j'ai trouvé que pour des volumes égaux à la même température , la capacité de l'air refroidi à -20° , est à celle de l'hydrogène échauffé à $+52^{\circ}$, dans le rapport de 1 à 0,907 : mais lorsque c'est l'air qui est échauffé et l'hydrogène refroidi , le rapport est alors de 1 à 0,752.

J'ai de même trouvé avec le gaz acide carbonique que lorsque c'est l'air qui est refroidi à -20° , sa capacité est à celle de l'acide carbonique échauffé à $+52^{\circ}$, dans le rapport de 1 à 1,518 ; et seulement dans le rapport de 1 à 1,119 , lorsque c'est l'air qui est échauffé à $+52^{\circ}$, et le gaz carbonique refroidi à -20° .

PROGRAMME

*D'un Prix proposé par la Société
de pharmacie de Paris, sur la
fabrication des Sirops de raisins ;*

Communiqué PAR M. PARMENTIER.

J'avais mis à la disposition de la Société libre de pharmacie la somme de 100 francs pour celui qui aux vendanges prochaines, lui adresserait le meilleur Mémoire sur la préparation des sirops de raisins ; M. le comte de Sussy, instruit de cette disposition, a bien voulu lui donner son approbation ; mais S. Exc. a décidé que cette somme serait de 600 francs, et que son ministère en ferait les frais. En conséquence, le Ministre des manufactures et du commerce a écrit entr'autres choses au président (M. Boudet, oncle) : « l'objet de ce prix et son utilité
« ont fixé mon attention ; il m'a paru con-
« venable d'en faire les frais sur les fonds
« de mon département ; j'ai aussi cru de-
« voir en augmenter la valeur afin d'exciter

« l'émulation et le zèle , et d'engager les
 « concurrens à se livrer à un plus grand
 « nombre de recherches et d'expériences. »

« Par ces considérations , le prix que
 « M. Parmentier a proposé sera d'une somme
 « de 600 francs , que je ferai payer aussitôt
 « qu'il aura été remporté conformément au
 « vœu de son auteur : il sera décerné par la
 « Société de pharmacie , qui voudra bien
 « régler les conditions, les formes et la durée
 « du concours. »

Programme de la Société.

La fabrication des sirops de raisins a fait de grands pas vers sa perfection. La Société de pharmacie, jalouse de remplir l'honorable mission dont S. Exc. le Ministre des manufactures et du commerce la chargée, croit devoir d'abord présenter quelques réflexions sur ce qu'elle peut attendre des efforts des concurrens. Son desir est sur-tout qu'ils partent du point où l'art s'est arrêté l'année dernière, et qu'ils lui fassent faire de nouveaux progrès ; qu'en un mot ils ajoutent à nos connaissances.

En conséquence, il est nécessaire que, parfaitement instruits de tout ce qui a été écrit

jusqu'à présent, ils aient répété avec soin tous les procédés déjà mis en usage; qu'ils aient reconnu la possibilité de les améliorer, et même d'en remplacer quelques-uns par de moins imparfaits.

Parmi les moyens nouveaux qu'ils pourront imaginer, il y en aura sans doute qui ne seront propres à être employés qu'en petit. Les concurrens n'oublieront pas d'en faire mention; mais ils insisteront principalement sur ceux qui sont praticables en grand, et qui en outre offrent facilité et économie dans l'exécution.

Ils pourront, à l'imitation de M. Astier, et pour l'intérêt de la science, faire connaître l'action ou décolorante, ou antifermentescible, ou saccharifiante de quelques agens suspects; mais ils se garderont bien d'en conseiller l'usage; ils auront même la précaution d'indiquer les moyens de reconnaître si dans la fabrication d'un sirop quelconque, on a eu recours à ces agens.

La Société ne saurait trop leur recommander de prendre en considération les règles générales par lesquelles M. Parmentier a terminé son dernier ouvrage sur le sirop de raisin: à la vérité les concurrens sont

libres de ne pas les suivre ; mais dans ce cas, elle les invite à en proposer de meilleures.

Ils tâcheront sur-tout de fixer nos idées sur le mutisme dont on se sert de préférence, soit dans le nord , soit dans le midi de la France ; et si après avoir passé en revue tous ceux qu'on a essayés , et avoir signalé les avantages et les désavantages de chacun d'eux, ils s'arrêtent au mutisme par le sulfite de chaux, et l'adoptent pour toutes sortes de moûts , ils auront soin d'indiquer comment ils les soumettent à cet agent dans les diverses circonstances , et si , l'employant pour les moûts très-sucrés et trop peu acides , ils sont obligés d'avoir recours à un acide étranger pour dégager le gaz du sulfite.

Ils observeront jusqu'à quel point ce mutisme à la faculté de corriger les moûts des raisins pourris et moisissés , et de rendre inutiles les opérations du triage et de l'égrapage, comme le pense M. Sérullas. Ils examineront avec le même soin toutes les autres opérations de la fabrication du sirop ; ainsi ils détermineront si la saturation doit être faite à chaud plutôt qu'à froid ; si avant de faire cette saturation , il ne conviendrait pas de séparer une grande partie du tartrate acidulé de potasse contenu dans le moût , soit en

les rapprochant dans des bassines d'étain , celles de cuivre étant suspectes , soit en employant le moyen d'évaporation imaginé par Montgolfier , ou , suivant la méthode de M. Astier , la concentration par congélation.

Enfin ils examineront quels sont les avantages respectifs des sirops dans les deux états liquide et solide , où on peut les amener pour favoriser leur transport et leur conservation.

Ils diront comment le gaz sulfureux empêche la coloration et la caramélisation du moût , quel est le meilleur moyen de le clarifier , s'il est quelquefois nécessaire pendant son évaporation d'ajouter , ou une petite quantité de sulfite de chaux , comme le conseille M. Proust , ou , contre l'opinion de M. Poulet , et d'après celle de M. Bouniâsac , une petite quantité de moût muté , dans le dessein d'assurer le blanchiment du sirop , et si l'affusion de l'eau sur la fin de la cuite , est un moyen certain d'enlever jusqu'au dernier atôme du nouveau gaz ajouté , libre ou combiné.

Ils répéteront les expériences par lesquelles MM. Proust et Sérullas ont obtenu des sirops exempts de l'odeur du soufre , et

privés de sels terreux ; et s'ils ne peuvent réussir , ou qu'ils trouvent qu'il est trop difficile de réussir aussi bien que ces fabricans très-exercés , ils rechercheront , comme le desire M. Parmentier , des agens chimiques capables de s'emparer dans les sirops préparés avec des moûts trop fortement mutés , les dernières portions du gaz sulfureux , toutefois si ce gaz y est libre , ou d'y détruire les combinaisons qu'il aurait formées , soit avec le sucre suivant les uns , soit avec la chaux suivant les autres.

Telles sont des conditions générales qu'on doit s'efforcer de remplir pour mériter et obtenir le prix que propose Son Exc. le Ministre des manufactures et du commerce , qui ayant su apprécier toute l'importance du sirop de raisin , veut bien lui faire partager avec le sucre de betteraves , l'avantage de remplacer le sucre de cannes , le sucre exotique.

Les concurrens sont tenus d'envoyer pour échantillons 10 kilogrammes de sirop sous les deux états , c'est-à-dire , liquide et solide ; de faire attester par les autorités du lieu que ces échantillons revêtus de leur cachet , ont été détachés d'une masse de 50 kilogrammes , de les adresser , ainsi que leurs Mémoires , sous

le couvert de Son Exc. le Ministre des manufactures et du commerce, au secrétaire-général de la Société de pharmacie, avant le 1^{er}. avril 1813, et le prix sera décerné dans la séance publique du mois de juin suivant.

Les Mémoires ne seront point signés; mais ils porteront une devise, et les auteurs y joindront un billet cacheté qui renfermera leur nom et leur adresse. La même devise servira de souscription au billet.

Paris, ce 15 juillet 1808.

Signé BOUDET, *Président*,

BOUILLON-LAGRANGE, *Vice-Président*,

F. DEROSNE, *Secrétaire particulier*,

C. L. CADET-GASSICOURT, *Secrétaire-général*, *Chevalier d'Empire*,
Pharmacien de S. M., *rue Saint-Honoré*, n^o. 108.

*Procédé pour fabriquer du sirop de
Maïs ;*

PAR M. DE LAPANOUSE.

Extrait d'un rapport fait à la Société des Sciences,
Lettres et Arts de Montpellier ,

PAR M. FIGUIER.

Pour procéder à la fabrication du sirop de maïs , M. de Lapanouse sature les acides que contient le suc des tiges de maïs , et coagule la matière végéto-animale qu'il recèle. L'auteur emploie alternativement la craie , la potasse et la chaux vive ; ses expériences l'ont porté à donner la préférence à cette dernière substance , et dans la proportion de 2 onces sur 100 liv. de suc. La quantité de suc que lui ont donné les tiges de maïs , est de 45 à 50 pour 100 ; et cette quantité de suc lui a fourni de 9 liv. $\frac{1}{2}$ à 10 liv. de sirop bien cuit. Il a ensuite comparé les produits en suc sucré de la canne à sucre cultivée en Amérique , avec celui du maïs cultivé dans son département. Il en résulte que la canne à sucre en fournit une double quantité ; mais , observe M. de Lapanouse , dans le tems nécessaire pour que la canne à sucre parvienne à sa maturité , on peut faire trois récoltes de maïs , puisque la canne à sucre reste en terre 15 à 20 mois ; tandis que le maïs n'y reste que trois à quatre.

ANNALES DE CHIMIE.

31 Août 1812.

EXPOSITION GÉNÉRALE

Des résultats de mes expériences sur les proportions déterminées de la nature inorganique ;

PAR M. J. BERZELIUS.

1°. Lorsque deux corps, considérés comme des élémens dans l'état actuel de la science, peuvent se combiner en plusieurs proportions, ces proportions sont des multiplications par $1\frac{1}{2}$, 2, 4, 6, 8, etc. de la plus petite quantité du corps électro-positif, qui peut se combiner avec une quantité fixée du corps électro-négatif.

Plusieurs phénomènes paraissent prouver que la multiplication par $1\frac{1}{2}$, n'est en effet qu'apparente, et qu'elle est causée par cette circonstance, que la combinaison d'où elle

Tome LXXIII.

9

se fait, n'est point le *minimum* de combinaison, et qu'il y a d'autres proportions inférieures, qui nous sont encore inconnues, et dont la multiplication apparente par $1\frac{1}{2}$ est en effet une multiplication par 6, 12 ou 18, etc. J'ai prouvé que l'oxygène combiné avec l'arsenic, dans l'acide arsenique, est $1\frac{1}{2}$ fois la quantité de celui qui est combiné avec la même quantité de métal dans l'acide arseniqueux; nous avons vu aussi que l'arsenic a un degré d'oxidation inférieur à l'acide arseniqueux, dans lequel le métal n'est combiné qu'avec $\frac{1}{2}$ autant d'oxygène que dans l'acide arseniqueux. Il est donc évident que l'oxygène de l'acide arsenique, étant une multiplication apparente par $1\frac{1}{2}$ de l'oxygène de l'acide arseniqueux, est en même tems une véritable multiplication par 6 de l'oxygène dans l'oxide de l'arsenic.

J'ai fait voir qu'on peut prouver la même chose pour l'acide sulfurique, qui contient $1\frac{1}{2}$ fois autant d'oxygène que l'acide sulfureux. La plupart des progressions connues jusqu'ici sont des multiplications par des nombre pairs, c'est-à-dire par 2, 4, 6, 8; etc. Il n'y a que l'ammonium, qui (en mettant de côté l'idée que l'hydrogène en soit un

oxide) présente une progression irrégulière ; savoir : 1, $1\frac{1}{2}$, 3, $4\frac{1}{2}$, 6, $7\frac{1}{2}$. Si de l'autre côté nous considérons que l'hydrogène, probablement est un oxide de l'ammonium, dans une proportion telle que l'oxigène qui forme l'azote avec une quantité donnée d'ammonium, soit une multiplication par 6, 12 ou 18 de celui qui avec la même quantité d'ammonium produit l'hydrogène, l'irrégularité de la série de la progression disparaît. Il faut observer que dans cette nouvelle série de progression, fondée sur la composition de l'hydrogène, les multipliateurs s'aggrandissent considérablement, lorsque l'ammonium pour produire l'azote a changé sa nature électro-chimique originale.

2°. Dans une combinaison de plusieurs corps composés, les proportions entre les élémens s'accordent toujours avec les lois qui déterminent leur composition de deux à deux.

Nous en avons un exemple dans la proportion entre le soufre et le fer dans les différens sulfates du fer.

3°. Quand deux corps oxidés se combinent, ils contiennent ou une quantité égale d'oxigène, ou bien l'un contient l'oxigène

à une multiplication par un nombre entier de celui de l'autre.

A cette loi sont subordonnés :

a. Les sels ou les combinaisons des acides avec les bases. Dans les sels neutres l'oxygène de l'acide est toujours un multiple de celui de la base par 2, 3, etc. jusqu'à 8. Dans les sels à excès d'acide, les multiplicateurs peuvent être plus grands encore. Dans les sels à excès de base, l'oxygène de l'acide est quelquefois un multiple de celui de la base, quelquefois il lui est égal en quantité et quelquefois il en est même une division par un nombre entier.

β. Les combinaisons de l'eau avec les acides et avec les bases. L'eau combinée avec les acides joue le rôle de base, et la quantité d'eau qui se combine avec un acide, contient la même quantité d'oxygène qu'une autre base, dont l'acide aurait été saturé. L'eau qui joue le rôle de base est combinée avec l'acide d'une manière différente de celle dont l'eau de cristallisation est combinée avec quelques acides cristallisables. On peut considérer ces derniers comme des sels cristallisés à base d'eau, et contenant de l'eau de cristallisation.

L'eau qui se combine avec les bases salines joue le rôle d'acide : c'est pour cela qu'on a appelé ces combinaisons *des hydrates*. Cependant l'eau ne contient qu'une quantité d'oxygène égale à celle de la base. L'oxygène de l'eau est par fois aussi une division par un nombre entier de celui de la base. Il y a des hydrates qui contiennent de l'eau de cristallisation, comme il y a des sels à base d'eau avec de l'eau de cristallisation.

γ. *Les combinaisons des bases salines entre elles une à une.* Quoique dans la série de mes expériences, il n'y ait aucune expérience directe, faite avec une telle combinaison, cette conclusion se fait cependant par analogie ; car il est indifférent pour la règle, si nous appellons oxides ou acides les combinaisons de l'oxygène avec le chrome, le wolfram, le molybdène, l'étain, etc. Et la loi que suivent les uns de ces corps oxidés, doit nécessairement être suivie par les autres. Au reste, les rapports dans lesquels nous trouvons les bases salines combinées dans les sels à deux bases, peuvent être considérés comme une preuve que la conclusion que nous venons de tirer est fondée.

δ. *Les combinaisons de deux acides, par exemple, de l'acide fluorique avec l'acide*

boracique. Il paraît que les acides combinés doivent contenir une quantité égale d'oxygène, ou bien que le plus faible joue le rôle de base auprès du plus fort.

4^o: Dans les combinaisons composées de plus de deux corps oxidés, l'oxygène de celui parmi les constituans, qui en contient la plus petite quantité, est un diviseur commun pour les quantités d'oxygène qui se trouvent dans les autres; ou, ce qui revient au même, les quantités d'oxygène qui se trouvent dans ces derniers sont des multiplications par un nombre entier de la quantité d'oxygène du premier.

A cette loi sont subordonnés :

a. Les sels qui contiennent de l'eau de cristallisation. 1^o. Les sels à excès d'acide et les sels neutres, où l'oxygène de l'eau de cristallisation est une multiplication par un nombre entier de celui de la base; 2^o. les sels à excès de base, où l'oxygène de l'eau de cristallisation est tantôt une division, et tantôt une multiplication de l'oxygène de l'acide, aussi bien que de celui de la base.

β. Sels doubles, où l'oxygène des deux bases est le plus souvent égal en quantité, et où quelquefois celui de l'un est un multiple de celui de l'autre. Le sulfate double

d'ammoniaque et de magnésie présente un exemple des premiers, et l'alun des derniers. Si le sel double contient de l'eau de cristallisation, il est composé de quatre substances oxidées : l'acide, les deux bases et l'eau. Si l'une des bases contient moins d'oxigène que l'autre, l'oxigène de celle-ci est un diviseur commun pour les quantités d'oxigène qui se trouvent dans l'autre base, dans l'acide et dans l'eau, tout comme nous l'avons trouvé dans l'alun.

7. *Combinaisons de plus de deux bases, c'est-à-dire alcalis, terres ou oxides métalliques.* A cette classe appartiennent les minéraux cristallisés. Il s'entend que cette loi n'a aucun rapport aux cristaux composés d'un mélange mécanique de molécules cristallines, qui se sont déposées ensemble, et dont les uns déterminent souvent la figure des cristaux. Je parle ici des minéraux qui forment des combinaisons chimiques.

Quoique je n'aie point par aucune analyse minéralogique constaté cette application de la loi susmentionnée ; il est cependant évident que la composition de ces combinaisons doit être telle. Il serait inconséquent de croire que l'albatre, le spath fluorique, le marbre et plusieurs minéraux de la même

espèce, fussent composés d'après une loi qui ne serait point suivie de même par les substances dont les autres minéraux cristallisés sont composés.

L'application de cette loi aux analyses des minéraux donnera une espèce de base mathématique à la minéralogie, et présentera aux chimistes qui s'occupent d'expériences analytiques, un moyen de contrôler les résultats de leurs analyses, sans avoir besoin d'en faire une longue et fastidieuse répétition. Et, en vérité, ces analyses ne parviendront jamais à quelque degré de perfection, sans un tel moyen de contrôle. Il est bien vrai, que nous avons une très-grande quantité d'analyses de minéraux, dont les résultats ne s'accordent que très-imparfaitement avec cette loi, et dont une grande partie est l'ouvrage des plus savans chimistes de notre siècle; ou ne saurait cependant citer ces analyses comme des preuves contre les idées que je viens d'avancer, parce qu'il est à présumer, qu'elles auraient donné des résultats quelquefois très-différens, si l'on avait connu les lois des proportions déterminées, lorsqu'on fit ces expériences analytiques. La chimie ne cessera pas de répéter avec la plus haute considération les noms de Klaproth

et de Vauquelin , même quand une grande partie de leurs analyses minéralogiques ne répondraient pas à l'exactitude requise dans des recherches postérieures à leurs ouvrages.

5°. Enfin , quand deux élémens combustibles se combinent , cela se fait dans une proportion telle que tous les deux étant oxidés , ils prennent des parties égales d'oxygène , ou bien l'un en prend 2, 3, 4, etc. fois autant que l'autre.

Quand , par exemple , le soufre , le phosphore , l'arsenic se combinent avec d'autres métaux , ces combinaisons se font de manière que l'oxidation produit une combinaison saline , ou bien qu'une telle combinaison devient possible d'après la règle.

Les alliages métalliques qui par un phénomène chimique , par exemple , la distillation , la cristallisation ou la précipitation , se séparent d'un simple mélange des métaux fondus ensemble , sont soumis à la même loi. Une combinaison de deux métaux , qui tous deux produiraient des bases salifiables avec l'oxygène , se fait ordinairement de manière que tous les deux absorberaient la même quantité d'oxygène pour être portés au plus bas degré d'oxidation , ou ce qui revient au même , ils se combinent dans une telle

proportion que tous les deux absorberaient une égale quantité de soufre pour former du sulfure au *minimum*. Dans les alliages cristallisés, composés de plus de deux métaux, l'un d'eux peut absorber 10, 20, etc. fois autant d'oxygène que celui qui en absorberait la plus petite quantité.-

Je n'ai encore fait qu'un très-petit nombre d'expériences sur cette matière. Il est très-difficile d'obtenir ces alliages en état de pureté, et d'avoir une méthode analytique qui soit capable de donner des résultats exacts, sur-tout lorsqu'une combinaison est composée de plusieurs métaux. Les recherches que j'ai faites paraissent cependant prouver que ce que j'ai dit plus haut est conforme à la vérité.

Il est évident que les combinaisons de quelques combustibles avec différens oxides, par exemple, les combinaisons du soufre, de l'hydrogène sulfuré, telluré, etc. avec quelques bases salines, sont composées de manière que si ces bases salines restaient encore en état métallique, ou bien comme si ces combustibles étaient oxidés et combinés avec les bases salines en forme d'acides et d'eau.

Nous avons parcouru dans peu de lignes

la composition de toute la nature inorganique, et nous avons vu qu'elle se laisse réduire à un très-petit nombre de principes. L'oxygène, le seul corps électro-positif absolu qui existe dans la nature, est partout la mesure d'après laquelle nous déterminons les proportions relatives des parties constituantes d'une combinaison, et à cette occasion, il est indifférent si celle-ci contient de l'oxygène ou non. La circonstance que cette mesure est commune à toute combinaison inorganique possible, fait que lorsque des corps composés se décomposent entre eux, il n'arrive presque jamais, qu'aucun de leurs constituans soit mis en liberté. Les sels neutres, par exemple, se décomposent, et la neutralité se conserve comme auparavant; les sulfures métalliques décomposent l'eau, sans que ni le soufre ni l'hydrogène soit par là remis en état de liberté.

Il serait superflu d'ajouter ici combien la chimie, considérée comme science exacte, gagnera par des recherches dans cette matière. Il est donc à espérer que les chimistes de notre siècle uniront leurs efforts pour parvenir à un but d'une si haute importance.

*E R R A T A :**Tome LXXVII.*

- P. 69, l. 27, 80, lisez : 40.
 70, 18, 18,7, lisez : 18,7 p.
 73, 26, 248,8, lisez : 48,8.
 74, 24, 78,59, lisez : 18,59.
 75, 23, sulfurique, lisez : sulfureux.
 — 27, 2 fois, lisez : 8 fois.
 80, 6, 2,4 ou 8, lisez : 2, 4 ou 8.
 81, 10, 40 oxide, lisez : 4 oxide.
 84, 7, (81,3) oxide, lisez : oxide 81,3.
 — 6, 184,9, lisez : 84,9.

Tome LXXVIII.

- 14, 4, jaune, lisez : rouge.
 15, 9, 985, lisez : 9,85.
 23, 3, 86,51, lisez : 8,651.
 31, 7, copping, lisez : copying.
 — 20, calcination, lisez : calcination]
 — 21,25, grammes, lisez : grains.
 32, 21, 15 grains $\frac{1}{2}$, 15 grains $\frac{1}{2}$.
 33, 4, neu, lisez : neue.
 34, 12, $\frac{1}{2}$, lisez : $\frac{1}{4}$.
 126, 4, contient par une erreur dans le calcul
 426,6, au lieu de 421,4.
 — 10, 10, lisez : 5.
 — 19, 30,87, lisez : 30,49.
 125, 2, 1,1, lisez : 1,41.
 131, 23, e fysik, lisez : i fysik.
 — 23, of, lisez : af.

- P. 221, L. 1, une seule, *lisez* : cette.
 — 4, moi comme, *lisez* : moi, comme.
 222, 17, 29, *lisez* : 89.
 223, 7, de fer, *lisez* : de fer neutre.
 224, 10, fer d'oxide, *lisez* : sulfate d'oxide de
 fer.
 227, 11, d'oxidule, *lisez* : d'oxide.
 233, 8, pourtant, *lisez* : par tout.
 234, 25, en, *lisez* : ne.
 237, 2, 20:29, *lisez* : 20,29.

Tome LXXIX.

- 120, 12, 2,4 ou etc., *lisez* : 2, 4 ou tout au
 plus par 8.
 125, 18, d'oxidule, *lisez* : l'oxidule.
 142, 8, 71,89, *lisez* : 71,83.
 234, 3, pur, *lisez* : neutre.
 — 6, à sur 50,86, *lisez* : à 50,86.
 — 7, muriatique 100, *lisez* : muriatique
 sur 100.
 — 13, 32,9446, *lisez* : 38,9446.
 239, 2, 12,475, *lisez* : 18,475.
 243, 40, $\frac{1}{2}$ fois, *lisez* : $\frac{1}{2}$ fois.
 244, 2, 90,062, *lisez* : 90,068.
 245, 25, 24,36:48, *lisez* : 24, 36, 48.
 246, 11, 28,2768, *lisez* : 88,2768.

Tome LXXX.

- 7, 14, grammes, *lisez* : parties.
 10, 17, *lisez* : versée dans un creuset de
 platine et mêlée, etc.
 19, 21, la quantité, *lisez* : la quantité d'oxi-
 gène.

- P. 23, l. 16, (Blocklenn), *lisez* : (Blocktegn).
 24, 15, qui en, *lisez* : qui consiste en.
 25, 26, 16,876, *lisez* : 16,2876.
 28, 17, 1,5642, *lisez* : 1,5462.
 30, 19, $\frac{3}{10}$, *lisez* : $\frac{1}{100}$.
 31 4, sel oxidule, *lisez* : tel oxidule.
 — 18, 41,092, *lisez* : 41,096.
 — 22, 68,257, *lisez* : 68,253.
 171, 18, quantité, *lisez* : portion.
 185, 26, 18, *lisez* : 6.
 — — 3, *lisez* : 1.
 187, 18-19, par 1, 2, 3, etc., *lisez* : par 2, 3, etc.
 244, 6, conforme, *lisez* : conforme.
 250, 3, 45,4, *lisez* : 45,74.
 251, 9-10, en nombres ronds, savoir, *lisez* :
 comme il suit.
 253, 5, ou, *lisez* : et.
 — 7, de l'eau et d'une, *lisez* : de l'eau tant
 dégagée, que peut-être aussi ap-
 partenante à une.
 — 19, de o au-dessus, *lisez* : de o°, au-
 dessus.
 — 21, lampe et avec, *lisez* : lampe. Avec.
 — 22, liége. Je, *lisez* : liége, je.
 254, 15, recueillir, *lisez* : recueillir en état de
 pureté.
- Tome LXXXI.
- 9, 2, 64,1, *lisez* : 64,2.
 — 4, 30,59, *lisez* : 30,49.
 — 25, était fondue au, *lisez* : n'était fondue
 qu'au.
 20, 15, 0,575, *lisez* : 10,575.

- P. 21, l. 13, 30,75, lisez : 30,49.
 22, 11, 30,75, lisez : 30,49.
 28, 9, lisez : quant au dernier, j'ai supposé dans ce traité (Annales de chimie, tom. LXXVIII, pag. 241), que dans des composés organiques, par exemple, dans la matière colorante du sang, le fer pouvait se trouver à un degré d'oxidation dont encore nous n'avons point d'idée.
 33, 21, 107, lisez : 111.
 35, 14, au *minimum* peut être saturées, lisez : peut être saturées au *minimum*.
 — 27 et les suiv. lisez : d'azote, et en présupposant que le radical inflammable composé des acides végétaux devait se comporter avec les métaux comme se comportent avec ces derniers le soufre et le phosphore.
 36, 4, ôtez : plus, et lisez : susceptible de degrés d'oxidation inférieurs à celui dans l'eau, etc.

OBSERVATIONS

Sur les hydro-sulfures.

PAR M. THENARD.

1°. Lorsque l'on met en contact une solution d'hydro-sulfure saturée d'hydrogène sulfuré, avec du soufre, il se dégage d'autant plus d'hydrogène sulfuré, et il se dissout d'autant plus de soufre que la température est plus élevée. La quantité d'hydrogène sulfuré dégagé, et la quantité de soufre dissout, sont très-faibles à la température ordinaire; elles sont considérables à celle de l'eau bouillante (1). Mais lorsque la solution d'hydro-sulfure, au lieu d'être saturée, est avec un excès suffisant d'alcali, elle ne

(1) C'est pourquoi si l'on fait chauffer, dans une fiole, jusqu'à environ 60°, de l'hydro-sulfure de potasse ou de soude saturé, et si on y verse ensuite du soufre en poudre fine, il en résulte tout de suite une effervescence très-vive due à du gaz hydrogène sulfuré qui se dégage.

laisse pas dégager sensiblement d'hydrogène sulfuré, même à la chaleur de l'ébullition, quoiqu'elle dissolve au moins tout autant de soufre, que dans son état de saturation : tel est l'hydro-sulfure de baryte qu'on obtient en traitant le sulfure de baryte par l'eau bouillante, filtrant et laissant refroidir la liqueur. Il suit de là 1°. que l'hydrogène sulfuré, le soufre et les alcalis ont la propriété de former des combinaisons triples très-variables ; 2°. que toutes ces combinaisons contiennent moins d'hydrogène sulfuré que les hydro-sulfures ; 3°. quelles en contiennent d'autant moins qu'elles contiennent plus de soufre, et réciproquement.

2°. Les hydro-sulfures saturés laissent dégager à la chaleur de l'ébullition, une plus ou moins grande quantité de l'hydrogène sulfuré qu'ils contiennent, et éprouvent par conséquent une décomposition plus ou moins grande. L'hydro-sulfure de magnésie se décompose complètement à cette température. Celui de chaux se décompose presque complètement. Ceux de potasse et de soude deviennent très-alcalins, mais point assez cependant, pour que le soufre ne puisse point encore en dégager beaucoup d'hydrogène sulfuré à l'aide de la chaleur.

Tome LXXXIII.

10

3°. En faisant bouillir les hydro-sulfures avec un excès de soufre, ils passent tous à l'état de sulfures hydrogénés, ou de corps formés de soufre hydrogéné et de bases salifiables.

4°. On obtient l'hydro-sulfure d'ammoniaque sous forme de cristaux aiguillés, en faisant rendre au fond d'un flacon entouré de glace, du gaz hydrogène sulfuré et du gaz ammoniac. Cet hydro-sulfure est incolore; il devient jaune très-promptement par le contact de l'air, et passe à l'état d'hydro-sulfure sulfuré; il est très-volatil: aussi, à la température ordinaire, se sublime-t-il peu-à-peu à la partie supérieure des flacons dans lesquels on le conserve. On peut même, par ce moyen, le séparer de l'hydro-sulfure sulfuré qu'il pourrait contenir: il affecte alors la forme de lames très-longues et très-transparentes.

5°. Lorsqu'on fait passer, tout à-la-fois, du gaz ammoniac et du soufre, dans un tube de porcelaine rouge de feu, il en résulte un dégagement de gaz azote et de gaz hydrogène, et la production d'une grande quantité d'hydro-sulfure d'ammoniaque sulfuré, cristallisé. Si l'on met cet hydro-sulfure sulfuré dans un flacon, il se sublime,

dans l'espace de quelques jours, de l'hydro-sulfure, sous forme de lames semblables à celles dont on a parlé (n^o. 4).

6^o. Il ne se dégage pas de gaz azote dans la préparation de la liqueur fumante de Boyle, d'où il suit que l'hydrogène de l'hydrogène sulfuré qui entre dans la composition de cette liqueur, provient probablement de l'eau, soit de la chaux, soit du muriate d'ammoniaque.

7^o. Le sulfure hydrogéné d'ammoniaque saturé de soufre, c'est-à-dire celui qui a une consistance oléagineuse, et qu'on obtient en mettant en contact, à la température ordinaire, le soufre et la liqueur fumante de Boyle, laisse déposer beaucoup de soufre en l'étendant d'eau. L'eau le trouble encore, même après l'avoir mêlé avec beaucoup d'ammoniaque liquide.

8^o. Le sulfure hydrogéné d'ammoniaque le plus saturé de soufre, répand de légères vapeurs dans l'air; mais pour qu'elles soient visibles, il faut mettre le sulfure hydrogéné dans un vase à col étroit, par exemple dans une petite éprouvette, et ensuite placer l'extrémité de cette éprouvette entre son œil et la lumière. La liqueur fumante de Boyle n'est même bien fumante que dans cette

circonstance : en effet , elle répand beaucoup de vapeurs en la mettant dans une éprouvette , et en répand à peine , ou même n'en répand point en la mettant dans un verre à pied ; phénomène facile à expliquer , en observant que l'air se renouvelle plus facilement dans le dernier cas que dans le premier , et en se rappelant que ce fluide a la propriété de retenir à l'état de gaz , ainsi que l'a démontré M. Berthollet , dans son beau Mémoire sur l'hydrogène sulfuré , le corps , quel qu'il soit , qui en se précipitant produit les vapeurs. (Annal. de chimie , tom. XXV , pag. 245.)

9°. La liqueur de Boyle répand des vapeurs épaisses et pendant longtems , dans une cloche pleine de gaz oxigène ou d'air ; mais elle en répand à peine et seulement pendant un instant , dans une cloche pleine de gaz azote , ou de gaz hydrogène : les résultats sont les mêmes dans les gaz secs ou humides. Ces expériences doivent être faites de la manière suivante. On prend un petit tube de verre fermé par un bout ; on y met une certaine quantité de liqueur fumante de Boyle ; on le bouche , et on l'abandonne à lui-même pendant plusieurs heures , enfin jusqu'à ce que les vapeurs qui s'y

forment soient parfaitement dissipées : alors on introduit ce tube à travers le mercure sous la cloche pleine de gaz, par exemple, de gaz hydrogène pur, et on le débouche avec un fil de fer, etc. D'après cela, il paraît que l'oxigène est une des principales causes de la propriété qu'a la liqueur de Boyle de fumer dans l'air, et que c'est probablement en la faisant passer à l'état de sulfure hydrogéné, et peut être en partie à l'état de sulfite, qu'il contribue à la rendre fumante.

QUESTIONS

Sur la formation des bezoards intestinaux.

PAR M. VAUQUELIN.

Pour faire suite au travail qui lui est commun avec M. Fourcroy sur le même objet.

Les bezoards trouvées jusqu'ici dans les intestins des animaux sont formés, les uns de phosphate de chaux, les autres de phosphate acidule de chaux, les troisièmes de phosphate ammoniaco-magnésien, et les quatrièmes d'une matière résineuse.

On ne doit pas compter au nombre des véritables bezoards ces agglomérations de corps étrangers avalés par les animaux, tels que les poils, le foin, l'agaric de chêne, etc., quoique leur présence dans l'estomac et les intestins leur soit très-nuisible.

Le fentrage, la dureté et la forme arrondie que présentent tous les corps étrangers introduits dans l'estomac et les intestins des

animaux , annoncent dans ces organes une force et un mouvement de pression circulaire considérables , sans lesquels l'état physique de ces corps n'existerait pas.

Rien ne paraît plus propre à donner une idée de la force énergique et de l'espèce de mouvement de l'estomac et des intestins, que la forme et le tissu des corps étrangers qui y sont reçus.

L'on conçoit assez bien comment, à l'aide du mouvement et de la pression que l'estomac fait éprouver aux corps qui y sont introduits , ces derniers s'agglomèrent et prennent une forme ronde, mais on ne comprend pas aussi bien l'origine et la formation des bezoards salins dont nous avons parlé plus haut : ceux-ci ne résultent point de corps étrangers introduits en cet état dans l'estomac, ils sont nécessairement l'effet d'une analyse ou sécrétion chimique opérée par les intestins ; mais quelles sont les matières qui fournissent le sujet de ces sécrétions ? Sont-ce les sucs qui abreuvent les intestins, ou les alimens que prennent les animaux ?

Cette dernière supposition paraît plus vraisemblable , car l'analyse ne découvre rien dans le fluide muqueux sécrété dans les

intestins , qui soit propre à la formation de ces bezoards.

On ne peut cependant pas se dissimuler que certains fluides animaux ne contiennent des principes susceptibles de former des calculs ou concrétions , puisqu'on en trouve dans différens organes qui n'ont pu se développer que de cette manière.

Mais si nous admettons que les alimens soient l'unique source d'où proviennent les bezoards , comment expliquerons-nous l'absence de ces corps étrangers chez l'homme et les animaux carnivores ? Au moins je ne sache pas qu'on ait jamais rencontré dans ces derniers de véritables calculs salinoterreux : quelquefois seulement des calculs semblables à ceux de la vésicule du fiel , se rencontrent dans les intestins de l'homme.

Attribuerons - nous cette différence à la différence des alimens que prennent ces deux classes d'animaux , ou à celle de l'organisation qui existe dans leurs appareils digestifs ?

L'une et l'autre différences peuvent contribuer à la différence des résultats annoncés et reconnus.

En effet , parmi les substances dont se nourrissent l'homme , les pachidermes , les oiseaux , etc. , il y en a beaucoup qui con-

tiennent les élémens propres à la formation des bezords , et cependant on n'en trouve presque jamais dans leurs intestins , tandis que l'on en rencontre souvent dans les ruminans et les chevaux.

D'après les analyses que nous avons faites des végétaux qui servent le plus ordinairement de nourriture aux animaux dont nous venons de parler , ce sont l'avoine , l'orge , la vesce et le foin lui-même qui contiennent le plus de matière propre à la formation des bezoards.

Mais comment ces substances insolubles par elles-mêmes , et qui sont répandues dans une masse aussi considérable d'alimens végétaux , peuvent-elles , pendant la digestion , se séparer de cette manière , et se réunir ensuite pour former des calculs dont le volume est quelquefois énorme ?

Pour concevoir cette opération naturelle , il faut d'abord savoir que les matières végétales arrivées dans les premières voies de la digestion , y éprouvent une sorte de fermentation qui développe une quantité d'acide plus ou moins considérable ; que cet acide exerce une action dissolvante sur les sels terreux et les transporte dans les secondes voies de la digestion où une partie passe avec le

suc nourricier, et où, par une suite de la première fermentation, il se forme un alcali qui précipite l'autre partie des matières terreuses.

On sait, en effet, que les matières alimentaires, après avoir pris un caractère acide dans l'estomac, prennent au contraire souvent un caractère alcalin dans les gros intestins, et que ce n'est que dans cette partie du canal que se trouvent les bezoards.

La dissolution de la matière des calculs, antérieure à leur formation, nous paraît prouvée par la disposition cristalline, et les couches quelquefois transparentes qu'offrent ces dépôts.

Mais il faut admettre entre les molécules des matières qui composent les hezoards, une attraction assez forte pour déterminer leur rapprochement et leur adhésion, à mesure que l'action dissolvante de l'acide dont nous avons parlé diminue.

Mais une fois qu'un noyau est formé, son action sur les parties encore dissoutes, va toujours en croissant comme sa masse; et si la nature ne parvient pas à se débarrasser de ce noyau dans les premiers tems de sa formation, son volume ira toujours en

croissant, et pourra devenir énorme, comme on en voit beaucoup d'exemples.

Cependant il faut avouer qu'il doit y avoir chez certains individus, indépendamment des causes exposées plus haut, une prédisposition naturelle à la formation des bezoards, puisque beaucoup sont heureusement exempts de cette maladie.

Parmi ces prédispositions on pourrait compter l'inertie des intestins, et le séjour trop prolongé des matières excrémentielles dans ces organes qui en est une suite nécessaire.

On doit reconnaître aussi pour la formation de ces calculs des causes accidentelles, étrangères à la constitution du système digestif; ce sont des corps plus ou moins volumineux qui s'arrêtent dans les anses et les replis du canal intestinal. On voit en effet dans le centre de la plupart de ces calculs, tantôt des graines, tantôt de petits morceaux de bois, des fragmens de racines, des pierres, des ardoises, etc.; qui certainement en ont déterminé la formation.

J'ai vu un bezoard qui avait pour base un éclat de bois de plus de quatre pouces de long, et de plus d'un pouce de large,

entièrement recouvert d'une résine verte fort analogue à celle de la bile.

J'ai aussi observé que la plupart des bezoards résineux arrondis, formés de couches, avaient pour noyau une coque végétale dont les botanistes à qui je l'ai montrée n'ont pu reconnaître l'espèce, parce qu'apparemment elle venait de climats très-éloignés, appartenant à des bezoards dits orientaux.

D'après ce nous avons dit dans cette notice, il nous est permis d'établir deux classes de bezoards intestinaux : la première comprend tous ceux qui sont formés de corps étrangers avalés par les animaux, ce sont les faux bezoards ; les espèces que nous avons trouvées jusqu'ici dans cette classe sont composées 1°. de poils : ce sont les vrais ægagropiles ; 2°. par le bolet amadouvier ; 3°. par du foin dont les brins sont feutrés et liés par le mucus intestinal : quelques-uns de ces bezoards se trouvent recouverts par l'une ou l'autre des matières salines qui constituent les vrais bezoards.

La deuxième classe de bezoards renferme cinq espèces, savoir : 1°. le phosphate de chaux ; 2°. le phosphate acidule de chaux ; 3°. le phosphate de magnésie ; 4°. le phos-

phate ammoniaco-magnésien qui est le plus commun ; 5°. enfin la matière résineuse.

Une conséquence assez intéressante pour la physique animale paraît naturellement découler de ce travail : c'est qu'il ne passe par les intestins des animaux herbivores, dans le système de la circulation, qu'une petite quantité de phosphate de chaux et de magnésie, et que le peu de ces substances qui sont admises dans cet appareil, est employé à la réparation des os, et à la formation des poils et des ongles.

Qu'au contraire il passe une grande quantité de ces phosphates par les intestins de l'homme et des animaux carnivores dans les canaux de la circulation, puisque d'une part leurs reins secrètent beaucoup de phosphate, qui forme souvent des calculs dans leur vessie, et que de l'autre on n'a trouvé jusqu'ici dans la vessie des herbivores que des calculs de carbonates de chaux, et qu'on en trouve au contraire souvent de phosphate dans leurs intestins.

Les seuls calculs qui se forment dans les intestins de l'homme sont plus ou moins semblables à ceux de la vésicule du fiel, c'est-à-dire de nature graisseuse.

Le seul calcul auquel soit sujette la vessie des animaux herbivores est le carbonate de chaux.

Les calculs qui ont été trouvés dans la vessie de l'homme sont ceux d'acide urique, de phosphate de chaux, de phosphate ammoniaco-magnésien, d'oxalate de chaux et d'urate d'ammoniaque.

Les calculs de la vessie des animaux carnivores sont les mêmes que ceux de la vessie de l'homme.

RECHERCHES ANALYTIQUES

Sur la Scille (*scilla maritima*, L.).

PAR M. VOGEL.

Extrait par M. BOUILLON-LAGRANGE.

L'auteur expose d'abord les travaux des chimistes qui l'ont précédés sur cet objet, tels que ceux de Boerhaave, Cartheuser, Méder, Athanasius; et décrit les propriétés physiques de la scille dont il s'est servi.

Il passe ensuite aux propriétés chimiques. Le suc exprimé des squammes est laiteux, amer, et rougit faiblement la teinture de tournesol.

L'alcool y forme un précipité que l'eau froide redissout.

La gélatine y occasionne un précipité abondant, insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'eau bouillante.

Avec le sulfate de fer, on obtient une

couleur d'un vert-noirâtre ; avec l'oxalate d'ammoniaque, on a un dépôt blanc considérable.

L'eau de chaux et les alcalis carbonatés y forment un précipité.

Le suc exprimé et filtré fut introduit dans une cornue de verre munie d'un récipient, et l'on fit bouillir d'abord pendant quelques minutes pour voir s'il se précipitait de l'albumine, comme M. Athanasius l'avait annoncé ; mais il ne se forma aucun dépôt.

On continua l'ébullition du suc dans la cornue, jusqu'à ce qu'on en eût distillé environ le tiers.

Le liquide qui avait passé dans le récipient, ressemblait entièrement à l'eau ; il n'avait ni odeur ni saveur.

Quelques expériences particulières ont prouvé à M. Vogel, que l'eau ne contient pas de principe âcre, ce qui annoncerait que la température de l'eau bouillante suffit pour le décomposer.

Ce principe âcre ne perd cependant pas son effet à la température qui est nécessaire à la dessiccation de la scille ; car sa poudre fine, délayée dans un peu d'eau et portée sur la poitrine en forme de cataplasme y occasionna un picotement considérable.

La chimie ne possède encore aucun moyen pour apprécier la présence de ce principe âcre ; on ne le connaît que par son action sur l'économie animale sans pouvoir l'isoler.

Le suc exprimé parfaitement blanc, éprouve au bout de quelques minutes d'ébullition un changement de couleur ; il acquiert un aspect rougeâtre , et lorsqu'il est réduit presque à moitié de son volume , il se dépose un précipité d'un blanc rougeâtre , qui après avoir été lavé par l'alcool , présente des aiguilles fines , brillantes , mêlées d'une petite quantité de matière colorante qu'on n'a pu séparer en totalité par les lavages.

On verra plus bas que ce sel était du citrate de chaux.

Après avoir séparé le citrate de chaux , on évapora le suc exprimé jusqu'à consistance de miel ; il resta une matière amère d'un brun clair.

On l'épuisa ensuite par l'alcool chaud. Ce qui résista à l'action de ce menstrue à présenté par la dessication une matière blanche , cassante , d'une saveur fade , privée de toute amertume. Elle avait tous les caractères d'une véritable gomme.

On filtra la liqueur alcoolique , et on fit

Tome LXXXIII.

11

évaporer jusqu'à siccité ; il resta une masse brune d'une saveur astringente et amère. Sa dissolution dans l'eau fut abondamment précipitée par la gélatine , et en verd foncé par le sulfate de fer.

La solution contient évidemment du tannin et une substance amère , que l'on n'a pu séparer l'une de l'autre par l'alcool ou par l'eau , vu la solubilité presque égale de ces substances dans les deux menstrues.

Pour opérer la séparation de ces deux matières , on a suivi le procédé suivant.

Dans la solution aqueuse étendue d'eau, on versa de l'acétate de plomb , jusqu'à ce qu'il ne se formât plus de précipité.

La liqueur filtrée était sans couleur , mais elle contenait un peu d'acétate de plomb ajouté en excès , et qu'on enleva ensuite par un courant de gaz hydrogène sulfuré. On sépara le sulfure de plomb à l'aide du filtre, et on fit évaporer le liquide à une douce chaleur jusqu'à siccité , afin d'en volatiliser l'acide acétique libre provenant de la décomposition de l'acétate de plomb.

Il resta une matière blanche , transparente qui dans son plus haut degré de dessiccation avait une cassure résineuse , de sorte qu'on pouvait la réduire facilement en poudre.

Cette poudre exposée à une douce chaleur dans un poelon d'argent, se ramollit et se convertit en une masse gluante.

Au bout de 24 heures, la poudre blanche avait tellement attiré l'humidité de l'air, qu'il resta une matière visqueuse presque cou-lante.

Elle se dissout très-facilement dans l'eau froide, et lui communique une consistance visqueuse.

Elle se dissout à froid dans l'alcool à 40°, et d'une manière bien plus abondante encore dans cet alcool porté à l'ébullition.

Sa dissolution soit dans l'eau, soit dans l'alcool ou dans le vinaigre, est d'une amertume horrible, qui a cependant un arrière-goût sucré. Elle se boursouffle prodigieusement par la chaleur et exhale une odeur de caramel très-prononcée.

Elle retient en effet la petite quantité de sucre renfermé dans l'oignon de scille.

On n'a pu séparer le sucre du principe amer, vu que les deux substances sont également solubles dans l'eau et dans l'alcool; mais l'arrière-goût sucré et l'odeur de caramel étant insuffisants, M. Vogel s'est assuré de la présence du sucre par la fer-

mentation alcoolique qui s'établit dans la dissolution aqueuse au moyen de la levure.

Il avait d'abord cru que la grande tendance hygrométrique était due à quelques sels déliquescents, mais il n'y a trouvé d'autres substances salines qu'un peu de muriate de potasse.

La déliquescence de cette matière est aussi vraisemblablement la cause pour laquelle les squammes de scille desséchées s'humectent si facilement à l'air.

Ce principe amer, contenu dans la scille desséchée, s'approche de la gomme par la consistance visqueuse qu'il donne à l'eau; mais passant sous silence son amertume, il en diffère encore par sa solubilité dans l'alcool le mieux rectifié, par sa déliquescence, et en ce qu'il ne donne pas de l'acide muqueux par l'acide nitrique.

Il paraît être le principe le plus efficace de la scille.

M. Fouquier, médecin à la Charité, a bien voulu en faire usage, et il a vu que ses propriétés étaient éminemment énergiques, agissant chez les uns comme vomitif, chez les autres comme purgatif; tandis que les

autres matériaux retirés de la scille, et essayés par d'autres médecins, n'ont rien produit de semblable.

Si on ne craignait pas d'augmenter le nombre des matériaux immédiats des végétaux, on pourrait peut-être appeller cette matière *'scillitine*, vu sa nature particulière, et parce qu'elle réunit toutes les vertus de la scille. En attendant, l'auteur lui conserve le nom de *principe amer visqueux* de scille.

Le précipité jaune qui s'était formé par l'acétate de plomb dans le suc exprimé et filtré de la scille, suffisamment lavé, fut délayé ensuite dans de l'eau, et on y fit passer un courant de gaz hydrogène sulfuré. Il se forma un sulfure de plomb, et l'eau dans laquelle le précipité était délayé a bientôt acquis une couleur brune.

Cette liqueur filtrée et évaporée en consistance épaisse, présenta dès écailles brillantes, d'une saveur acerbe.

La matière d'un brun de marron se dissout dans l'alcool et encore mieux dans l'eau. Sa solution précipite fortement la gélatine, occasionne un dépôt vert foncé dans le sulfate de fer, et un précipité jaunâtre dans l'acétate de plomb. Elle forme des combinaisons neutres, insolubles avec la

chaux et la baryte. Enfin, cette matière a toutes les propriétés du tannin.

Un médecin a eu la complaisance de l'ordonner à plusieurs malades d'un hospice, et d'après ses observations, cette substance n'a jamais fait vomir; elle a plutôt resserré.

Pour s'assurer si la scille contient de la fécule, M. Vogel a râpé les squammes, et après les avoir délayées dans l'eau, il a passé à travers un tamis de crin. Le paranchime resta sur le tamis et l'eau passa à la vérité un peu trouble.

Le dépôt qui s'était séparé de cette eau, étant suffisamment lavé et desséché, présenta une infinité de petites aiguilles blanches qui ne formèrent aucune espèce de colle par l'eau bouillante.

Ces cristaux étaient composés de citrate de chaux.

Il paraît d'après cela que le citrate de chaux se trouve de deux manières dans la scille: en dissolution dans le suc, et en état concret cristallisé répandu dans toute la masse.

Il est probable que cette eau laiteuse et le dépôt qui se forme, en ont imposé à

M. Athanasius, puisqu'il a confondu ce dépôt avec la fécule.

L'auteur a aussi examiné les feuilles vertes de *scilla maritima* qui croît dans le Jardin botanique de l'École de pharmacie de Paris : il n'y a trouvé ni principe âcre ni tannin ; les feuilles renferment une matière visqueuse, fade, presque entièrement dépourvue d'amertume.

La bulbe contient cependant le principe âcre, le citrate de chaux et les autres matériaux qu'il a rencontrés dans la scille de Marseille.

La scille desséchée contient 0,70 de parties solubles dans l'eau, et par conséquent 0,30 de matière fibreuse.

100 grammes de scille calcinés dans un creuset ont laissé 6 grammes de cendres blanches, qui sont composées de beaucoup de carbonate de chaux, de sulfate et de muriate de potasse.

Un fait qui n'est pas ignoré de tous les praticiens, c'est que le vin, le vinaigre et même quelquefois l'oximel scillitiques, laissent déposer au bout de quelque tems un précipité très-abondant. Ces précipités, provenant du vin et du vinaigre, après les avoir

desséchés, on les fit bouillir avec l'alcool à plusieurs reprises. L'alcool avait acquis une couleur bruné, précipitait abondamment la gélatine et le sulfate de fer ; il était chargé de tannin. Le précipité ainsi épuisé par l'alcool resta toujours légèrement coloré. On le fit digérer pendant quelques heures avec de l'acide sulfurique étendu de 6 parties d'eau. La liqueur filtrée et séparée du sulfate de chaux, versée en excès dans une dissolution concentrée de potasse, n'a pas formé le tartrate acidule ou la crème de tartre. L'eau de chaux y occasionna un précipité blanc, soluble dans un excès d'acide citrique et tartarique. Il s'ensuit que le précipité n'était pas de l'oxalate de chaux, qui, comme tout le monde sait, ne se dissout pas dans les acides citrique et tartarique, et que les dépôts dans le vin et dans le vinaigre scillitiques sont un composé de citrate de chaux et de tannin (1).

Le précipité trouvé dans l'oximel scilli-

(1) M. Planche, en examinant le dépôt d'une teinture alcoolique de scille, l'a trouvé composé d'un sel insoluble à base de chaux. *Voy. Bulletin de pharm.*, tom. II, pag. 60.

tique , renferme également du citrate de chaux et du tannin , plus une quantité considérable de miel , ce qui lui donne un aspect de choux-fleurs ou de miel cristallisé.

Conclusions.

Il résulte de ce qui précède :

1°. Qu'il existe dans la scille un principe âcre volatil qui se décompose à la température de l'eau bouillante ;

2°. Qu'elle contient aussi un principe amère visqueux , soluble dans l'eau , dans l'alcool et le vinaigre , et qui paraît être une des principales causes de l'action de la scille sur l'économie animale ;

3°. Que l'eau distillée de scille , le tannin , la gomme et le citrate de chaux ne partagent pas les propriétés médicinales de la scille ;

4°. Que les dépôts qui se forment dans le vin et le vinaigre scillitiques sont composés de citrate de chaux et de tannin ;

5°. Que la scille s'incinère facilement , et que sa cendre contient beaucoup de carbonate de chaux , du sulfate et du muriate de potasse ;

6°. Enfin , que la scille desséchée donne

pour résultat d'analyse , en déterminant les proportions d'une manière approximative :

1°. Gomme.	6.
2°. Principe amer visqueux (scil- litine).	35.
3°. Tannin.	24.
4°. Citrate de chaux
5°. Matière sucrée.
6°. Fibre ligneuse.	30.

.EXTRAIT

D'un Mémoire sur l'oxidation de différens métaux, communiqué à l'Académie des Sciences de Stockholm ;

PAR M. BERZELIUS.

Ce Mémoire contient premièrement des idées générales sur la théorie électro-chimique, ainsi que sur l'influence des électricités sur l'affinité chimique. Ces idées sont une exposition plus étendue de celles qui servent de base à la disposition systématique dans l'*Essai sur la nomenclature chimique*, que l'auteur a publié il y a quelque tems; elles ne permettent point d'en faire un extrait. Vient ensuite une relation d'expériences faites avec plusieurs métaux, pour examiner leurs différens degrés d'oxidation, ainsi que leurs sulfures.

1°. *L'antimoine* possède quatre degrés d'oxidation. Le premier appartient à la classe des sous-oxides. Il a la couleur grise, et se décompose par l'influence des acides, en

antimoine métallique et en oxidule. On l'obtient en employant de l'antimoine comme conducteur positif dans le travail de la pile. Le second degré fait la base des sels antimoniaux, par exemple du tartre émétique cristallisé (qu'on doit distinguer de celui qui ne peut point cristalliser), et dans lequel l'antimoine se trouve dans un plus haut degré d'oxidation du muriate d'antimoine calcinée. Il est blanc et fusible, mais ne devient pas vitreux par la fusion. 100 parties du métal y sont combinées avec 18,6 parties d'oxigène. Le troisième degré est aussi blanc, mais il ne se laisse point fondre, même par un feu incandescent. Il possède tous les caractères d'un acide; l'auteur l'appelle *acidum stibiosum*. Il est composé de 100 parties de métal, et de $18,6 + \frac{18,6}{2} = 27,9$ parties d'oxigène. Le *calx antimonii elota* des pharmacopées n'est effectivement qu'un stibiite de kali avec excès d'acide. Il est insoluble dans l'eau froide; mais l'eau bouillante le décompose, en produisant un stibiite neutre qui se dissout, et duquel l'auteur s'est servi pour produire une quantité d'autres stibiites. Celui de baryte est remarquable par sa cristallisation en forme d'aiguilles blanches

et brillantes, qui ne subissent aucune altération dans l'air. Le quatrième degré est jaune de paille ; il se décompose à une température élevée, en produisant du gaz oxygène, et en laissant de l'acide stibieux. Il possède, aussi bien que celui-ci, tous les caractères d'un acide ; l'auteur l'appelle *acidum stibicum*. Il a examiné une grande partie de ses combinaisons salines avec différentes bases. L'acide stibique est composé de 100 parties de métal et de $18,6 \times 2 = 37,2$ parties d'oxygène. Les oxides d'antimoine ont la propriété de se combiner entre eux de différentes manières. Les deux acides se combinent de manière que tous les deux contiennent des quantités égales d'oxygène, et l'acide stibieux se combine avec l'oxide (du second degré), de manière que celui-ci contient deux fois autant d'oxygène que l'acide.

Le sulfure d'antimoine est composé de 100 parties d'antimoine, et de 37 parties $\frac{1}{4}$ de soufre.

2°. *L'étain* a trois degrés d'oxidation. Le premier se trouve dans les sels qui réduisent le muriate d'or ; il est noir, mais il possède un hydrate qui est blanc, et qui se décompose dans l'eau bouillante, tout

comme l'hydrate de cuivre. L'oxide noir est combustible comme un morceau d'amadou; il en est de même de son hydrate. Il est composé de 100 parties d'étain et de 15,6 parties d'oxygène. Le second degré fait la base dans le muriate d'étain, connu sous le nom de *spiritus salis fumans Libavii*. Le troisième est celui qui se forme par l'action de l'acide nitrique. Ces deux oxides ont été confondus par les chimistes, mais ils possèdent des caractères très-différens. Le second degré est sans couleur, soluble aussi bien dans l'acide nitrique que dans l'acide muriatique; son muriate est volatil, et dissout dans l'eau, il n'est point précipité par une addition d'acide muriatique concentré. Le troisième degré au contraire est jaune; il ne se dissout point ni dans l'acide nitrique, ni dans l'acide muriatique concentré; mais il forme avec ce dernier une combinaison neutre, soluble dans l'eau pure; cette solution donne un précipité blanc par l'addition de l'acide muriatique concentré, et quand on la chauffe, elle coagule comme de l'albumine, le muriate se décompose et l'acide reste à nu. Le muriate sec du troisième degré n'est point volatil; il se décompose dans le feu, produisant du gaz

oxi-muriatique et des vapeurs de l'esprit de Libavius, et en laissant une combinaison de l'oxide avec une très-petite quantité d'acide muriatique, qui ne peut point être dégagée par la chaleur. Il est évident que ces deux degrés d'oxidation, jusqu'ici confondus, doivent exercer une influence différente sur les couleurs dans l'art du teinturier, et il est à présumer que des recherches là-dessus seront d'une haute importance pour la teinture. L'auteur appelle ces trois degrés d'oxidation de l'étain : *oxidum stannosum*, *oxidum stannicum* et *oxidum stanneum*. Quoique le second et le troisième degrés aient quelques-uns des caractères des acides, l'auteur a trouvé ceux-ci trop peu prononcés pour justifier les noms d'*acidum stannosum* et d'*acidum stannicum*. L'*oxidum stanneum* contenant, d'après une analyse de l'auteur déjà publiée, 27,2 parties d'oxygène sur 100 parties de métal; c'est-à-dire, deux fois autant que l'*oxidum stannosum*, on ne peut point douter que l'*oxidum stannicum* ne soit composé de 100 parties d'étain, et de $13,6 + \frac{13,6}{2} = 20,4$ part. d'oxygène.

L'étain peut produire trois sulfures différents. On obtient le premier dans un état

de neutralité, en décomposant de l'or musif par la fusion dans une cornue de verre. Le surplus du soufre se volatilise et le sulfure au *minimum* reste.

On produit le second en chauffant le premier avec des parties égales de soufre dans une fiole de verre à une température rouge-cerise. Le troisième, qui est l'or musif, peut être produit de diverses manières déjà connues. L'auteur le produisit en traitant le second par de l'acide muriatique concentré. 100 parties d'étain se combinent dans ces trois degrés de sulfuration avec 27,23, $27,23 + \frac{27,23}{2} = 40,35$ et $27,23 \times 2 = 54,56$ parties de soufre.

3°. *Le tellure* se combine avec 27,83 parties d'oxygène. L'auteur n'a pu découvrir qu'il ait plus d'un seul oxide; lequel d'un côté possède tous les caractères d'un acide, et de l'autre tous ceux d'une base prononcée. L'oxide de tellure, considéré comme acide tellurique, sature une quantité de base, dont l'oxygène est la moitié de celui de l'acide. La combinaison de kalium saturée de tellure, se dissout dans l'eau sans développement de gaz hydrogène, comme M. Davy l'a déjà remarqué. D'après l'ana-

lyse de cette dissolution, 100 parties de tellure se combinent avec un peu moins de 2 parties d'hydrogène, et le kalium se trouve dans le tellurate de kali, combiné avec deux fois autant de tellure que dans l'hydro-tellure de kali. Les tellures métalliques fossiles contiennent le métal électronégatif, combiné avec la même quantité de tellure que dans les combinaisons salines de l'acide tellurique avec les oxides de ces métaux.

La raison pourquoi aucune des combinaisons de l'hydrogène avec le phosphore, l'arsenic et le charbon, ne possède pas des caractères acides, paraît être qu'elles contiennent l'hydrogène à une telle proportion, que le phosphore, l'arsenic ou le charbon, étant au radical d'une base saline dans une proportion juste, l'hydrogène ne l'est pas à l'oxigène de la base; ou bien que l'hydrogène étant à l'oxigène de la base dans la même proportion que dans l'eau, le radical de celle-ci trouve ou trop ou trop peu de phosphore, d'arsenic ou de charbon pour en être saturée. Voilà par exemple pourquoi l'arseniure de kalium ne produit point dans l'eau, une combinaison analogue à celle qui dans de pareilles circonstances est produite par le tellure de kalium.

4°. *L'or* a deux degrés d'oxidation : l'oxide est brun-noirâtre. 100 parties d'or consomment pour le former 12,077 parties d'oxigène. Le muriate ordinaire peut exister dans différens degrés de saturation. Avec excès d'acide il cristallise en aiguilles jaunes ; parfaitement neutre, il a une couleur d'orange très-foncée, cristallise avec difficulté et attire rapidement l'humidité. Si on chauffe ce muriate (*murias auricus*) dans un vaisseau de verre ou de porcelaine à un bain de sable bien chaud, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de gaz oximuristique, on obtient une masse saline jaune de paille, qui ne se dissout point dans de l'eau froide, mais qui, en cas qu'elle contienne du muriate d'oxide non décomposé, tombe en poudre à mesure que ce dernier se dissout. Cette masse saline est un muriate d'oxidule d'or (*murias aurosus*). Traitée par du kali caustique, elle se décompose en déposant un oxidule vert (*oxidum aurosus*); mais après quelques momens d'existence, celui-ci se réduit en or et en oxide d'or, tout comme cela arrive, quoique beaucoup moins vite avec l'oxidule du mercure. 100 parties d'or sont combinées dans cet oxidule avec 4,026 parties d'oxigène. Les

deux oxides de l'or donnent le premier exemple d'une multiplication par 3 sans degré intermédiaire. L'auteur croit cependant avoir lieu de soupçonner qu'un tel degré intermédiaire existe, et que c'est lui qui forme le pourpre de Cassius, ainsi que les combinaisons pourprées de l'oxide de l'or avec une quantité de matières animales et végétales. Il a communiqué plusieurs expériences sur le pourpre de Cassius, sans cependant n'être parvenu qu'à des conjectures sur la composition de ce corps problématique. L'affinité de l'or à l'étain est si forte, que le muriate d'oxidule d'étain non délayé, occasionne dans les solutions de l'or un précipité qui est effectivement une combinaison métallique des deux métaux. Cette combinaison ne se laisse point décomposer par la fusion avec du salpêtre; on l'obtient même en fondant le pourpre de Cassius avec du salpêtre. C'est donc de cette affinité que dépend l'existence du pourpre, tout comme dans la théorie électro-chimique, ce sont les affinités et les dispositions électriques opposées des radicaux combustibles entre eux, qui déterminent les combinaisons de leurs oxides.

5°. *Le platine a, aussi bien que l'or,*

son oxidule et son oxide. On obtient le premier en exposant du muriate d'oxide de platine (*murias platinicus*) à la chaleur d'un bain de sable, jusqu'à ce qu'il ne dégage plus de gaz oximuriatique. Il en résulte un muriate d'oxidule (*murias platinosus*) en forme d'une poudre gris-verdâtre, qui est indissoluble aussi bien dans les acides que dans l'eau. Les alcalis fixes le décomposent en dégageant un oxidule noir, qui se dissout dans un surplus d'alcali avec une couleur verte foncée. 100 parties de platine y sont combinées avec 8,28 parties d'oxigène.

Dans l'oxide de platine, ce métal absorbe deux fois autant, ou d'après l'expérience directe 16,58 parties d'oxigène.

6°. *Le palladium* se combine avec 28,15 parties de soufre, et avec 14,06 parties d'oxigène. Ce métal n'a point d'oxidule, au moins celui-ci ne se laisse pas produire de la même manière que ceux de l'or et du platine. Le palladium se combine avec une quantité de mercure, qui en s'oxidant absorberait la moitié autant d'oxigène que le palladium. Cette combinaison ne se laisse décomposer qu'à un feu très-vif et très-soutenu.

7°. L'auteur communique ensuite quel-

ques expériences pour vérifier l'existence des sous-oxides *du plomb*, *du bismuth* et *du zinc*.

8°. Une exposition des différens degrés d'oxidation *du mangané* finit ce traité. L'auteur trouve vraisemblable que la poudre grisâtre et à demi-métallique, qui se forme sur ce métal, lorsqu'il est enfermé dans des verres bouchés avec du liége, est un sous-oxide inférieur à l'oxide vert, décrit par M. John. Dans ce cas, le mangané doit avoir 5 degrés d'oxidation, c'est-à-dire ; 1°. *suboxidum manganosum*, celui dont nous venons de parler, qui est composé par supputation de 100 parties de métal et de 7,626 parties d'oxigène ; 2°. *suboxidum manganicum*, l'oxide vert de M. John qui, d'après l'analyse de M. John est composé de 100 parties de métal et de 14 parties d'oxigène ; 3°. *Oxidum manganosum*, qui, d'après l'analyse du sulfate de ce même oxide, est composé de 100 parties de métal et de 28 parties d'oxigène ; 4°. *oxidum manganicum*, composé d'après une analyse de l'auteur, de 100 parties de métal et de 42,16 parties d'oxigène ; et 5°. *superoxidum manganicum*, l'oxide de manganèse natif, qui, d'après la supputation, est composé de

100 parties de métal et de 56,215 parties d'oxygène. La composition de trois parmi ces oxides étant donnée par l'expérience, il est très-vraisemblable que le résultat de la supputation concernant la composition des deux extrêmes est aussi exacte. Quant au premier sous-oxide, l'auteur a remarqué qu'il serait possible qu'il ne fût qu'un mélange de carbure de manganèse avec des oxides à différens degrés, d'après l'accès que l'air a pu y avoir. En tout cas, la série des degrés d'oxidation du manganèse doit être ou 1, 2, 4, 6, 8 ou 1, 2, 3, 4.

M É M O I R E

Sur les changemens de couleur que produit la chaleur dans les corps colorés ;

Communiqué à la Société d'Arcueil , le 28 juin 1812.

PAR M. GAY-LUSSAC.

Les diverses couleurs que présentent les corps de la nature éprouvent des variations dans leurs nuances, et passent souvent d'une teinte à une autre, lorsqu'on les expose à une certaine température. Ces changemens n'auraient rien de remarquable s'ils étaient dus à une altération chimique ; mais je ne considère ici que ceux qui, subordonnés à l'intensité de la chaleur, cessent d'avoir lieu aussitôt que la température est revenue à son premier état. Je diviserai ce Mémoire en deux parties : la première contiendra l'exposition des faits, et la seconde les rapports qu'ils ont avec d'autres phénomènes.

PREMIÈRE PARTIE.

Je dois avertir que dans les expériences suivantes, je n'ai point tenu compte exactement de la température à laquelle les corps colorés ont été exposés. Je me suis ordinairement contenté de faire chauffer, sur des charbons ardents des morceaux de porcelaine, et d'y projeter ensuite les corps colorés; quelquefois cependant je les ai exposés sur une assiette de porcelaine à la chaleur du bain-marie, mais jamais à une température inférieure à 100°, ni supérieure à 400°. Craignant de mal définir les divers changemens de couleur produits par la chaleur, j'ai prié M. Mérimée qui, comme on sait, est très-versé dans la connaissance des couleurs, de vouloir assister à mes expériences, et d'en écrire lui-même les résultats. Je pense qu'on me saura gré de rapporter fidèlement les notes qu'il a prises.

I^{re}. EXPÉRIENCE.

Vermillon de la Chine. Sa couleur n'est point un rouge pur; elle contient du jaune. En l'exposant à la chaleur du bain-marie, il s'est foncé et a viré au rouge carmin.

II^e. EXPÉRIENCE.

Oxide de mercure obtenu par la calcination du nitrate de mercure. Sa couleur est orangée, mais moins brillante que celle de la mine orangée. A la température de 100° il a pris beaucoup de rouge, et s'est rapproché de la couleur du cinabre commun; à une chaleur plus forte, il est devenu d'un beau rouge de cinabre; enfin à une chaleur plus forte encore, et d'environ 300°, il a passé au violet en prenant du bleu. La couleur de cet oxide étant orangée est susceptible de passer à un rouge éclatant, mais non à un beau violet (1).

III^e. EXPÉRIENCE.

Minium. Il présente à-peu-près les mêmes phénomènes que l'oxide de mercure; mais comme sa couleur orangée est plus belle, la chaleur la fait passer à un rouge plus brillant. Le violet qui s'y développe ensuite n'est

(1) Lorsqu'on broie cet oxide de mercure, il prend une nuance jaune-olivâtre plus foncée que sa couleur primitive, et qui se développe d'autant plus que l'oxide est mieux broyé. Cette nouvelle couleur se fonce beaucoup par la chaleur, et vire au canelle.

pas plus beau que celui que prend l'oxide de mercure.

IV^e. EXPÉRIENCE.

Nitrate de cobalt légèrement desséché. Ce sel qui, à froid, est d'un rose un peu vineux, devient bleu aussitôt qu'on élève un peu sa température: refroidi, il reprend sa couleur primitive, et passe ainsi successivement d'une de ces teintes à l'autre, lorsqu'on fait varier sa température, indépendamment de l'influence de l'humidité.

V^e. EXPÉRIENCE.

Sulfure d'arsenic rouge ou réalgar. Vu en masse, il est rouge; mais quand il est broyé, il a une couleur orangée, mêlée de rouge-marron. En l'exposant à la chaleur, il prend la couleur du colchotar.

VI^e. EXPÉRIENCE.

Verre d'antimoine. Il présente, lorsqu'il est broyé, une couleur jaune-orangée salie par beaucoup de gris. A une chaleur d'environ 400°, il prend du rouge-brun, comme si on le mêlait avec de l'oxide rouge de fer.

VII^e. EXPÉRIENCE.

Oxide de bismuth préparé en décomposant le nitrate de bismuth par la chaleur. Sa couleur est un blanc sale mêlé d'un peu de jaune-orangé. En élevant graduellement sa température, il devient d'un très-beau jaune, semblable à celui des fleurs de genêt, et passe progressivement à la couleur rouge-marron : en refroidissant il reprend sa couleur primitive. On doit remarquer qu'il ne passe point par l'orangé pur ; aussi la teinte rouge qu'il acquiert n'est pas celle du rouge pur, mais celle du rouge-marron de l'oxide de fer.

VIII^e. EXPÉRIENCE.

Oxide d'étain préparé avec l'acide nitrique et calciné. Sa couleur est semblable à celle des fleurs de soufre salie par un peu de gris. Par la chaleur, il prend une nuance plus jaune tenant un peu de rouge.

IX^e. EXPÉRIENCE.

Oxide de zinc. En calcinant du nitrate de zinc exempt de fer, on a obtenu un oxide qui, à froid, est d'un blanc de paille. Une chaleur d'environ 300° lui donne une couleur

approchant de celle du jaune de Naples. A une température plus élevée, la nuance est plus jaune, et comparée avec celle du chromate de plomb, elle est plus verdâtre et moins intense.

X^e. EXPÉRIENCE.

Fleurs de soufre. Un premier degré de chaleur a produit un jaune plus vif, dans lequel on remarquait la teinte grise qui accompagne cette couleur. Lorsqu'elles ont commencé à fondre, la teinte est devenue jaune-olivâtre, et la couleur augmentant, elle a pris du rouge, comme si dans une teinte de laque de gaude, on introduisait un peu de rouge.

XI. EXPÉRIENCE.

Sulfure d'arsenic jaune, ou orpiment. On peut regarder sa couleur comme le jaune le plus pur que fournissent les substances minérales. Exposé à la chaleur, il devient d'abord orangé, et prend ensuite la couleur rouge-marron de l'oxide de fer.

XII^e. EXPÉRIENCE.

Turbith minéral. Sa couleur est d'un très beau jaune, et ressemble à celle des fleurs

de genêt, ou de la renoncule des prés : par la chaleur elle devient d'un beau rouge de brique.

XIII^e. EXPÉRIENCE.

Chromate de plomb. A froid, il est d'un très-beau jaune mêlé d'un peu d'orangé. En le chauffant, il passe à l'orangé, mais il ne devient pas aussi éclatant que cette couleur semble le promettre.

XIV^e. EXPÉRIENCE.

Muriate de fer au maximum. Sa couleur naturelle, lorsqu'il est concentré, est d'un beau jaune; mais appliqué en couche mince, sa couleur est celle des fleurs de genêt un peu salie. En élevant sa température, il prend une teinte mordorée-marron. Il y a donc du rouge ajouté à sa couleur primitive.

XV^e. EXPÉRIENCE.

Oxide vert de chrome. Projeté sur un morceau de porcelaine presque rouge, il devient olivâtre, comme si on mêlait avec cet oxide un peu de colchotar.

XVI^e. EXPÉRIENCE.

Muriate de cuivre liquide. Ce sel était d'un bleu un peu verdâtre, semblable à ce qu'on appelle vert d'eau. Chauffé sans évaporer son eau, il devient d'un beau vert, comme si on l'avait avivé avec de la gomme-gutte ; refroidi, il reprend sa couleur primitive. Si on le concentre d'avantage, il garde à froid une belle couleur verte, contenant cependant moins de jaune que lorsqu'il est chaud. En l'évaporant de nouveau, il passe à un jaune d'ochre sale. On obtiendrait cette couleur en mêlant un peu d'orangé avec la belle couleur verte qu'il avait auparavant.

XVII^e. EXPÉRIENCE.

Nitrate de cuivre très-concentré. A froid, il est d'un bleu assez pur et ne paraît pas contenir de vert. Etant chauffé, il passe au vert-bleuâtre, comme si l'on avait ajouté à cette dissolution un peu de gomme-gutte.

XVIII^e. EXPÉRIENCE.

Azur. Exposé à une chaleur de 400°, il est altéré en gris, comme si on lui avait ajouté un peu d'orangé.

XIX^e. EXPÉRIENCE.

Protoxide de cuivre. A froid, il a une teinte grise, mêlée de rouge-brun, ce qui fait un violet sali par le gris. Par la chaleur, il devient gris comme le charbon en poudre; ainsi il a pris une nuance bleuâtre.

XX^e. EXPÉRIENCE.

Deutoxide de cuivre. Sa couleur est un gris foncé, contenant un peu de rouge-brun. En l'exposant à la chaleur, il devient plus noir, ce qui prouve qu'il a pris du bleu qui a neutralisé le rouge et le jaune.

XXI^e. EXPÉRIENCE.

Deutoxide de fer. Il a une couleur grise tenant très-peu de rouge-brun. La chaleur y développe du bleu, et sa couleur devient d'un gris plus pur qui, par opposition, fait paraître le premier plus rougeâtre.

XXII^e. EXPÉRIENCE.

Peroxide d'antimoine ; poudre perlée de Kerkringius. Sa couleur est d'un blanc assez éclatant , comme celle du blanc de plomb ordinaire. En le chauffant , il prend une légère nuance de jaune sale , ou gris-jaunâtre. On obtient une effet semblable avec l'oxide d'antimoine volatil , mais à un degré plus faible.

La suite au numéro prochain.

MÉMOIRE

Sur le sulfite de Cuivre ;

PAR M. CHEVREUL.

I. Lorsqu'on verse du sulfite de potasse dans du sulfate de cuivre on obtient un précipité jaune de sulfite qui a été observé pour la première fois par MM. Fourcroy et Vauquelin. La ressemblance de couleur de ce précipité avec celle de l'oxidule de cuivre, l'affinité des sulfites alcalins pour l'oxigène, et la facilité avec laquelle l'oxide de cuivre cède de son oxigène à plusieurs combustibles, m'avaient fait penser depuis plusieurs années que dans l'action du sulfite de potasse sur le sulfate de cuivre, la base de ce dernier pouvait fort bien être ramenée à l'état d'oxidule. Cette conjecture m'ayant paru assez intéressante pour être vérifiée, j'ai fait les expériences que je vais exposer.

§ I^{er}.*Action de l'acide sulfureux sur l'oxide de cuivre.*

2. Je fis communiquer quatre petits flacons de Woulf à une cornue contenant un mélange d'acide sulfurique et de charbon calciné. Le premier flacon contenait de l'eau de chaux, le second de la potasse, le troisième de l'oxide de cuivre et de l'eau, le quatrième de l'eau. D'après cette disposition, j'étais certain que l'acide sulfurique, qui pouvait se volatiliser avec le gaz sulfureux dans le cours de l'opération, serait absorbé par la chaux et la potasse; que conséquemment le gaz sulfureux seul arriverait dans le flacon de l'oxide de cuivre. Je mis le feu sous la cornue, et je remarquai les phénomènes suivans: lorsque la chaux et la potasse furent à-peu-près saturées, le gaz sulfureux commença à agir sur l'oxide métallique; l'eau dans laquelle il était plongé devint bleuâtre, ensuite verte. Une portion de l'oxide fut dissoute, celle qui ne le fut pas se changea en une matiere rouge, c'était du sulfite de cuivre sous la forme de très-petits cristaux.

La liqueur verte contenait un grand excès d'acide sulfureux ; lorsqu'on la fit chauffer dans une capsule , elle se couvrit d'une pellicule jaune-rougeâtre de sulfite très-divisé ; la couleur verte se fonça , ensuite passa au jaunâtre. Il se déposa alors beaucoup de sulfite d'un beau rouge. Quand le dépôt eut cessé de se faire , la liqueur devint bleue ; dans cet état elle donna des cristaux de sulfate de cuivre par le refroidissement. On pourrait peut-être penser que ce sulfate provient du sulfite qui s'est oxigéné pendant l'évaporation , mais cela n'est point , ainsi que le prouve le précipité de sulfate qu'on obtient en versant du muriate de baryte dans la liqueur verte au moment où elle vient d'être tirée de son flacon. Il est donc prouvé par là , que quand l'acide sulfureux est en contact avec l'oxide de cuivre , il se forme de l'acide sulfurique. Si l'on considère que le sulfite de cuivre rouge est formé d'oxidule , et c'est ce qui sera prouvé dans la suite , la production de l'acide sulfurique sera facile à expliquer. En effet , puisque l'oxide qui s'unit à l'acide sulfureux est ramené à l'état d'oxidule , il faut ou qu'il se dégage de l'oxigène , ou que celui-ci se combine à une portion d'acide sulfureux et

la convertisse en acide sulfurique. Or ; comme le premier effet n'arrive pas, il faut que le second ait lieu ; d'où il suit que quand le gaz acide sulfureux est en contact avec l'oxide de cuivre, une portion passe à l'état d'acide sulfurique et sature une portion d'oxide, tandis que l'oxide qui a perdu de l'oxigène s'unit à de l'acide sulfureux.

Le carbonate de cuivre se comporte avec l'acide sulfureux comme l'oxide.

§. II.

Action du sulfite de potasse sur le nitrate de cuivre.

3. J'ai dissous dans 8 décilitres d'eau bouillante 30 grammes de nitrate de cuivre qui ne contenait que l'excès d'acide nécessaire à sa constitution. Lorsque la solution a été refroidie à 40° centigrades, j'y ai versé du sulfite de potasse neutre. Il s'est produit un précipité floconneux jaune-rougeâtre, et la liqueur est restée légèrement colorée en jaune-verdâtre. J'ai lavé le précipité avec de l'eau bouillie et chaude à 50°, il a pris peu-à-peu une couleur rouge semblable à celle du sulfite obtenu dans l'opération

précédente. (1) J'ai arrêté les lavages, lorsque ceux-ci ne contenaient plus de cuivre ni d'acide sulfurique.

4. Je trouvai les propriétés suivantes à la liqueur verdâtre d'où le sulfite avait été précipité. (a) Elle devenait bleue avec l'ammoniaque et donnait avec le prussiate triple de potasse un précipité marron ; elle contenait donc de l'oxide au *maximum*. (b) Lorsqu'on y versait un peu de sulfite de potasse, il se faisait un précipité qui était redissout par un excès de sulfite, la liqueur prenait alors une couleur pourpre, et le prussiate de potasse et l'ammoniaque n'indiquaient plus d'oxide au *maximum*. (c) Le nitrate de baryte y faisait un abondant précipité de sulfate qui démontrait qu'une portion de sulfite de potasse avait été convertie en sulfate. (d) La liqueur contenait un excès d'acide sulfureux qui s'en dégagait quand on la faisait bouillir; dans cette circonstance la liqueur se décolorait et déposait du sulfite au *minimum*, et les réactifs n'y indiquaient plus d'oxide au *maximum*. (e) Quand on la

(1) Si on fait la précipitation à la température de l'eau bouillante, le sulfite se précipite en petits cristaux rouges.

mélait avec de^{*} la potasse elle se décolorait, et si on mettait un excès d'alcali, il se formait un précipité jaune d'oxidule. (f) Enfin en la faisant évaporer, après en avoir séparé le sulfite de cuivre, on obtenait du sulfate et du nitrate de potasse.

5. Il suit de là, 1°. que la liqueur précipitée par le sulfite de potasse contenait de l'oxide au *maximum* et un excès d'acide sulfureux, mais qu'en y mettant du sulfite ou en faisant disparaître l'excès d'acide par la potasse ou par l'ébullition, l'oxide passait au *minimum*, sans doute en cédant de l'oxigène à une partie de l'acide sulfureux; 2°. que quand on verse du sulfite de potasse dans du nitrate de cuivre, le sulfite se divise en deux parties, l'une se convertit en sulfate, l'autre cède son acide à l'oxide ramené au *minimum*, et sa base s'unit à l'acide nitrique; mais par la raison que le nitrate de cuivre est acide, on doit trouver dans la liqueur un excès d'acide sulfureux et peut-être d'acide nitrique qui s'oppose à la précipitation de la totalité de l'oxide à l'état de sulfite.

§ III.

Propriétés du sulfite de cuivre.

6. Ce sulfite préparé par les deux procédés que nous avons indiqués est sous la forme de petits cristaux d'un beau rouge ; lorsqu'on le garde quelque tems dans la bouche on lui trouve une saveur très-légèrement sulfureuse et ensuite métallique.

7. Pour étudier les changemens qu'il éprouvait de la part du calorique, je le mis dans une petite boule de verre surmontée d'un tube recourbé qui allait s'engager dans un flacon plein de mercure ; le tube était assez long pour que son extrémité atteignît le haut flacon ; par ce moyen je ne craignais pas d'absorption. Pour éviter l'action de l'air, j'avais presque rempli la boule de sulfite ; je chauffai celui-ci avec une lampe à esprit-de-vin jusqu'à ce que la boule commençât à se déformer ; il se dégagede de l'eau et du gaz : tant que le sulfite fut chaud , il parut d'un rouge-brun', mais en se refroidissant sa couleur se fixa au rouge de colcotar. Le gaz était de l'acide sulfureux ; il fut absorbé en totalité par l'eau , sauf la petite quantité d'air qui était restée dans l'appareil. Le

résidu de la distillation bouilli dans l'eau donna à ce liquide *du sulfate de cuivre bleu*, et *de l'acide sulfureux* qui finit par se dégager; le résidu épuisé par l'eau était de *l'oxidule mélé d'un atome de sulfure*. Pour reconnaître celui-ci, il faut mettre le résidu dans un petit flacon rempli d'acide muriatique à 6°; l'oxidule est dissout, et le sulfure reste sous la forme de flocons bruns. 7 grammes de sulfite ne m'ont donné qu'un centigramme de sulfure.

Cette quantité est trop faible pour expliquer la production du sulfate de cuivre aux dépens de la désoxygénation d'une partie du sulfite, car les 7 grammes de ce sel distillés contenaient 1 gramme 2 centigrammes du sulfate qui fut dissout par l'eau froide (1).

8. L'eau froide n'a pas d'action sensible sur le sulfite de cuivre, mais il n'en est pas de même de l'eau bouillante. J'ai mis 5 grammes de sulfite avec un litre d'eau, et j'ai fait chauffer. Avant que l'ébullition n'eût lieu, il se dégagèa une odeur d'étain, et ensuite du gaz sulfureux: le dégagement de cet acide dura pendant les trois heures d'ébullition

(1) Dans une autre expérience faite sur 4 grammes de sulfite, j'ai obtenu 2 centigrammes de sulfure.

que l'on fit subir au liquide. L'eau avait pris une couleur légèrement bleuâtre, et par l'évaporation on obtint du sulfate de cuivre. La partie du sulfite qui n'avait pas été dissoute était d'un beau rouge de cinabre; on la fit bouillir à cinq reprises différentes avec demi-litre d'eau chaque fois : on eut enfin une matière d'un beau rouge qui était de l'*oxidule de cuivre absolument privé d'acide sulfureux et sulfurique*; car en le chauffant, il ne dégagait rien; en le traitant par l'acide muriatique faible, il se convertissait en totalité en muriate au *minimum* sans produire d'effervescence; sa dissolution dans les acides nitrique et muriatique oxygéné n'altérait pas le nitrate de baryte; l'acide sulfurique le convertissait en oxide qui était dissout, et en cuivre métallique. Le sulfite de cuivre chauffé au milieu de l'eau est donc décomposé; il y a dégagement de gaz sulfureux, formation de sulfate bleu, et de l'*oxidule mis à nu* (1). Voici, je crois,

(1) Dans une expérience faite sur 4 grammes de sulfite, j'ai eu un résidu d'oxidule qui étant traité par l'acide muriatique à 6°, a laissé une quantité inappréciable de flocons bruns qui m'ont paru être du sulfure. Mais il y en avait trop peu pour qu'on puisse en tirer une conclusion.

le second exemple de la séparation d'un acide d'avec une base par l'action seule de l'eau et de la chaleur ; car j'ai fait voir que le sous-muriate d'étain au *minimum* se réduisait à de l'oxide pur cristallisé, lorsqu'on le faisait bouillir dans l'eau.

9. La potasse et la soude décomposent le sulfite de cuivre avec facilité. Elles lui enlèvent tout son acide.

10. L'acide muriatique oxigéné convertit le sulfite de cuivre en acide sulfurique et en oxide. Pour faire cette expérience, il faut mettre le sulfite dans un flacon de Woulf qui contient de l'eau, et y faire arriver du gaz muriatique oxigéné : la surface du sel devient blanche, et enfin on obtient une dissolution complète d'oxide et d'acide sulfurique.

11. L'acide nitrique à 32°, versé sur du sulfite de cuivre humecté d'eau, réagit assez vivement ; il y a dégagement de gaz nitreux et formation d'acide sulfurique et d'oxide de cuivre. Tout l'acide sulfureux est converti en acide sulfurique, car en traitant deux quantités égales de sulfite par l'acide nitrique et par l'acide muriatique oxigéné, on obtient la même quantité d'acide sulfurique.

12. L'acide muriatique décompose le sul-

sité de cuivre avec effervescence et dégagement de gaz sulfureux ; il se forme du muriate blanc de cuivre mêlé d'un peu de muriate vert , et je dois dire ici que j'ai toujours trouvé un peu d'oxide au *maximum* dans les sulfites de cuivre que j'ai préparés. Si l'on fait évaporer à siccité la dissolution muriatique , et si on brûle le résidu par l'acide nitrique (afin d'obtenir un sel soluble) , on trouve dans la liqueur de l'acide sulfurique.

13. J'ai dit plus haut (8) que le sulfite de cuivre donnait à l'eau bouillante du sulfate au *maximum* , et qu'il n'y avait ni acide ni oxide de ramené à l'état combustible ; j'ai dit aussi que l'on trouvait du sulfate dans le résidu de la distillation du sulfite , et on a dû voir que la quantité du sulfure était trop petite pour qu'on pût expliquer la production du sulfate par une désoxygénation totale d'une partie du sulfite. D'après l'existence de l'acide sulfurique et de l'oxide dans le sulfite de cuivre , on pouvait penser que le sulfate obtenu du sulfite dans les opérations précédentes y était tout formé , et qu'il y était fixé par une véritable affinité , puisque l'eau froide ne pouvait le dissoudre. Pour m'assurer de la vérité , je fis les expériences suivantes :

14. Je divisai 6 grammes d'une même quantité de sulfite de cuivre en trois portions égales.

1^{re}. *Portion.* Elle fut dissoute par l'acide muriatique. La solution fut évaporée à siccité dans une fiole à médecine. Le résidu fut repris par l'acide nitro-muriatique & ensuite mêlé au nitrate de baryte, il se fit un précipité de sulfate pesant 0,38, qui contenaient 0,1292 d'acide sulfurique (1).

2^e. *Portion.* Je l'ai distillée dans une petite boule de verre. Le résidu pesait 1,44; il a donné à l'eau 0,14 d'oxide de cuivre et 0,1836 d'acide sulfurique: il est resté 0,9d'oxidule.

5^e. *Portion.* Elle a été bouillie dans l'eau: le résidu d'oxidule pesait 0,95; l'eau avait enlevé 0,17 d'oxide et 0,1972 d'acide sulfurique. Si la quantité totale du cuivre trouvé dans cette expérience est plus grande que celle trouvée dans la précédente, il faut attribuer cette différence à un peu de sulfite qui

(1) Je crois que dans cette expérience il y a eu formation d'acide sulfurique, car dans plusieurs opérations que j'ai faites, je n'ai pas obtenu, de 2 grammes de sulfite, plus de 0,05 de cet acide.

avait été emporté dans la distillation par la vapeur d'eau qui s'était dégagée.

15. Il est évident qu'il y a eu formation d'acide sulfurique dans les deux dernières expériences ; mais quelle en a été la cause ? Est-ce de l'eau qui s'est décomposée ? est-ce de l'air qui était resté dans la boule de verre où la distillation a été faite , ou celui qui était contenu dans l'eau avec laquelle le sulfite a bouilli ? J'avoue que je n'en sais rien. J'ajouterai seulement qu'il est une autre cause qui peut contribuer à la production de l'acide sulfurique , c'est l'oxide contenu dans le sulfite : en effet , il n'est pas impossible que par l'action de la chaleur cet oxide ne cède une partie de son oxigène à de l'acide sulfureux ; mais ce qui m'empêche d'admettre cette cause, au moins exclusivement , c'est la grande quantité d'oxide qu'il faudrait admettre dans le sulfite (1).

(1) Depuis la rédaction de ce Mémoire, j'ai fait une expérience qui m'a paru d'abord prouver que la production du sulfate de cuivre était due à l'air ; mais ensuite une contre-preuve m'a fait voir que cette conclusion était trop précipitée. J'ai fait bouillir de l'eau pendant deux heures, je l'ai versée bouillante dans un petit flacon à l'émeril où il y avait du sulfite de cuivre. J'ai fermé le flacon, et je l'ai plongé pen-

§ IV.

*Analyse du Sulfite de cuivre.*1^{re}. EXPÉRIENCE.

16. Cinq grammes de sulfite furent dissous dans l'acide muriatique oxygéné par le moyen indiqué plus haut (10). La dissolution fut précipitée à chaud par la potasse, l'oxide fut lavé dans le ballon même où il avait été précipité, puis chauffé au rouge dans un

dant trois heures dans un bain d'eau bouillante. Après ce tems j'ai décanté l'eau qu'il contenait, et je l'ai éprouvée promptement, 1^o. par le prussiate de potasse; *elle a donné un précipité blanc, semblable au prussiate de cuivre au minimum.* D'après cela je crus que l'eau qui bouillait sur le sulfite sans le contact de l'air, dissolvait du sulfite acide d'oxidule, et que c'était ce sulfite qui était converti en sulfate lorsqu'on faisait l'opération avec le contact de l'air (*). Pour voir si cette conclusion était fondée, j'exposai à l'air une partie de l'eau qui avait chauffé sur le sulfite sans le contact de

(*) Ce qui me confirmait dans cette opinion, c'est que si l'on fait passer du gaz sulfureux dans de l'eau qui est en contact avec de l'oxidule de cuivre, celui-ci se dissout en partie, et la solution passe au bleu avec le contact de l'air.

creuset de platine. Comme il était resté un peu d'oxide attaché aux parois du ballon, je passai de l'acide nitrique dans ce vaisseau, et je décomposai le nitrate de cuivre dans une petite capsule de platine pesée. L'oxide du nitrate, ajouté à celui qui avait été chauffé dans le creuset, donna une somme de 3,15 grammes, laquelle représente 2,855 gr. d'oxidule.

17. La liqueur précipitée par la potasse fut sursaturée d'acide nitrique et mêlée à une solution de nitrate de baryte. Il se forma 5,92 grammes de sulfate, qui représentent 2,028 gram. d'acide sulfurique et 1,6112 gr. d'acide sulfureux d'après Berzelius. Consé-

l'air, ensuite je la fis chauffer et je la mêlai avec du prussiate de potasse; j'obtins un précipité blanc. En opérant à froid, le précipité était rouge. — J'ignore à quoi tient cette différence: à chaud le prussiate de potasse réduirait-il l'oxide de cuivre? Quoi qu'il en soit, on peut conclure de là que le précipité blanc obtenu à chaud avec l'eau bouillie sur le sulfite sans le contact de l'air, ne prouve rien sur l'état de l'oxidation de ce métal; 2°. par l'ammoniaque, il m'a semblé qu'elle ne s'est colorée qu'avec le contact de l'air; 3°. par le nitrate de baryte, elle a donné un peu de sulfate.

quement 5 grammes du sulfite analysé contenait :

	grammes.
D'oxidule	2,8350
D'acide sulfureux	1,6112
	<u>4,4462</u>

Si nous admettons que la perte soit due à de l'eau, nous aurons pour 100 parties de sulfite :

	grammes.
Oxidule	63,77
Acide	36,23
	<u>100,00</u>

2^e. EXPÉRIENCE.

18. Je divisai 4 grammes de sulfite (1) en deux portions égales : l'une fut calcinée dans un creuset de platine jusqu'à ce que le résidu fût passé complètement au noir ; par ce moyen j'obtins 1,23 gram. d'oxide : l'autre portion fut dissoute par l'acide nitrique ; la dissolution mêlée au nitrate de baryte donna 2,32 grammes de sulfate.

(1) Ce sulfite avait été séché à une température moins élevée que le précédent.

19. Si 2 grammes de sulfite ont donné 1,23 gram. d'oxide et 2,32 gram. de sulfate, 5 grammes en auraient donné 3,075 gram. et 5,80 gram. Ces quantités représentent :

	grammes.
D'oxidule.	2,767
D'acide sulfureux	1,578
	<hr style="width: 100%; border: 0.5px solid black;"/>
	4,345

ce qui fait pour 100 parties, en supposant toujours la perte due à l'eau :

Oxidule.	63,69
Acide.	36,31

20. Les deux analyses que je viens de rapporter s'accordent si bien, qu'elles sont confirmées l'une par l'autre. Elles prouvent que les sulfites de cuivre préparés par les deux procédés indiqués plus haut, ont la même composition ; car la première de ces analyses a été faite sur le sulfite préparé avec l'oxide de cuivre et l'acide sulfureux, et la seconde avec celui qui résulte de la décomposition du nitrate de cuivre par le sulfite de potasse.

21. Pour savoir si mes résultats analytiques étaient exacts, j'ai fait cette preuve : j'ai mis 2 grammes d'oxide de cuivre dans

l'eau, et j'y ai fait passer assez d'acide sulfureux pour les convertir complètement en sulfite et en sulfate. J'ai fait concentrer la liqueur afin de chasser l'excès d'acide qui retenait beaucoup de sulfite en dissolution; par ce moyen, j'ai obtenu 2,053 gram. de sulfite de cuivre lavé et séché. La liqueur d'où celui-ci avait été séparé, évaporée à siccité, donna 1,340 gramme de sulfate de cuivre anhydre, qui ne contenait pas d'acide en excès. Or, d'après Berzelius, ce sulfate devait contenir 0,682 gram. de base et 0,658 gram. d'acide; conséquemment dans le sulfite il devait y avoir 1,518 gram. d'oxide ramené au *minimum*, ou 1,186 gramme d'oxidule. J'ai ensuite traité le sulfite par l'acide nitrique, et j'ai eu, en mêlant la dissolution au nitrate de baryte, 2,45 grammes de sulfate, qui représentent 0,833 gramme d'acide sulfurique et 0,666 gramme d'acide sulfureux. Ces résultats donnent pour 100 parties de sulfite :

	grammes.
Oxidule.	64,04
Acide	35,96

ce qui s'accorde beaucoup avec les analyses précédentes.

22. La moyenne de ces déterminations

donne pour la composition du sulfite de cuivre :

	grammes.
Oxidule de cuivre	63,84
Acide sulfureux.	36,16
	<hr/>
	100,000

23. On sait, d'après M. Gay-Lussac, que dans les sels métalliques l'acide est directement proportionnel à l'oxigène contenu dans leurs oxides. D'après ce principe, il est facile de déterminer la composition du sulfite de cuivre. En admettant, avec M. Gay-Lussac, que le sulfite de plomb contient :

	grammes.
Plomb	100
Oxigène	7,29
Acide	50,50

et, avec M. Berzelius, que le cuivre absorbe 12,5 d'oxigène par 100 de cuivre pour devenir oxidule: on trouve que 100 de sulfite doivent contenir :

	grammes.
Oxidule.	68,41
Acide.	31,59

ce qui diffère de 4,56 du résultat obtenu ci-dessus. Quoiqu'on puisse attribuer cette différence aux données qui ont servi de bases aux calculs, cependant j'ai voulu savoir si

elle ne pouvait pas être due au mode de préparation du sulfite de cuivre ; car celui que l'on obtient à froid en mêlant le sulfite de potasse avec le nitrate de cuivre, est jaune, tandis que celui qui est obtenu à chaud est rouge , ainsi que je l'ai dit plus haut. Cela m'a conduit aux expériences que je vais exposer dans le paragraphe suivant.

§ V.

Examen du sulfite de cuivre jaune.

24. J'ai versé du sulfite de potasse dans du nitrate de cuivre ; il s'est fait un précipité floconneux jaune assez abondant. Au bout de cinq à six heures, le précipité a perdu sa forme floconeuse, ses molécules se sont rapprochées sur elles-mêmes et ont formé de très-petits cristaux ; huit heures après la précipitation, j'ai décanté la liqueur verdâtre qui les surnageait, et je l'ai remplacée par de l'eau distillée. On distinguait trois espèces de cristaux : les uns, et c'était le plus grand nombre, étaient d'un jaune citron ; d'autres étaient rouges, et enfin il y en avait de très-petits qui paraissaient globuleux et incolores. J'avais cru d'abord que le précipité flocon-

neux jaune ne différait du sulfite rouge qu'en ce qu'il était plus divisé; mais la couleur jaune qu'il conserva lorsqu'il se fut cristallisé, me fit voir que je m'étais trompé et qu'il y avait une autre différence. J'ai employé 12 litres d'eau distillée pour laver 11 gram. de précipité jaune. Lorsque celui-ci fut sec, je l'agitai doucement dans un tamis de soie très-fin; le sulfite rouge, très-divisé, passa le premier: en tamisant plusieurs fois, je parvins à séparer assez bien les cristaux jaunes du sulfite rouge. Quant aux cristaux qui m'avaient paru globuleux et incolores, je crois qu'ils ne différaient point des cristaux jaunes.

1^{re}. EXPÉRIENCE.

25. Deux grammes de cristaux jaunes, qui avaient été séchés, furent mis dans un creuset de platine et exposés à une chaleur graduée sur un bain de sable. Il se dégagede la vapeur d'eau qui se condensa sur le couvercle du creuset, et la couleur du sel pâlit beaucoup. Je plaçai ensuite le creuset au milieu des charbons ardents; il se dégagede l'acide sulfureux, et la matière devint noire et se fondit. Cette fusion, que le sulfite de cuivre rouge n'éprouve pas, me fit penser

que les cristaux jaunes contenaient de la potasse, car je ne voyais que cet alcali qui pût être la cause de ce phénomène. Je fis digérer pendant plusieurs jours de l'eau sur la masse fondue ; j'obtins une dissolution bleue, et un résidu verdâtre qui avait toutes les apparences du sulfate de cuivre avec excès de base. La dissolution bleue contenait du sulfate de cuivre et du sulfate de potasse, car l'ayant mêlée à de l'hydrosulfure d'ammoniaque, il y eut précipitation de sulfure de cuivre, et l'ayant ensuite filtrée et évaporée, elle laissa un résidu qui, étant calciné fortement pendant une demi-heure, donna 0,26 de sulfate de potasse neutre, qui contient 0,1488 de potasse.

2°. EXPÉRIENCE.

26. Cette expérience a eu pour objet de déterminer l'acide qui était combiné à la potasse. J'ai introduit 2 grammes de sulfite jaune dans un petit flacon bouché à l'émeril ; j'ai rempli celui-ci d'eau distillée qui bouillait depuis deux heures et je l'ai fermé ; j'ai assujéti le bouchon avec une corde, ensuite j'ai plongé le flacon dans un bain d'eau bouillante ; il s'est dégagé un peu de gaz sulfureux,

et la couleur jaune du sulfite a passé au rouge. J'ai débouché le flacon, j'ai filtré la liqueur dans un filtre double; elle tenait un peu de sulfate de cuivre qui la colorait en bleu. Je l'ai fait évaporer rapidement dans un petit creuset de platine; elle a déposé du sulfite de cuivre rouge, et la liqueur concentrée a dégagé de l'acide sulfureux avec l'acide sulfurique, et a précipité le muriate de platine; elle contenait donc du *sulfite de potasse*. La partie rouge du sulfite jaune insoluble dans l'eau était du sulfite de cuivre. Il suit de cette expérience : 1°. que quand on chauffe le sulfite jaune dans de l'eau, il y a dissolution de sulfite de potasse et de sulfate de cuivre, et un résidu de sulfite d'oxidule; 2°. qu'en faisant évaporer la dissolution, il se sépare de l'acide sulfureux, et il se reforme du sulfite rouge aux dépens du sulfite de potasse et du sulfate de cuivre. Cette décomposition du sulfite jaune par l'eau chaude explique pourquoi on n'obtient que du sulfite rouge quand on mêle du sulfite de potasse avec du nitrate de cuivre bouillant.

3^e. EXPÉRIENCE.

27. J'ai dissous dans l'acide nitrique 2 gram. de sulfite jaune, j'ai précipité ensuite l'acide sulfurique qui s'était formé par le nitrate de baryte; j'ai obtenu 2,306 grammes de sulfate, qui représentent 0,784 gram. d'acide sulfurique et 0,627 gram. d'acide sulfureux.

28. J'ai évaporé à siccité la solution séparée du sulfate de baryte; j'ai calciné le résidu: par ce moyen j'ai décomposé le nitrate de cuivre. J'ai repris par l'eau, et j'ai eu 1,04 gram. d'oxide de cuivre, qui représentent 0,956 gr. d'oxidule.

29. Comme j'avais employé un excès de nitrate de baryte pour précipiter l'acide sulfurique (27), j'ai mêlé à la liqueur d'où l'oxide de cuivre avait été séparé (28) du carbonate d'ammoniaque; il s'est précipité du carbonate de baryte: en filtrant, faisant évaporer, j'ai obtenu un mélange de nitrate de potasse et de nitrate d'ammoniaque, que j'ai chauffé afin de volatiliser ce dernier. Il est resté 0,32 gramme de nitrate de potasse, lequel contenait 0,1556 gram. de potasse.

30. Il suit de cette analyse que les 2 gram.

de sulfite jaune contenaient :

	grammes.
Oxidule.	0,9360
Potasse	0,1556
Acide	0,6270
	<hr/>
	1,7186

ou

Sulfite de cuivre.	1,4650 .
Sulfite de potase	2536 (1)
	<hr/>
	1,7186

31. Quoique j'ai fait l'analyse du sulfite de cuivre jaune avec soin, cependant je ne la donne pas pour être d'une exactitude rigoureuse, parce qu'elle a exigé plusieurs opérations dans chacune desquelles il y a eu quelque perte, et que j'ai fait plusieurs de mes évaluations d'après des données qui ne sont peut-être pas parfaitement exactes. Au reste, elle prouve évidemment que le sulfite jaune est un véritable sel triple.

(1) En calculant la quantité d'acide sulfureux que les 0,1556 de potasse doivent absorber, d'après l'analyse du sulfate de potasse, on trouve 0,093 au lieu de 0,098 trouvé dans l'expérience.

Résumé.

1°. Lorsqu'on met de l'acide sulfureux en contact avec de l'oxide noir de cuivre, une portion se convertit en acide sulfurique et forme du sulfate avec une partie d'oxide, tandis que l'oxide ramené au *minimum* se combine à de l'acide sulfureux pour former du sulfite rouge;

2°. Que dans les circonstances ordinaires il paraît aussi impossible d'unir l'acide sulfureux à l'oxide noir de cuivre, que l'acide sulfurique à l'oxidule : on sait que dans ce dernier cas il y a réduction d'une partie de l'oxidule et formation de sulfate au *maximum*;

3°. Que le sulfite de cuivre est décomposé par la chaleur; qu'il donne : 1°. de l'eau; 2°. du gaz sulfureux; 3°. du sulfate de cuivre; 4°. de l'oxidule; et 5°. un atome de sulfure;

4°. Qu'il éprouve la même décomposition quand il est bouilli dans l'eau; que dans ces expériences il y a production d'acide sulfurique;

5°. Qu'il est décomposé en totalité par la potasse;

6°. Que l'acide nitrique et l'acide muriatique

oxigéné le convertissent en acide sulfurique et en oxide au *maximum* ;

7°. Que le sulfite de cuivre paraît formé :

	grammes.
D'oxidule	63,84
D'acide	36,16
	<hr style="width: 100%; border: 0.5px solid black;"/>
	100,00

8°. Que quand on verse à froid du sulfite de potasse dans du nitrate de cuivre, le précipité jaune qui se forme n'est pas du sulfite de cuivre simple, mais un sel triple formé d'acide sulfureux, de potasse et d'oxidule; que la production de ce sel explique pourquoi le précipité est soluble dans un excès de sulfite de potasse ;

9°. Que ce sulfite se décompose dans l'eau bouillante; ce qui donne la raison de ce qu'en mêlant à chaud des dissolutions de nitrate de cuivre et de sulfite de potasse, on n'obtient pas de sel triple, mais du sulfite simple.

MÉMOIRE

Sur la nature particulière de l'acide formique.

PAR M. GEHLEN.

Extrait par M. VOGEL (1).

Il y a plus d'un siècle que MM. Hulse et Fischer ont remarqué que les fleurs bleues, sur lesquelles les fourmis passaient, devenaient rouges (2). Le dernier avait obtenu cet acide des fourmis par le moyen de la distillation à l'aide de l'eau; il l'avait comparé à l'acide acétique, et il n'y avait trouvé d'autre différence que dans l'acétate de plomb qui donne une huile et de l'eau à la distillation, tandis que le formiate de plomb ne fournit à la distillation qu'un acide très-fort.

(1) *Voy.* Journ. de chimie de Schweigger, tom. IV, pag. 1^{re}.

(2) *Voy.* Philos. Transact., 1670, tom. V, pag. 2063.

Depuis cette époque, les fourmis ont occupé de tems en tems les chimistes. Homberg, Neumann et Sperling se sont seulement bornés à démontrer l'existence d'un acide sans examiner sa nature : les deux derniers chimistes ont cependant fait voir que les fourmis donnent aussi une huile volatile par la distillation avec l'eau.

Le premier qui ait fait des recherches sur la nature de l'acide formique, est Marggraf ; il y trouva de plus une huile grasse. Après avoir combiné cet acide avec les bases salifiables, il en conclut que l'acide des fourmis s'approchait par quelques propriétés de l'acide acétique, mais qu'il s'en éloignait par d'autres caractères.

L'acide formique a été examiné avec plus de soin par Arvidson et Pierre Oehr. Ils ont vu que l'acide saturé par la chaux donnait des cristaux transparens, cubiques, malléables à l'air, solubles dans 8 parties d'eau d'une température moyenne, et insolubles dans l'alcool, tandis que l'acétate de chaux présente un sel qui cristallise en aiguilles, efflorescent, très-soluble dans l'eau et soluble dans l'alcool. La magnésie constitue également avec l'acide formique un sel peu soluble dans l'eau et

insoluble dans l'alcool ; tandis que l'acétate de magnésie présente une masse déliquescente très-soluble dans l'alcool. L'oxide de cuivre combiné avec l'acide formique donne de beaux cubes bleus , transparens , qui tombent en poussière blanche à l'air , et qui ne donnent pas de l'acide par la chaleur. L'acide formique ne se combine aucunement avec l'oxide rouge de mercure ; il en réduit au contraire une partie en état métallique ; l'acide acétique dissout cependant cet oxide en abondance. Enfin , les deux chimistes suédois , MM. Arvidson et Oehrn se sont assurés que la capacité de saturation de l'acide formique était bien différente de celle de l'acide acétique. Hermbstaedt , et sur-tout Gren , avaient cependant élevé quelques doutes sur la nature particulière des fourmis. Tel était l'état des choses , lorsqu'en 1803 , Fourcroy et Vauquelin annoncèrent que l'acide formique était un composé d'acide acétique et d'acide malique , lequel acide malique ils ont reconnu depuis pour de l'acide phosphorique.

Pour concilier tant de faits contradictoires , M. Gehlen a soumis l'acide formique à un nouvel examen.

Mode d'extraction.

Le procédé pour avoir l'acide très-pur, dit M. Gellen, consiste à se procurer d'abord un formiate de cuivre. A cet effet, on a sursaturé le suc exprimé des fourmis par du carbonate de potasse, et on a versé dans la liqueur du sulfate de fer au *maximum*. Le liquide jaune étant filtré et évaporé à consistance de sirop, a été distillé avec une addition suffisante d'acide sulfurique. La liqueur qui avait passé dans le récipient était très-acide sans contenir d'acide sulfureux. On l'a saturée par du carbonate de cuivre, et la dissolution a fourni par l'évaporation de beaux cristaux bleus de formiate de cuivre. Ce sel a servi à un examen comparatif avec l'acétate de cuivre.

13 onces de ce formiate de cuivre ont été distillées dans une cornue avec 8 onces, 310 grains d'acide sulfurique d'une pesanteur spécifique de 1,864. Par l'action de l'acide sulfurique, on obtint à une seconde rectification 6 onces 410 grains d'un produit distillé, exempt d'acide sulfurique, qui avait les propriétés suivantes :

a. Odeur aigre et piquante, restant tou-

jours liquide même à une très-basse température artificielle.

b. Sa pesanteur spécifique à une température de 16° R. est de 1116,8, tandis que celle de l'acide acétique concentré n'est que de 1070,9.

c. 200 grains de carbonate de soude privé d'eau exigèrent pour leur saturation 1352 gr. d'acide formique étendu de 3 parties d'eau, et laissèrent par l'évaporation un résidu de 228 grains en poids ; tandis qu'une quantité semblable de carbonate de soude absorbait 1072 grains d'acide acétique, et laissait 290 grains de résidu sec.

d. L'acide formique distillé avec son poids d'alcool, offre les mêmes phénomènes que ceux remarqués dans la préparation d'éther acétique, à l'exception qu'il se manifeste une odeur très-prononcée de noyaux de pêche.

L'éther formique rectifié a les propriétés suivantes :

Odeur agréable, forte, très-analogue aux noyaux de pêche. La saveur est la même, avec un arrière-goût de fourmis. L'esprit des fourmis, usité en pharmacie, possède aussi cette odeur ; mais MM. Rose et Gehlen n'ont pu y découvrir la moindre trace d'acide prussique.

Formiate de cuivre.

Ce sel présente des prismes hexaèdres d'un beau bleu-verdâtre. Par la trituration, on obtient une poussière d'un blanc-bleuâtre.

La pesanteur spécifique de ces cristaux est de 1,815, à une température de 16° R. Celle de l'acétate de cuivre de 1,914.

Sa solubilité dans l'eau est d'un tiers plus considérable que celle de l'acétate de cuivre.

Il exige 400 parties d'alcool pour se dissoudre, ce même ménstrue peut prendre $\frac{1}{17}$ d'acétate de cuivre; la solution de ce dernier cristallise après le refroidissement.

La distillation du formiate du cuivre offre des différences remarquables avec celle de l'acétate du même oxide. Au commencement, le sel se fond entièrement dans son eau de cristallisation. L'eau étant volatilisée, il reste une masse bleue. En continuant à chauffer, il arrive dans le récipient des vapeurs et un liquide qui passe brusquement; c'est par là que l'opération se termine. Le résidu dans la cornue est spongieux, rougeâtre, susceptible d'être comprimé et poli par un calcédoine, et acquiert par là l'éclat métallique le plus vif du cuivre. Il se dissout dans l'acide nitrique étendu, sans laisser

une trace de charbon : c'était donc du cuivre métallique ; le liquide passé dans le récipient était aqueux , faiblement acide , d'une odeur piquante , sans contenir une trace d'huile empyreumatique. Les gaz dégagés consistaient en gaz acide carbonique et en gaz hydrogène carburé.

On se rappelle que dans la distillation de l'acétate de cuivre le sel ne se fond pas , il décrépite plutôt en lançant quelques morceaux vers la voûte de la cornue , et le résidu renferme toujours une quantité considérable de charbon.

Formiate de baryte.

Les cristaux du formiate de baryte sont très-transparens et d'un éclat de diamant ; ils sont inaltérables à l'air. On sait que l'acétate de baryte est un peu efflorescent à l'air.

100 parties de formiate de baryte se dissolvent dans 400 parties d'eau. Ce sel est composé de 68,86 de baryte , et de 31,24 d'acide formique et d'eau , tandis que l'acétate de baryte contient 56,70 de baryte et 36 d'acide acétique.

M. Gelhen donnera incessamment la suite de son travail.

*De l'existence de l'acide prussique
dans les écorces d'arbre.*

PAR M. BERGEMANN, de Berlin.

Traduit par M. VOGEL.

Dans l'automne dernier, M. Bergemann a examiné l'écorce de merisier à grappes (*prunus padus*), et y a trouvé une grande quantité d'acide prussique. L'eau distillée sur cette écorce à une odeur aussi forte que celle des feuilles de laurier-cerise ; on obtient une huile éthérée qui paraît être semblable à celle de laurier-cerise et des amandes amères. Cette eau a une action éminemment énergique sur les animaux. C'est ainsi qu'un chien de moyenne taille à qui on en avait fait avaler une demi-once, mourut au bout de 10 minutes ; un autre chien est mort par une once et demi de cette eau après une demi-heure.

L'eau distillée, l'infusion et l'écorce en poudre ont été employées avec succès par

le docteur Bremer , de Berlin , dans les maladies gouteuses et dans quelques autres cas.

M. Bergemann se propose d'examiner l'écorce de *prunus padus* à des saisons différentes de la récolte de l'écorce.

Questions proposées, ou remises au concours, par la Société des sciences de Harlem, dans la séance du 23 mai 1812.

I. « Comme les expériences et les observations des physiciens du dernier tems ont fait voir que la quantité d'air vital que les plantes exhalent, n'est nullement suffisante, pour rétablir dans l'atmosphère tout l'air vital, consommé par la respiration des animaux, par l'absorption, etc., on demande, par quelles autres voies l'équilibre entre les parties constituantes de l'atmosphère est continuellement conservé? » La Société n'ayant reçu qu'un Mémoire en français, portant pour devise : *Si l'altération de l'air*, etc. auquel elle n'a pas cru devoir adjuger le prix, elle a remis la question au concours pour y répondre avant le premier janvier 1814.

II. « Quelle est la cause chimique, que la chaux de *Pierre* fait sur le total, une maçonnerie plus solide et plus durable que la chaux de *coquilles*, et quels sont

« les moyens de corriger à cet égard la
 « chaux de coquilles? » Deux réponses en
 hollandais, adressées à la Société, ayant été
 jugées de très-peu de valeur, elle a résolu
 de répéter la question pour y répondre avant
 le 1^{er}. janvier 1814.

*Questions dont la réponse doit être envoyée
 avant le même terme du 1^{er}. janvier 1814.*

III. Comme on observe très-souvent, sur-
 tout dans les hôpitaux militaires, cette gan-
 grène qui se manifeste momentanément, et
 s'accroît avec violence (connue sous le nom
 de *gangrena noso-comialis*, et chez les alle-
 mands sous le nom de *hospitaal brand*),
 par laquelle presque tous les malades qui
 ont des plaies, et se trouvent dans la même
 salle, sont subitement attaqués et enlevés
 malgré l'usage des remèdes les plus efficaces
 dont on se sert avec succès dans d'autres
 espèces de gangrène, et comme on ne con-
 çoit pas la cause de cette gangrène, on
 demande :

« Peut-on découvrir, par des moyens
 « physiques ou chimiques la constitution ou
 « la composition de l'air atmosphérique qui
 « est la cause de cette gangrène des hôpitaux?

« Quelle est, dans ce cas, cette constitution
 « de l'air atmosphérique qui cause la gan-
 « grène? Et, par quels moyens peut-on
 « prévenir cette constitution atmosphérique,
 « ou la corriger le mieux et le plus subite-
 « ment, quand elle a lieu? »

La Société desire que la réponse à cette question fournisse les bases d'une théorie et pratique de la gangrène des hôpitaux, puisque le traitement de cette maladie est très-souvent essayé très-différemment et d'une manière très-opposée.

IV. « Quelle est la cause de la *ternissure*
 « (en hollandais *het weer*) que les vitres
 « subissent après avoir été exposées quel-
 « que tems à l'air et au soleil? Quels sont
 « les moyens les plus efficaces de prévenir
 « cette altération du verre (1)? »

V. « Quelle est l'origine de la *potasse*
 « qu'on obtient des cendres des arbres et des

(1) La Société d'encouragement pour l'industrie nationale de France, avait proposé en 1807, pour sujet d'un de ses prix, de donner le moyen de juger d'avance la qualité des verres sujets à cette altération; elle a fait imprimer dans le bulletin du mois d'avril 1807, un Mémoire communiqué par un de ses membres, qui donne la solution de ce problème.

« plantes ? Est-elle un produit de la végéta-
« tion existante déjà dans les plantes avant
« la combustion, ou est-elle produite par la
« combustion ? Quelles circonstances déter-
« minent la quantité de la potasse qu'on
« obtient des plantes, et quelles indications
« peut-on en déduire, pour obtenir ainsi dans
« ce pays la potasse avec plus de profit ? »

VI. « Jusqu'à quel point est-on actuelle-
« ment avancé dans la connaissance chimi-
« que des principes constituans des plantes ?
« Parmi les principes qu'on regarde jus-
« qu'ici comme principes différens, s'en
« trouve-t-il qui sont plutôt des modifica-
« tions du même principe ? Ou y a-t-il
« quelquefois transformation des principes
« en d'autres ? Qu'est-ce que l'expérience a
« suffisamment démontré jusqu'ici ? Qu'est-
« ce qu'on en peut regarder comme dou-
« teux, et quels avantages peut-on tirer des
« progrès, qu'on a faits dans la connaissance
« des principes constituans des plantes dans
« les dernières années ? »

*Questions dont la réponse doit être envoyée
avant le 1^{er}. janvier 1813.*

VII. « Qu'est-ce que l'expérience a suffi-
« samment prouvé concernant la purification
« de l'eau corrompue et d'autres substances
« impures , au moyen du charbon de bois ?
« Jusqu'à quel point peut-on expliquer par
« des principes de chimie la manière dont
« elle se fait , et quels avantages ultérieurs
« peut-on en tirer ? »

VIII. Comme l'analyse chimique des vé-
gétaux , malgré les progrès considérables
qu'on y a faits dans les dernières années
n'est pas encore portée à ce degré de per-
fection , que l'on puisse se fier en tout cas
à ses résultats puisqu'ils diffèrent quelquefois
considérablement après des analyses soig-
neusement faites de la même manière ; et
comme les connaissances de la nature des
plantes , de leur plus ou moins grande utilité
pour la nourriture , et de leurs vertus mé-
dicales en dépendent en grande partie , la
Société offre la médaille d'or à celui , « qui ,
« par des expériences répétées ou nouvelles
« (qu'on aura trouvées exactes en les répétant),
« aura réduit l'analyse chimique des plantes

« au plus haut degré de perfection , et aura
 « écrit le précis le plus parfait des procédés
 « les plus convenables pour faire l'analyse
 « chimique des matières végétales , en tout
 « cas , par la voie la plus simple , mais en
 « même tems la plus certaine ; de manière
 « qu'on obtienne toujours , en répétant avec
 « soin les procédés , les mêmes résultats. »

IX. « Quelle est apparemment l'origine du
 « *sperma-ceti* , ainsi nommé ? Peut-on sé-
 « parer cette substance de l'huile de baleine,
 « ou en effectuer la production dans celle-ci,
 « et cette production pourra-t-elle être avan-
 « tageuse ? »

X. « Quelles sont les parties constituantes
 « de la sève de betterave, jugée la plus re-
 « commandable pour la préparation du
 « sucre et du sirop ? Le principe sucro-
 « muqueux qu'elle contient est-il un prin-
 « cipe particulier, ou est-il une composition
 « du vrai sucre combiné avec quelqu'autre
 « matière ? Connaît-on, dans le premier cas,
 « des moyens chimiques pour convertir une
 « partie du sucro-muqueux en vrai sucre,
 « et quelles sont , dans le dernier cas, les
 « propriétés de ce principe combiné avec le
 « sucre , et comment peut-on le séparer du

« sucre, de manière que le sirop qui reste
« soit propre à l'usage domestique ? »

XI. « La fécule colorée, qu'on nomme
« *indigo*, est-elle constamment une com-
« position des mêmes principes; de sorte
« que la différence de couleur dans les dif-
« férentes espèces qu'on trouve dans le
« commerce, dépende uniquement du mé-
« lange des parties hétérogènes; si non,
« quelle est donc la différence de compo-
« sition dans ces diverses espèces; et si la
« réponse est affirmative, quelles sont ces
« parties hétérogènes, et comment peuvent-
« elles être séparées de la partie colorante;
« enfin la fécule de la plante *indigifère*,
« est-elle de la même nature que celle qu'on
« trouve dans le *pastel* ? »

XII. « Comme l'encre ordinaire devient
« pâle après quelque tems, et peut être
« effacée par différens acides, on demande :
« de quelle manière peut-on composer de
« l'encre, qui résiste aussi bien à l'action
« de l'atmosphère qu'à celle des acides, et
« particulièrement de l'acide nitrique délayé,
« de l'acide muriatique oxigéné, de l'oxa-
« late de potasse, etc. sans que la couleur
« diminue ? » La Société desire, qu'en dé-
« crivant la composition d'une encre ineffa-

cable , on explique en même tems ses propriétés par des principes chimiques.

XIII. « Quoique l'enterrement des morts
 « dans les églises, et près d'endroits habités
 « puisse avoir des suites très-nuisibles, en
 « répandant des espèces de gaz qui sont
 « produites par la putréfaction et absorbées
 « par l'atmosphère, il est cependant cer-
 « tain que le danger est beaucoup diminué
 « par la décomposition d'une partie consi-
 « dérable de ces émanations aériformes, d'a-
 « bord après leur production. On demande
 « donc par quel moyen on pourra effectuer,
 « que toutes ces espèces de gaz produits
 « soient décomposées dans la terre, sans
 « qu'elles puissent pénétrer dans l'atmos-
 « phère, et qu'on évite ainsi pour les vivans
 « tous ces dangers qui pourront être causés
 « par l'enterrement près de lieux habités. »

*Les réponses peuvent être écrites en Hol-
 landais, en Français, en Latin ou en
 Allemand; elles doivent être accompagnées
 d'un billet cacheté, contenant le nom et
 l'adresse de l'auteur. Le prix est une
 médaille d'or ou 150 florins, à son choix.*

G. M.

*Prix décernés par l'École de
pharmacie de Paris.*

L'École spéciale de pharmacie de Paris
a décerné les Prix obtenus au concours
de 1812, dans l'ordre suivant.

CHIMIE.	Premier prix. M. <i>Voillemier.</i> Second prix. M. <i>Regnier.</i>
<i>Accessit.</i>	Premier. M. <i>Ruffe.</i> Second. M. <i>Langlois.</i>
PHARMACIE.	Premier prix. M. <i>Ruffe.</i> Second prix. M. <i>Vallée.</i>
<i>Accessit.</i>	Premier. M. <i>Voillemier.</i> Second. M. <i>Langlois.</i>
HISTOIRE NATURELLE.	Premier prix. (<i>Non accordé.</i>) Second prix. M. <i>Voillemier.</i>
BOTANIQUE.	Point de prix accordé.

ANNONCES.

Bibliothèque médicale, ou Recueil périodique d'extraits des meilleurs ouvrages de médecine et de chirurgie, par une Société de médecins. A Paris, chez Gabon, et Augustin Méquignon, libraires, rue de l'École de Médecine.

Les éditeurs de ce Recueil, qui se continue avec succès depuis 1804, viennent d'annoncer dans le cahier de juillet, la réunion du *Bulletin de l'Athénée de médecine de Paris, faisant suite au Bulletin de la société qui a existé sous le nom d'Institut de médecine.*

L'Athénée de médecine, dans sa première séance du 26 mai, a procédé à son organisation, et nommé MM. *Pariset*, président, *Savary*, vice-président; *Budan*, directeur, *Léveillé*; vice-directeur; *Royer-Collard*, secrétaire-général. M. *Duval* est chargé de la rédaction des procès-verbaux des séances, et M. *Cayrol* de celle du Bulletin qui sera publié chaque mois dans la Bibliothèque médicale.

Sur les propriétés narcotiques de l'Agoric, et celles qu'il communique à l'Urine.

Dans l'extrait que la Bibliothèque médicale a donné le mois dernier des *Annales de médecine d'Altembourg*, cahier de juillet 1811, on trouve des obser-

vations de M. *Langsdorff* sur des effets bien singuliers de l'agaric. Les *Kantschadales*, dit-il, et autres peuples voisins font usage de cette excroissance fongueuse à cause de ses propriétés enivrantes. « Un grand ou deux petits agarics secs, pris sous forme de bols, suffisent pour produire la gaîté. Les effets narcotiques, que l'usage de l'eau froide augmente, se manifestent une demi-heure et quelquefois deux heures après l'ingestion, par des tiraillemens et une démangeaison dans les muscles, par des soubresauts des tendons, suivis de vertiges et de sommeil. Cette ivresse a quelque ressemblance avec celle qui est produite par le vin ou l'eau-de-vie. Elle se distingue néanmoins par une propension à la danse et par des gestes singuliers. L'action de cet agaric sur les urines est sur-tout remarquable: elles en acquièrent une propriété narcotique beaucoup plus prononcée que celle de l'agaric même; aussi les ivrognes de ce pays recherchent-ils l'urine de leurs confrères. Une tasse de cette urine produit, même deux jours après la première ivresse, une ivresse bien plus forte; l'urine de la personne ivre par de l'urine, produit les mêmes effets sur une seconde personne; celle d'une seconde sur une troisième; celle d'une troisième sur une quatrième, et quelquefois celle d'une quatrième sur une cinquième. Deux à trois cuillerées de graisse ou d'huile de poisson suffisent pour remédier aux maux d'estomac ou autres incommodités qui résultent quelquefois de l'usage de cet agaric. »

Sur les affections qui se manifestent en Sibérie, parmi les ouvriers employés aux mines de mercure.

Le même cahier de la Bibliothèque médicale, dans l'extrait des mélanges pratiques de Vieweg, médecin de l'hôpital des pauvres de Pétersbourg, rapporte que le chevalier Robeck envoyé en Sibérie par Cathérine II, pour y traiter les vénériens, assura que ces mineurs étaient rarement exempts d'affection vénérienne, laquelle se manifestait principalement à l'arrière-bouche, ainsi qu'au nez, et y occasionnait des ulcères hideux. Sur quoi l'auteur observe : « il est très-vraisemblable que les accidens qu'on a regardés comme symptômes vénériens étaient plutôt des symptômes mercuriels ; et s'il en est ainsi, ce fait viendrait selon M. Vieweg, à l'appui de la théorie d'Hanemann, suivant laquelle un médicament donné à forte dose produirait la même maladie qu'il serait susceptible de guérir, s'il était donné à une dose plus petite, »

G.-M.

ANNALES DE CHIMIE.

30 *Septembre* 1812.

ANALYSE

*D'une nouvelle variété de Mine
d'antimoine ;*

PAR M. VAUQUELIN.

§ 1^{er}.

Le nombre possible de combinaisons et de mélanges étant , pour ainsi dire , infini , il n'est pas étonnant que l'on rencontre de tems en tems dans la nature des mixtes dont on n'avait pas encore d'exemples. L'analyse du minéral dont il s'agit en va fournir une preuve intéressante.

M. Haüy reçut , il y a quelque tems , de la part de M. Hovel , conseiller d'Etat de S. M. le Roi de Westphalie , un échantillon de ce minéral avec les renseignemens suivans sur sa nature et son origine : il a été

Tome LXXXIII.

16

trouvé dans une mine récemment ouverte près de Treusbourg dans le ci-devant comté de Sayn-Altenkircher, au pays de Nassau. M. Hovel, dans sa lettre à M. Haüy, observe que ce minéral n'est pas seulement remarquable par sa composition qui présente la réunion encore inconnue de l'antimoine et du nikel, mais encore par la nature de sa gangue qui est un fer spathique, dans lequel sont engagées des masses de plomb sulfuré et de cuivre pyriteux, sans aucun indice de cobalt, quoique le nikel se trouve presque toujours dans le voisinage de ce dernier métal.

M. Ullman est le premier qui en ait fait l'analyse, et son résultat a été confirmé depuis par M. Klaproth qui a retiré du minéral dont il s'agit, environ $\frac{4}{8}$ d'antimoine, $\frac{1}{8}$ de nikel, $\frac{1}{8}$ de fer, et $\frac{1}{8}$ de soufre. M. Haüy a bien voulu m'en remettre une portion pour que je la soumise à l'analyse.

Avant d'entrer dans le détail des opérations que j'ai faites à cette fin, je crois devoir dire quelques mots sur ses caractères extérieurs sensibles.

Ce minéral est composé en partie de larges lames parallèles, d'un blanc éclatant, à-peu-près semblables à celui de l'antimoine,

et en partie d'une matière compacte, légèrement luisante, dont la couleur tire sur le gris de plomb; il est recouvert d'une légère couche jaunâtre, qui a l'apparence de l'oxide de fer.

Sa pesanteur spécifique est de 5,65.

Sa dureté est plus grande que celle du sulfure d'antimoine.

Exposé au feu du chalumeau, il se fond et répand des vapeurs blanches qui ont l'odeur de l'arsenic, et dont une portion fixée sur le charbon lui donne une couleur jaune.

A mesure qu'il exhale ainsi des vapeurs, sa fusibilité diminue; il arrive même un moment où la chaleur produite par le chalumeau est insuffisante pour le tenir en fusion: il reste un petit bouton blanc et fragile: ce qui prouve manifestement qu'il entre au moins deux métaux dans la composition de cette mine.

Comme les phénomènes ci-dessus annonçaient la présence de l'antimoine et de l'arsenic; j'ai cru devoir commencer par attaquer cette mine au moyen de l'acide nitrique qui oxide l'antimoine sans le dissoudre, tandis qu'il était probable qu'il dissoudrait les autres métaux.

En effet , à mesure que l'acide nitrique agissait sur ce minéral , il se précipitait une poudre blanche-jaunâtre , assez volumineuse. Quand l'action de l'acide parut épuisée , on laissa déposer la matière et éclaircir la liqueur.

Après avoir filtré cette liqueur , qui avait alors une couleur verte , et lavé à l'eau bouillante la matière insoluble dans l'acide nitrique , je les ai soumises l'une et l'autre à divers essais pour en découvrir la nature.

§. II.

Examen de la matière insoluble dans l'acide nitrique.

Les phénomènes que m'avait présenté cette matière m'ayant fait soupçonner l'existence de l'antimoine , je l'ai traitée par l'acide muriatique concentré , aidé de la chaleur de l'ébullition ; aussitôt que ces matières furent en contact , il y eut une action accompagnée de vapeurs nitreuses ; la matière s'est dissoute peu-à-peu , excepté une petite quantité de poudre jaune ; l'action de l'acide muriatique épuisée sur cette matière , je l'ai lavée et ai fait évaporer les liqueurs réunies

pour en chasser la plus grande partie de l'acide surabondant.

J'ai versé ensuite dans la liqueur concentrée une quantité d'eau suffisante pour affaiblir l'acide muriatique, et en précipiter l'antimoine s'il s'y en trouvait; il s'est, en effet, formé un précipité blanc, abondant, qui après avoir été lavé et séché, pesait 7 grammes 25 centièmes.

La liqueur ainsi précipitée ne retenait plus en dissolution qu'une très-petite quantité de fer, d'antimoine et de plomb que j'en ai précipités par l'ammoniaque; je soupçonnais qu'il y aurait de l'arsenic, mais je n'ai pu en reconnaître la présence.

§ III.

Examen de la matière précipitée par l'eau de sa dissolution muriatique.

Je ne doutais pas que cette poudre ne fût un muriate d'antimoine au *minimum* d'acide ou poudre d'algaroth, mais je désirais savoir si elle ne contenait pas quelque autre matière: en conséquence, j'en ai chauffé au chalumeau, et j'ai, en effet, reconnu dans

les vapeurs qu'elle exhalait l'odeur de l'arsenic.

De tous les moyens que j'ai essayés pour séparer l'arsenic du muriate d'antimoine, c'est le soufre aidé de la chaleur qui m'a le mieux réussi ; en faisant un mélange de ces matières et en le chauffant dans une cornue, j'ai obtenu un sublimé rouge qui a présenté toutes les propriétés du réalgar.

Les alcalis ni les carbonates alcalins ne conviennent pas pour opérer cette séparation ; ils dissolvent la combinaison toute entière, ou au moins, sans changer sensiblement les proportions de ses élémens.

Mais indépendamment de l'arsenic, l'antimoine contient aussi du fer ; je m'en suis d'abord aperçu en mêlant à la dissolution muriatique de cette poudre, très-étendue d'eau, du prussiate de potasse qui y a fait naître une couleur bleue très-intense ; puis j'ai mis en quelque sorte le fer à nu en traitant la poudre par la potasse caustique qui a dissout l'antimoine, au moins pour la plus grande partie, et a laissé l'oxide de fer retenant encore, à la vérité, un peu d'acide arsenique.

Il paraît certain, d'après ces expériences, que la matière que nous venons d'examiner

est composée de muriate d'antimoine au *maximum* d'oxide, d'arseniates de fer et d'antimoine. Mais l'on va voir par ce qui suit qu'elle contient encore quelque autre chose.

3 grammes de cette poudre réduits avec 3 grammes de flux noir ont donné 1 gramme $\frac{1}{10}$ de métal blanc-grisâtre, moins éclatant que l'antimoine, et qui chauffé au chalumeau a répandu une odeur sensiblement arsenicale. En évaporant ainsi l'antimoine et l'arsenic, il reste un petit bouton ductile que j'ai reconnu pour du plomb, ce qui prouve que malgré que la dissolution eût été fort étendue d'eau, la plus grande partie du plomb a été précipitée avec l'antimoine et le fer.

Cet antimoine contenait aussi du fer; car après l'avoir oxidé par l'acide nitrique, celui-ci retenait en dissolution une quantité sensible de ce métal.

Il y avait donc dans la poudre de l'antimoine, de l'arsenic, du fer et du plomb.

§ IV.

Nous avons parlé plus haut d'une poudre jaune que l'acide muriatique, appliqué au

résidu de la mine traitée par l'acide nitrique, n'a pu dissoudre; cette matière pesant 65 centigrammes était composée de soufre, et d'une petite quantité d'arseniate de fer échappé à l'action de l'acide muriatique, plus un peu de sable.

§ V.

Examen de la dissolution nitrique de la Mine.

Cette dissolution, ainsi que nous l'avons dit, avait une belle couleur verte. Nous l'avons soumise à différentes expériences pour constater la présence du nickel annoncée par M. Klaproth, et savoir en même tems, s'il ne s'y trouvait pas quelque autre chose. 1°. On y a mêlé de l'ammoniaque en excès: cet alcali a formé d'abord un précipité vert pâle qui a été redissout par une nouvelle quantité du même agent; mais il est resté des flocons rouges reconnus pour de l'oxide de fer.

2°. On a fait évaporer jusqu'à siccité la liqueur filtrée, et on a chauffé le résidu pour en chasser l'acide nitrique et l'ammoniaque, ce qui a eu lieu avec une sorte de

combustion ; il est resté une poudre jaunâtre pesant 4 grammes 9 dixièmes.

3°. On a dissout ce résidu dans l'acide nitrique, auquel il a donné une couleur verte. Cette liqueur soumise à l'évaporation, a déposé pendant les progrès de cette opération une matière verte insoluble dans l'eau, phénomène qui nous a indiqué que le nikel n'était pas pur.

4°. En conséquence, nous avons étendu cette liqueur d'eau aiguisée de quelques gouttes d'acide nitrique pour redissoudre les parties qui s'étaient précipitées, et nous y avons fait passer un courant de gaz hydrogène sulfuré : bientôt il s'est formé un précipité jaune qui annonçait la présence de l'arsenic.

Lorsqu'il ne s'est plus formé de précipité dans la liqueur en y faisant passer toujours de nouvelles quantités de gaz hydrogène sulfuré, on a filtré cette liqueur et lavé l'orpiement ; celui-ci étant sec pesait 1 gramme 25 centièmes. Il contenait un peu de sulfure de nikel, car en se sublimant il a laissé environ 25 centigrammes d'une poudre noire qui a été reconnue pour du sulfure de nikel et de plomb.

5°. La dissolution a été ensuite chauffée pour en volatiliser l'excès d'hydrogène sulfuré, et mêlée enfin avec de la potasse caustique, à l'effet de séparer l'oxide de nikel : celui-ci lavé et calciné pesait 3 grammes 3 dixièmes.

La mine dont il s'agit est donc composée, 1°. d'antimoine ; 2°. de nikel ; 3°. d'arsenic ; 4°. de fer ; 5°. de plomb ; 6°. de soufre.

Quoique je n'aie pas déterminé exactement les quantités absolues de chacune de ces substances, ce qui aurait été très-difficile, je puis au moins indiquer leurs rapports : c'est l'antimoine qui est le plus abondant ; il fait, à-peu-près, la moitié de la mine ; le nikel tient le second rang, l'arsenic le troisième, le soufre le quatrième, le fer le cinquième, et le plomb n'y est qu'en très-petite quantité.

Mais comment et par quel mode de combinaison toutes ses substances se trouvent-elles réunies ? C'est une question assez difficile à résoudre. Cependant, d'après ce que nous connaissons ; on pourrait supposer avec quelque vraisemblance que l'antimoine et le soufre forment une combinaison particulière ; que l'arsenic et le nikel en composent une autre qui est mêlée mécaniquement à

la première ; que le plomb et le fer sont probablement aussi unis au soufre.

Ce qui nous fait penser que tous ces sulfures et arseniures ne forment pas une combinaison unique et homogène, c'est que des parties du minéral sont extrêmement fusibles, et que d'autres le sont beaucoup moins.

Cependant en la chauffant dans une cornue, cette mine donne une petite quantité d'orpiment, et se fond en une masse brillante qui paraît très-homogène.

Une des raisons qui nous a encore déterminés à adopter cette opinion, c'est que jusqu'ici le nikel ne s'est jamais trouvé uni dans la nature qu'à de l'arsenic, tandis que l'état de combinaison le plus habituel de l'antimoine est avec le soufre.

Une analyse rigoureuse de cette mine serait très-difficile, faute de bons moyens pour séparer l'arsenic de l'antimoine ; en effet, à mesure que l'acide nitrique agit sur la mine, il se forme des combinaisons insolubles d'antimoine et de fer avec l'acide arsenique, dont les acides ni les alcalis ne peuvent séparer les élémens.

Cette combinaison est soluble, il est vrai,

dans l'acide muriatique; mais lorsqu'on précipite par l'eau, l'antimoine emporte avec lui la plus grande partie de l'arsenic, et il ne reste dans la liqueur que de l'arseniate de fer.

La portion qui se dissout dans l'acide nitrique est le nikel uni à une autre portion d'acide arsenic, et à de l'acide sulfurique formé par la combustion du soufre. L'acide arsenique se partage entre trois métaux.

*Résumé des matières contenues dans
le troisième volume des Traités de
physique, de chimie et de minéra-
logie, publiés par MM. de HISINGER
et J. BERZELIUS.*

I. *Essai sur les humeurs des animaux à sang chaud en général, contenant aussi l'analyse spéciale de quelques humeurs, jusqu'ici imparfaitement connues; par M. Berzelius.*

J'ai démontré dans ce Traité que les humeurs des animaux à sang chaud, destinées à être évacuées, sont toutes acides, c'est-à-dire l'urine, la transpiration et le lait, et que l'acide qu'on y trouve en état de liberté est l'*acide lactique*, dont j'ai prouvé l'existence, malgré les opinions contraires de plusieurs chimistes français. Toutes les autres humeurs destinées à être employées en quelque manière dans l'économie animale, avant d'être évacuées, sont alcalines. La plupart des humeurs animales sont caractérisées par une matière qui leur est propre, et que j'appelle matière caractérisante (le lait en fait une exception, car il en contient

trois). Les autres matières sont communes à toutes ces humeurs. Une partie de ces matières communes est soluble dans l'alcool : elle est composée de muriate de kali et de natron , de lactate de natron et d'une matière animale qui se sépare des sels moyennant l'infusion des galles. (Cette matière animale constitue la plus grande partie de la matière extractive des muscles , dans lesquels elle est mêlée avec une quantité d'acide lactique en état de liberté.) Une autre partie des matières communes est indissoluble dans l'alcool : elle est composée de natron , de très-peu de phosphate de natron , et d'une matière animale , dont le caractère principal est de se précipiter au moyen du muriate d'oxide de mercure (*mercurius corrosivus albus*). J'ai exposé dans ce traité la manière dont je me suis servi pour séparer ces matières différentes.

Les analyses spéciales que j'y ai publiées , sont les suivantes : 1) *L'eau des ventricules du cerveau*. On peut , selon cette analyse , la considérer comme du serum , qui a perdu la plus grande partie de son albumine. 2) *Mucus en général* , avec l'analyse du *mucus nasalis* , *tracheæ* , *vesicæ felleæ* , *intestinorum* , et *viarum urinarium*. J'ai

trouvé que le traité de M. Fourcroy sur le mucus en général, et les caractères chimiques qu'il lui a attribués ne sont pas bien fondés. 3) *La salive et le tartre des dents.* 4) *Observations sur l'albumine de la bile.* Je ne sais pas si mon analyse de la bile est connue en France : en voici quelques résultats. J'ai trouvé que la bile n'est pas d'une nature savonneuse, qu'elle ne contient aucune substance résineuse ou huileuse, et que la quantité de natron n'y surpasse point celle qu'on trouve dans le sang. La matière propre ou caractérisante de la bile est soluble dans l'eau et dans l'alcool, elle a une affinité particulier avec les acides, et forme avec eux des combinaisons peu solubles dans l'eau, mais aisément solubles dans l'alcool, et qui ont plusieurs caractères de résine. Les acides qui forment des combinaisons solubles avec l'albumine, avec la matière colorante du sang et avec la matière fibreuse, par exemple l'acide acétique, ne précipitent point la matière de la bile. Par cette circonstance, l'acide sulfurique donne un précipité résineux dans la bile, tandis que l'acide acétique n'y en produit aucun, même si on les évapore ensemble. Le précipité formé par l'acide sulfurique se dissout, par la même raison, dans les acétates de kali et

de natron. La résine formée par un acide avec la matière de la bile, donne avec l'oxide de plomb une combinaison indissoluble en forme d'emplâtre, même grand. L'acide seul aurait dû tenir la matière propre en dissolution.

Les résines se décomposent en les traitant avec des carbonates d'alcali et de terres. La résine formée d'acide sulfurique et de la matière de la bile, traitée avec du carbonate de baryte, donne du sulfate de baryte, et la matière propre à la bile reparaît dans sa forme primitive. J'avais négligé dans cette analyse (que j'avais déjà faite vers la fin de l'an 1806), une matière qu'on avait toujours cru être albumineuse, et a qui j'ai moi-même donné ce nom dans mon ouvrage sur la chimie animale. Cependant elle n'a aucun des caractères de l'albumine; par exemple elle est précipitée par l'acide acétique et l'acide phosphorique, qui ne précipitent point l'albumine et qui la dissolvent, si elle est déjà coagulée. Par des expériences détaillées, j'ai réussi à prouver que cette matière n'est autre chose que le mucus de la vessie biliaire, qui a été dissout dans la bile, moyennant l'alcali que celle-ci contient en état de liberté. Ce mucus se précipite de la bile avec tous les acides. Le précipité

traité avec un carbonate quelconque se décompose, et le mucus reparaît dans sa forme primitive. 5) *Analyse de l'urine*. Cette analyse étant une de plus difficiles et des plus compliquées, je me contenterai de vous en indiquer le résultat général, d'après lequel ce liquide est composé des parties suivantes :

Eau	935,00.
Urée	30,10.
Sulfate de kali	3,71.
—— de natron	3,16.
Muriate de natron	4,45.
Phosphate de natron	2,94.
Muriate d'ammoniaque	1,50.
Phosphate d'ammoniaque	1,65.
Acide lactique en état de liberté	} 17,14.
Lactate d'ammoniaque	
Matière animale soluble dans l'alcool	
Matière animale indissoluble dans l'alcool	
Phosphate de chaux	} 1,00.
—— de magnésie	
Fluate de chaux	} 1,00.
Acide lithique	
Mucus de la vessie	0,52.
Silice	0,03.
	<hr/> 1000,00.

Tome LXXXIII.

Ce résultat vous prouvera, que j'ai tâché de faire mes analyses animales avec l'exactitude la plus scrupuleuse, et je me flatte que ce que j'ai fait dans la chimie animale sera d'une très-grande importance à la physiologie et à la médecine. Une analyse de la crème de tartre, dont je me suis servi pour déterminer la quantité de kali dans le mélange des sulfates, trouvé dans l'urine, finit ce traité.

II. *Analyse du prétendu nouveau métal, appelé Nicolanum; par MM. de Hisinger et G. A. Murray.*

Ils l'ont trouvé composé de nickel, de cobalt et de fer.

III. *Analyse du carbonate de chaux artificiel; par M. Berzelius.*

J'ai trouvé que ce sel ne contient point d'eau, et qu'il est composé de 56,4 parties de chaux, et de 43,6 parties d'acide carbonique.

IV. *Analyse de la silice; par M. Berzelius.*

J'ai réduit la silice en forme métallique, moyennant le charbon et le fer. Il en résulta un mélange de silicium et de fer. Le silicium en s'oxidant dans de l'acide muriatique reproduisit la silice et absorba de l'oxygène. Je trouvai cette terre composée de

52 parties de base métallique et 48 parties d'oxygène.

V. *Analyse du fer fondu*; par M. Berzelius.

J'ai prouvé que le fer fondu ne contient point d'oxygène, et que ses variétés dépendent des différentes quantités de charbon, de manganèse, de silicium, de magnésium, (base de la magnésie) et d'une réfrigération plus ou moins précipitée. Celui que j'ai analysé était composé de 91,53 parties de fer, 4,57 parties de manganèse, et 3,9 parties de charbon (vestige de silicium et de magnésium).

VI. *Recherches sur la possibilité de précipiter l'oxide (rouge) de fer par les benzoates au lieu des succinates*; par M. Hisinger.

L'auteur a prouvé que les benzoates peuvent être employés avec le même succès que les succinates pour séparer l'oxide de fer des oxides de manganèse et de plusieurs autres métaux, par exemple de cobalt et de nickel.

VII. *Essai sur les proportions dans lesquelles s'unissent les élémens de la nature non organique*; par M. Berzelius, dont je vous ai déjà envoyé un extrait plus détaillé.

VIII. *Recherches sur un fossile couleur d'olive de Gockum , près de Dannemora ; par M. J. Lobo da Silveira.*

M. de Lobo fait voir que ce minéral ne peut pas être (comme on avait supposé d'abord) idocras ou vesuvien ; mais qu'il constitue une espèce particulière , qu'il a projeté de nommer ganit , d'après le fameux disciple de Bergmaun , M. Gahn de Johlan.

IX. *Analyse de quelque minéraux suédois ; par M. Hisinger.*

- a) Le cérite.
- b) Le spodumen (triphane) d'Uto.
- c) Lepidolitz d'Uto.
- d) Malacolitz de Langbanohyttan.
- e) Serpentine des mines de Bojmas à Norberg.
- f) Un fossile noir des mines de Gillinge.
- g) Un fossile violet de Borkhult.
- h) Chaux carbonatée mangnésifère de Lpisnedal.
- i) Léolite farineux de Jahlun.
- k) Sulfures de cobalt de Riddarhytta.
- l) Fer oxidé de Grengé.

M. de Hisinger a annoncé aussi qu'il a trouvé du cerium dans un fossile noir de

Bastnas, et M. Ekeberh a trouvé ce même métal dans un fossile noir de Groenland.

X. *Analyse d'un minéral grenatiforme de Horgrufan à Laongtanshytta ; par M. E. Rothoff.*

XI. *Recherches sur la matière mucilagineuse de plusieurs espèces de lichen ; par M. Berzelius.*

J'ai trouvé que cette matière n'est point gommeuse, et qu'elle appartient à la classe de l'amidon. J'ai fait une analyse complète de lichen *islandicus*, et d'autres moins exactes de lichen *plicatus*, lichen *barbatus*, lichen *fastigiatus* et lichen *fraxineus*.

XII. *Analyse du quinquina et de l'alburnum pini ; par M. Berzelius.*

M. Westring, médecin praticien de Nor-koping, ayant trouvé dans l'*alburnum pini* une matière qu'il emploie avec succès dans les fièvres intermittentes, au lieu de quinquina, me demanda une analyse de son nouveau remède. J'ai trouvé que ces deux substances (l'écorce intérieure de sapin et le quinquina), tirées d'arbres si différens, et produits dans des climats si opposés, sont composées à-peu-près de la même manière, et j'ai lieu de croire qu'il en est de même de toutes les écorces intérieures. J'ai dé-

couvert dans ces deux espèces susmentionnées, des substances végétales nouvelles, et j'ai démontré que leur différence ne consiste pas dans une composition différente, mais dans de très-petites variations dans leurs parties constituantes relatives, comme par exemple l'urine de l'homme diffère de l'urine d'un autre animal quelconque. Je crois que ces deux analyses donneront des éclaircissemens utiles sur la nature du quinquina et sur la manière d'en faire des préparations officinales.

XIII. *Analyse de quelques espèces de chaux carbonatée bitumifère (lapis juillus); par MM. Hisinger et Berzelius.*

Cette substance est composée de carbonate de chaux imprégnée d'une petite quantité d'une substance odoriférante, qui pour la plupart s'évapore pendant la dissolution avec le gaz acide carbonique, dont il n'augmente pas sensiblement le poids. Cette substance odorante ne contient point de soufre; elle est très-analogue à celle qui se dégage avec le gaz hydrogène, lorsqu'on dissout du fer fondu dans de l'acide sulfurique délayé. Le fossile contient au reste un vestige de carbonate de magnésic et de carbonate d'oxidule de mangané. Il est mécaniquement

mêlé avec des morceaux infiniment petits de sulfure de fer, et de (Alunskiffer) qui varient de $\frac{1}{2}$ jusqu'à 5 pour cent. En distillant le minéral, la matière bitumineuse se décompose, et le sulfure de fer se réduit en sulfure au *minimum*; d'où il résulte une huile empyreumatique, et une portion de gaz hydrogène sulfuré. D'après cette analyse, on ne peut pas admettre l'idée que ce minéral contienne de l'hydrogène sulfuré, et que ce gaz soit en quelque manière la cause de son odeur fétide.

R A P P O R T

Sur un Mémoire de M. Cluzel, répétiteur à l'Ecole Polytechnique, ayant pour objet l'analyse du soufre liquide de Lampadius ;

PAR MM. BERTHOLLET, THENARD et
VAUQUELIN.

En 1796, M. Lampadius soumettant à la distillation des pyrites martiales avec du charbon dans l'espoir d'en retirer une plus grande quantité de soufre, il obtint un liquide auquel il donna le non d'alcool de soufre, probablement à cause de sa grande volatilité, et qu'il crut formé de soufre et d'hydrogène.

MM. Clément et Désormes répétant et variant de différentes manières quelques années après les expériences de Lampadius, arrivèrent à cette conclusion, que la liqueur découverte par le chimiste allemand était un composé de soufre et de charbon sans nulle autre chose.

M. Amédée Berthollet, par une suite d'expériences entreprises pour découvrir la nature de la liqueur en question, et savoir laquelle des deux opinions émises sur sa composition devait être adoptée, fut conduit à penser comme M. Lampadius; c'est-à-dire qu'il la regarda comme composée de soufre et d'hydrogène.

Les uns et les autres de ces chimistes furent plutôt amenés à cette opinion par la nature des substances qu'ils employèrent, que par l'analyse du produit qu'ils avaient obtenu.

Lampadius et Berthollet, persuadés que le charbon, malgré une forte calcination, retient toujours une certaine quantité d'hydrogène, et que ce principe s'unit aisément au soufre, tandis que jusque là, on n'avait pas d'exemple de la combinaison du charbon avec le soufre, devaient naturellement concevoir l'opinion qu'ils ont émise sur la nature de l'alcool de soufre, et la regarder comme plus vraisemblable que tout autre.

Le gaz hydrogène qui se dégage assez constamment au commencement de l'opération était encore un motif déterminant en faveur de leur manière de voir sur la composition de cette liqueur; mais aucun chimiste n'en

avait isolé les principes par l'analyse : le charbon que les uns y admettaient, ni l'hydrogène que les autres y annonçaient n'y avaient été démontrés d'une manière positive.

Cependant, depuis cette époque, M. Clément avait assuré à l'un de nous qu'il avait séparé le charbon de cette liqueur en la faisant passer à travers des copeaux de fer chauffés dans un tuyau de porcelaine : il l'invita même à répéter cette expérience intéressante, mais le tems ne le lui permit pas.

Cette expérience quoiqu'antérieure à celles de M. Cluzel, n'ayant point été publiée, ce chimiste ne devait pas en avoir connaissance, et par conséquent elle ne peut diminuer le mérite qu'il a d'être arrivé à-peu-près au même résultat.

Mais M. Cluzel ne s'est pas contenté de démontrer la présence du soufre et du charbon dans la liqueur de Lampadius ; il a aussi trouvé par une savante analyse qu'elle contenait de l'hydrogène, et a enfin déterminé par une conséquence de cette analyse, la proportion de ses élémens.

Les procédés mis en pratique par M. Cluzel pour obtenir la liqueur, ne différant pas

sensiblement de ceux indiqués par MM. Lampadius , Clément et Désormes , nous nous dispenserons d'en parler ici : nous dirons seulement que les liqueurs produites par les divers procédés , lui ont présenté absolument les mêmes propriétés ; M. Cluzel a décrit avec beaucoup de détail tous les phénomènes qui se sont présentés pendant ces opérations.

Il a fait ici une observation intéressante : c'est que lorsque les gaz hydrogène sulfuré et acide sulfureux qui se dégagent simultanément dans cette opération sont parfaitement secs, ils ne se décomposent pas mutuellement.

Après avoir préparé une suffisante quantité de liqueur de soufre, M. Cluzel décrit quelques-unes de ses propriétés physiques et chimiques : on savait déjà que quoique plus pesante que l'eau , elle était plus volatile et plus expansible qu'elle ; mais personne n'avait encore déterminé exactement la mesure de ces propriétés.

Sa pesanteur spécifique est, suivant lui, de 1,263 , et sa tension de 0,5184 mètre à la pression de 0,7527 mètre , et à la température de 22,5 centigrades.

Il a de plus décrit son odeur , sa saveur ,

la manière dont elle brûle , quand on y a mis le feu ; enfin son action sur différens corps.

La première expérience à laquelle M. Cluzel a soumis l'alcool de soufre à l'effet d'en isoler les composans , est entièrement semblable à celle de M. Clément : seulement, au lieu d'employer du fer qui contient toujours un peu de charbon , il a fait usage du cuivre.

Il observe qu'une portion seulement de la liqueur qu'il a fait ainsi passer sur le cuivre chauffé au rouge , a été décomposée , qu'une autre partie a échappée à la décomposition et a été recueillie dans un vase refroidi avec de la glace.

Cette portion avait une couleur rosacée , une saveur très-âcre et une grande volatilité.

Le cuivre qui avait servi à cette opération était cassant , et présentait à sa surface une matière noire ayant l'apparence du charbon ; en faisant détoner une portion de ce cuivre avec du nitrate de potasse dans un creuset , il a trouvé de l'acide sulfurique et de l'acide carbonique dans le résultat de cette opération ; de là il a conclu que le charbon est un des élémens de la liqueur éthérée.

Cette expérience a été recommencée plusieurs fois , en remplaçant l'air de l'appareil par du gaz azote , afin que ni le cuivre ni la liqueur ne pussent être affectés par la présence de l'oxigène.

Dans une opération l'auteur a employé 28,577 gramm. de cuivre ; et 10,76 gramm. de liqueur éthérée : il a trouvé pour produit , 1°. dans le gaz azote dilaté par la chaleur quelque traces d'acide carbonique et d'acide sulfureux ; 2°. dans le cuivre devenu cassant et recouvert d'une poudre noire , 3,703 grammes d'augmentation ; 3°. et dans le récipient refroidi à la glace, 6,387 gramm. de liqueur rosacée ; il n'a eu, comme on voit, que 67 centièmes de grammes de perte.

Dans une autre expérience où il a employé 36,118 grammes de fil de cuivre , et 17,731 grammes de liqueur éthérée , il a obtenu un peu de gaz azote , contenant des atômes d'acide carbonique et d'acide sulfureux , une liqueur rosacée pesant 11,7639 grammes , 5,67 grammes d'augmentation dans le cuivre devenu noir et cassant ; ces quantités de produits réunis lui ont donné 0,901 gramme de perte.

On voit par le résultat de ces expériences qu'il y a toujours une quantité assez consi-

dérable de liqueur qui ne se décompose pas, mais M. Cluzel pense qu'elle a éprouvé un changement dans le rapport de ses principes, qui consiste dans l'augmentation de l'hydrogène; il fonde son opinion à cet égard sur quelques propriétés nouvelles qu'il dit avoir aperçues dans cette liqueur; telle qu'une couleur rosée, une saveur plus forte, une légèreté et une volatilité plus grandes que celle de la liqueur de soufre dans son état naturel.

Plusieurs des différences annoncées entre les deux liqueurs ne sont appuyées que sur des apparences extérieures, et ne résultent point d'expériences directes; car ce qui est relatif à la pesanteur de la liqueur rosée, par exemple, n'est pas exact: nous nous sommes assurés quelle est plus grande que celle de l'eau, et qu'elle ne diffère que d'une très-petite quantité de celle de la liqueur ordinaire.

N'ayant pu décomposer entièrement la liqueur éthérée, en la faisant passer sur une grande quantité de cuivre chauffé au rouge, M. Cluzel a répété cette expérience avec du fer, espérant que ce métal, par son affinité plus grande pour le soufre, acheverait la décomposition, et que l'hydrogène qu'il y

soupçonnait serait isolé , mais il n'a pas été plus heureux ; car sur 11 grammes de liqueur rosacée , 3 grammes seulement ont été décomposés , et il ne s'est point développé de gaz hydrogène ; cette liqueur avait conservé sa couleur rose et la plupart de ses autres propriétés : son odeur était un peu changée.

L'auteur n'ayant donc pu parvenir à décomposer entièrement une quantité donnée de liqueur éthérée en employant successivement le cuivre et le fer , il a pris le parti de la faire brûler au moyen du gaz oxygène dans l'eudiomètre de Volta ; mais la combustion de cette substance devant fournir de l'acide carbonique , de l'acide sulfureux et de l'eau , si , comme il le soupçonnait , cette liqueur contenait de l'hydrogène , il fallait chercher d'abord un agent qui pût opérer la séparation de ces produits pour en estimer les quantités respectives.

Parmi les corps qu'il a essayés pour arriver à ce but , il donne la préférence au borax , comme ayant la propriété d'absorber l'acide sulfureux exclusivement ; l'oxide noir de manganèse le condense aussi très-prompement , mais il a l'inconvénient d'absorber en même tems un peu d'acide carbonique. Un grand nombre d'essais à ce sujet ne

laissant à M. Cluzel aucun doute sur l'exactitude de son moyen, il procède à la combustion de la liqueur éthérée en vaisseaux clos. Il a d'abord fait quelques essais préliminaires pour connaître à-peu-près la quantité de gaz oxygène nécessaire pour brûler entièrement cette liqueur.

Le résidu de ces combustions lui a constamment offert un mélange de gaz acide carbonique et sulfureux, qu'il a reconnu par le précipité en partie floconneux, et en partie grenu que l'eau de chaux y a formé.

La liqueur sur laquelle M. Amédée Berthollet a fait les expériences, d'après lesquelles il la croyait composée de soufre et d'hydrogène, ayant été faite directement avec du charbon et du soufre, et M. Cluzel craignant que cette liqueur différât de la sienne, il en a préparé une certaine quantité par le même procédé. Cette liqueur soumise aux mêmes épreuves a donné les mêmes résultats.

Pour arriver à une analyse exacte de la liqueur éthérée par la combustion dans l'appareil de Volta, il fallait connaître le poids de cette liqueur susceptible de se réduire en vapeurs dans un volume donné de gaz oxygène, à une température et à une pression également connues.

Mais M. Cluzel n'ayant pu se procurer de cuve à mercure assez grande pour faire l'opération avec le gaz oxigène, il a eu recours au procédé employé par M. de Saussure dans son analyse de l'alcool, lequel est fondé sur la propriété qu'ont les vapeurs de se répandre en même quantité dans tout les gaz qui n'ont point d'action sur elles, ainsi que Dalton l'a fait connaître.

Dans une vessie bien nettoyée, de la capacité de 9 à 10 litres, portant un gros robinet en cuivre, il a introduit de l'air atmosphérique desséché par le muriate de chaux, en quantité suffisante pour en remplir environ les deux cinquièmes, il a ensuite introduit par le robinet, dans la vessie, une cloche contenant de la liqueur éthérée qu'il a suspendue à l'aide d'un fil près du fond de la vessie, et le robinet a été fermé. Au bout de dix-huit heures, le volume de l'air atmosphérique était plus que doublé par l'expansion de la liqueur dont il restait encore une partie. La pesanteur spécifique de ce mélange prise au moyen d'un ballon vide d'air, à température et à pression observées, M. Cluzel est parvenu à connaître au moyen de la formule de Dalton la dilatation que cette liqueur avait fait éprouver à l'air atmos-

phérique, et par conséquent la quantité que ce dernier en contenait sous un volume déterminé.

Ces données une fois acquises, M. Cluzel a cru pouvoir procéder avec sûreté à la combustion de la liqueur éthérée dans le gaz oxygène desséché, puisque la tension de la liqueur, la pesanteur spécifique du gaz oxygène lui étant connues, il savait quelle quantité de liqueur éthérée était contenue dans le volume de gaz oxygène qu'il employait.

Nous ne suivrons pas l'auteur dans tous les détails de cette opération : il nous suffira de dire que le mélange de vapeur éthérée et de gaz oxygène ne contenant point assez de ce dernier pour opérer complètement la combustion, il en a ajouté une nouvelle quantité.

Après la détonation qui a lieu avec beaucoup de violence, M. Cluzel a observé une vapeur blanche, et un peu de liquide sur les parois de l'eudiomètre. Il a d'abord absorbé le gaz acide sulfureux par des fragmens de borax, et a noté la diminution du volume du gaz; ensuite il a fixé l'acide carbonique par la potasse caustique, en notant toujours la diminution de volume; l'excès de gaz oxygène qui avait été ajouté a été détruit

par sa détonation avec du gaz hydrogène ajouté ; enfin , l'excès de ce dernier a été à son tour brûlé par l'addition de gaz oxygène : alors il n'est plus resté qu'un peu de gaz azote.

Calculant alors le poids des acides sulfureux et carbonique , d'après les volumes trouvés , et estimant les quantités de radicaux contenus dans ces acides , d'après les analyses qui en ont été précédemment faites , M. Cluzel arrive à ce singulier résultat , que la quantité de carbone et de soufre surpasse celle de la liqueur employée , et cependant ce résultat s'est constamment représenté dans quatre opérations successives , faites avec tous les soins possibles ; cherchant la cause de ce résultat inattendu , il croit la trouver en supposant que le soufre ou le charbon , et peut-être tous deux , sont dans un état de simplicité plus grand que dans celui où nous les connaissons ; et qu'il serait possible , par exemple , que ces deux corps dans leur état ordinaire continssent de l'oxygène. Il essaie de justifier cette supposition , par quelques propriétés du soufre qui semblent l'indiquer.

Quoique les quantités de soufre et de carbone calculées sur le volume des acides sulfureux et carbonique , produits par ces

expériences, surpassent le poids de la liqueur brûlée, M. Cluzel admet cependant encore la présence de l'hydrogène dans cette substance.

Il fonde cette opinion sur ce que la somme des acides carbonique et sulfureux formés est plus petite que celle de la liqueur et de l'oxygène employés: ainsi, d'une part, si l'on admet les résultats de M. Cluzel, on sera obligé de considérer le carbone et le soufre dans la liqueur éthérée, comme étant dans un état plus simple que dans celui où nous les connaissons; car ces deux substances supposées à leur état ordinaire formeraient un poids plus considérable que celui de la liqueur employée, ce qui serait impossible; et d'un autre côté, on sera forcé d'admettre un troisième principe combustible dans cette liqueur¹, les quantités d'acide sulfureux et d'acide carbonique étant inférieures à celle de l'oxygène et de la matière employés.

¹ Le surplus de la somme des poids du soufre et du carbone, en l'état où ils ont été estimés dans les acides sulfureux et carbonique sur celui de la liqueur, ne peut être attribué qu'à l'oxygène; mais ce surcroît de poids ne correspondant pas à celui de l'oxygène employé, M. Cluzel pense que la

déficit de ce dernier a servi à brûler l'hydrogène.

Après avoir répété plusieurs fois par les moyens indiqués plus haut et en prenant toutes les précautions possibles, l'analyse de la liqueur éthérée, l'auteur ayant toujours obtenu les mêmes résultats, a cru être fondé à établir l'espèce et la proportion des principes de cette liqueur, ainsi qu'il suit, sur 100 parties, savoir :

1 ^o . Carbone.	28,49.
2 ^o . Radical du soufre.	58,67.
3 ^o . Hydrogène.	5,86.
4 ^o . Azote.	6,98.

On se rappelle qu'en essayant de décomposer la liqueur rosacée, M. Cluzel a observé qu'une portion s'est constamment soustraite à la décomposition en la faisant passer de nouveau sur du cuivre : soupçonnant que cette liqueur était d'une composition différente de celle qui l'avait fournie, il l'a soumise à l'analyse par les mêmes procédés que pour la liqueur ordinaire : voici les résultats qu'il en a obtenus sur 100 parties, savoir :

1 ^o . Carbone.	33,33.
2 ^o . Hydrogène.	3,80.
3 ^o . Azote.	9,14.
4 ^o . Radical du soufre.	56,73.

- Cette liqueur diffère de la première par plus de carbone et moins d'hydrogène: l'auteur explique ces différences, en disant 1°. que le carbone ne pouvant comme le soufre s'unir au cuivre, il a pu en rester une plus grande proportion en combinaison; 2°. qu'une partie de l'hydrogène s'est combinée au cuivre en même tems que le soufre, ce qui s'accorde, dit-il, avec les expériences de M. Amédée Berthollet qui a obtenu des proportions différentes d'hydrogène sulfuré en unissant le soufre avec divers métaux. •

Les opérations qu'on est obligé de faire pour connaître la quantité de liqueur qu'on emploie pour en opérer l'analyse, sont comme on voit très-nombreuses et très-déliçates.

Il faut, en effet, apprécier exactement l'influence du changement de pression de l'air et du mercure, ainsi que de la température du lieu où l'on opère;

Déterminer rigoureusement la tension de la liqueur, la pesanteur spécifique du mélange de la vapeur avec l'air atmosphérique qui sert de comparaison, le degré de pureté des gaz hydrogène et oxygène qu'on emploie pour l'analyse;

Supposer que la vapeur s'est dissoute en

même proportion dans le gaz oxygène que dans l'air ordinaire, ce qui exige que les tems, les pressions et les températures soient les mêmes;

Estimer aussi avec beaucoup de rigueur le volume du mélange mis en expérience; enfin supposer que les pesanteurs des gaz acides sulfureux et carbonique, et la proportion de leur principes sont très-exactes.

Telles sont les principales bases sur lesquelles repose l'exactitude de ce genre d'analyse; il suffirait qu'une seule fût fautive pour que l'évaluation des principes du corps analysé le fût aussi.

M. Cluzel n'a, à la vérité, négligé l'appréciation d'aucune de ces circonstances: il expose avec beaucoup de détail tous les soins qu'il a pris pour éviter l'erreur; et nous sommes persuadés que s'il y avait quelques défauts dans ses résultats, il faudrait plutôt les imputer à la nature du sujet et aux principes dont il est parti, qu'au *manque* de précautions de sa part.

Cependant nous nous permettrons de faire quelques observations, d'après l'expérience qui nous est propre, sur la nature et sur les proportions de la liqueur éthérée, établies par M. Cluzel.

I^{re}. EXPÉRIENCE (1).

Nous avons fait passer 23,135 grammes de liqueur éthérée sur 55 grammes de cuivre porté au rouge dans un tube de porcelaine : 4 grammes et demi de liqueur de couleur jaunâtre, échappée à la décomposition, ont été recueillis dans un petit vase refroidi par un mélange de glace et de sel ; environ un demi litre de gaz s'est dégagé, lequel n'était que de l'air des vaisseaux saturés de liqueur éthérée, dont il avait l'odeur, et contenant un atôme d'acide carbonique. Ce gaz brûlait en bleu comme une simple dissolution de vapeur éthérée dans l'air atmosphérique, et le résultat de sa combustion précipitait l'eau de chaux en flocons et sentait l'acide sulfureux ; ce gaz ne contenait point d'hydrogène sulfuré, car il ne noircissait point la solution d'acétate de plomb.

L'appareil étant démonté, nous avons trouvé le cuivre entièrement sulfuré, d'un noir brillant et comme cristallisé ; mais nous n'avons point observé, comme M. Cluzel,

(1) Les expériences suivantes ont été faites par M. Vauquelin, l'un des commissaires.

que le charbon fût isolé à la surface du cuivre : ce dernier paraissait homogène dans toutes ses parties.

Le poids du cuivre était alors de 72 gram., il avait donc augmenté de 17 grammes ; cette augmentation jointe aux 4 grammes $\frac{1}{2}$ de liqueur non décomposée, fait 21 gram. $\frac{1}{2}$, ce qui donne une perte de 1 gramme $\frac{6}{10}$, qu'on doit attribuer à la vapeur qui a passé avec une partie de l'air des vaisseaux, et à celle qui reste, malgré qu'on en ait, dans la capacité de l'appareil avec une autre portion de l'air.

Voulant savoir si en faisant passer sur du cuivre la portion de liqueur échappée à la décomposition dans la première opération, elle résisterait encore à l'action de ce métal, nous avons employé 20 grammes de cuivre chauffé assez fortement dans un tube de verre lutté, et nous y avons fait arriver avec beaucoup de lenteur, les 4 grammes $\frac{1}{2}$ de liqueur ; cette fois il ne s'est pas dégagé un atôme de gaz ; le vase qu'on avait préparé pour la recevoir était resté parfaitement sec.

D'après cela, il est certain que si dans la première opération, nous avons employé une suffisante quantité de cuivre, et que nous y eussions fait passer assez lentement

les vapeurs de la liqueur éthérée, nous l'aurions décomposée en totalité ; c'est ce que nous avons constaté par des expériences recommencées avec plus de précautions. Ces expériences prouvent que s'il y a de l'hydrogène dans la liqueur éthérée, il faut qu'il se soit combiné au cuivre en même tems que le soufre, puisqu'il ne s'en est pas séparé un atôme : nous allons voir ce qu'on en pourra penser après l'analyse du sulfure de cuivre.

Sur les 72 grammes de sulfure de cuivre obtenu par l'expérience citée plus haut, nous en avons pris 10 grammes qui ont été chauffés légèrement avec 7 à 8 parties d'acide nitrique et autant d'eau ; lorsqu'il ne s'est plus dégagé de gaz nitreux ; on a laissé déposer la matière non dissoute, on a décanté la liqueur avec précaution et lavé le résidu avec de l'eau qui a été décantée à son tour. Pour s'assurer s'il n'y avait plus de cuivre, on a fait chauffer le résidu avec une nouvelle quantité d'acide ; mais celui-ci n'ayant pas présenté une quantité sensible de ce métal, on a terminé là cette opération.

Après avoir bien lavé et séché le résidu, il pesait 1 gramme $\frac{31}{100}$: il était léger et avait une couleur noire brillante.

Comme il était probable qu'il contenait du soufre, on l'a chauffé dans une très-petite cornue qu'on avait eu soin de remplir d'acide carbonique pour empêcher la combustion, et qui était terminée par un tube très-étroit, dont la pointe était relevée.

Le soufre a été bientôt sublimé : ce qui était resté dans le fond de la cornue ne pesait plus que 54 centig. Cette matière très-légère et d'un très-beau noir, brûlait à la manière du charbon sans répandre la moindre odeur d'acide sulfureux, et ne laissant qu'un résidu à peine sensible, qu'on a cependant reconnu pour du cuivre.

Cette opération répétée trois fois sur de nouvelles quantités de sulfure de cuivre, nous a toujours donné le même résultat, malgré que nous neussions pas pesé exactement les quantités d'acide et d'eau employés, et que nous eussions fait brûler le soufre à une chaleur douce, dans un creuset de platine auquel nous n'avions laissé qu'une légère ouverture. Quoiqu'en employant diverses proportions de sulfure d'acide et d'eau dans nos opérations, nous eussions toujours à très-peu près obtenu les mêmes quantités de charbon, nous pouvions craindre que quelques parties de ce corps ne fussent brûlées

par l'acide nitrique : pour nous en assurer, nous avons fait passer le gaz nitreux provenant de la dissolution de 5 grammes de sulfure de cuivre à travers deux flacons remplis d'eau de baryte : celle du premier flacon s'est légèrement troublée et à déposé quelque flocons qui, recueillis et séchés, pesaient à peine un décigramme : cette quantité de carbonate de baryte, lors même quelle proviendrait de notre matière, n'en changerait pas beaucoup la proportion du charbon ; mais nous nous sommes aperçus que cet acide carbonique avait été produit par l'action de l'acide nitrique sur le liège fermant la fiole, car il était profondément attaqué ; et en répétant l'opération dans un matras à long col, l'eau de baryte n'a pas été troublée.

En supposant qu'il n'y ait pas eu de charbon de perdu dans notre opération, voyons dans quel rapport cette matière se trouve dans la liqueur éthérée : les 10 grammes du sulfure de cuivre ayant donné 34 centigr. de charbon, les 72 en auraient fourni 2 gr. $\frac{4}{100}$. Cette quantité provenant de 17 grammes de liqueur éthérée indique que 100 en contiennent 14,4.

Supposant maintenant que tout le carbone ait été séparé des 72 grammes de cuivre

sulfuré, il en resterait 169,55 grammes ; voyons si les 14,55 grammes de matière qui reste encore dans le cuivre sont en rapport avec la quantité de soufre nécessaire à saturer ce métal : on sait que 100 parties de sulfure de cuivre contiennent environ 21,21 de soufre ; or, faisant le calcul d'après cette proportion, on trouve 14, qui comme on voit, ne s'éloigne guère de 14,55 ; donc s'il y a de l'hydrogène dans le sulfure de cuivre, c'est en très-petite quantité.

Mais cette quantité de soufre ayant été trouvée par le calcul, et craignant que quelque autre substance n'eût contribué à l'augmentation du cuivre : nous avons rassemblé par l'expérience la portion de soufre qui reste mêlée au charbon, et celle qui est convertie en acide sulfurique par l'action de l'acide nitrique pendant la dissolution du cuivre ; et en admettant d'après M. Berzelius 41 de soufre dans l'acide sulfurique, et 34 de ce dernier dans le sulfate de baryte, nous avons trouvé sur 5 grammes de sulfure de cuivre 1 gramme $\frac{2}{100}$ de soufre, et 17 centigrammes de charbon, ce qui nous donne à une très-petite fraction près le poids dont le cuivre a été augmenté.

Nous avons aussi fait l'analyse par le même

moyen du sulfure de cuivre produit par la décomposition de la liqueur rosacée qui a, comme on se rappelle, entièrement disparu dans cette opération, et nous avons trouvé dans le soufre et le charbon assez exactement le poids dont le cuivre avait augmenté.

Ces expériences nous conduisent à penser que la liqueur éthérée de M. Lampadius n'est composée, ainsi que l'avaient annoncé MM. Clément et Désormes, que de soufre et de charbon; que le charbon n'en forme que les 14 à 15 centièmes, et le soufre 85 à 86; que la liqueur rosacée de M. Cluzel est de la même nature, et ne diffère pas sensiblement par le rapport de ces élémens de la première liqueur; que l'opinion de M. Cluzel sur la combinaison de l'hydrogène dans le cuivre avec le soufre ne semble pas fondée; que l'azote qu'il a trouvé dans le résidu de ses combustions paraît plutôt avoir été fourni par les matières qu'il emploie, que par la liqueur elle-même; enfin qu'il n'est pas probable que le soufre et le charbon soient dans la liqueur éthérée dans un autre état que celui où nous le connaissons.

Quoique nous différions d'opinion avec M. Cluzel sur la nature de la liqueur éthérée, cela ne nous empêche pas de voir dans son tra-

vail la preuve de beaucoup d'habileté et d'un excellent raisonnement ; et si ses résultats renferment quelques erreurs , elles doivent être attribuées plutôt aux bases qu'il a empruntées qu'aux opérations qui lui sont propres.

Nous pensons donc que la Classe doit l'inviter à reprendre son travail , et à vérifier ses résultats par quelque autre moyen , qui n'exige pas un si grand nombre d'éléments , peut-être encore inexacts.

Sur la non-existence du gaz azote sulfuré dans les eaux d'Aix-la-Chapelle ;

PAR M. VOGEL.

Les expériences multipliées que M. Monheim a faites sur les eaux sulfureuses d'Aix-la-Chapelle , ont été publiées dans un ouvrage particulier , dont on a donné un extrait dans un des précédens numéros des Annales de Chimie.

Plusieurs savans élevèrent cependant des doutes sur l'existence du gaz azote sulfuré, notamment M. Berzelius. Ce chimiste adressa des objections à M. Monheim , dont ce dernier me fit part , et M. Gehlen ne tarda pas à faire insérer dans le Journal de Chimie de Schweigger , plusieurs observations dont le but était d'anéantir toute idée de gaz azote sulfuré dans les eaux d'Aix-la-Chapelle.

M. Monheim , d'après les observations de ces chimistes , a repris son travail , et il est parvenu pour ainsi dire aux mêmes

résultats. Il vient de me les communiquer dans une lettre, avec cette franchise et cette modération qui lui font le plus grand honneur. J'ai cru devoir publier les faits que renferme sa lettre sur ce sujet.

Lorsque j'entrepris l'analyse des eaux sulfureuses d'Aix-la-Chapelle, dit M. Monheim, j'avais uniquement pour but, de confirmer l'existence du gaz azote sulfuré qui avait été entrevu précédemment par M. Gimbernath. D'après mes premières recherches que j'avais publiées conjointement avec M. Reumont, le gaz azote sulfuré paraissait exister dans nos eaux; cette opinion fut adoptée par plusieurs chimistes, et rejetée par d'autres. Les objections qui m'ont été adressées par des lettres particulières, et par la voie des journaux, m'ont engagé à revenir sur mes expériences pour épuiser entièrement cet objet. Je fis passer du gaz qui s'était dégagé de nos eaux sulfureuses, dans une cloche remplie de mercure, lorsqu'après l'agitation, tout le soufre s'était combiné avec le mercure, je fis passer le gaz à travers de l'eau de chaux pour absorber de l'acide carbonique. Le gaz ainsi désoufré et lavé fut introduit dans l'eudiomètre de Volta en quantité suffisante pour en remplir 0,14

d'espace ; j'y ai ajouté 0,14 de gaz hydrogène pur , et autant de gaz oxigène ; j'enflamai le mélange gazeux au moyen de l'étincelle électrique. Après le parfait refroidissement de l'eudiomètre , je trouvai que 27 parties des gaz employées avaient disparu.

Comme 14 parties de gaz hydrogène en volume , pour disparaître entièrement , n'exigent que 7 parties de gaz oxigène , la diminution de volume (dans la supposition que notre gaz ne contienne pas d'hydrogène), aurait dû être tout au plus = 21 ; il s'ensuit que pour opérer une diminution de volume de 27 , il fallait que le gaz provenant des eaux minérales contint 4 parties de gaz hydrogène.

D'après cela , 100 pouces cubes de mélange gazeux privé d'acide carbonique renferment 28,57 de gaz hydrogène sulfuré.

Je finirai par vous citer une expérience qui m'a été proposée par le célèbre Berzelius. On fait passer un courant de gaz provenant de nos eaux dans un lait de chaux préparé avec la chaux très-pure. Par ce moyen on obtient tout à-la-fois , du carbonate de chaux , de l'hydro-sulfure de la

même base, et le gaz azote libre n'est pas absorbé.

Le liquide clair doit alors contenir la chaux combinée avec l'hydrogène sulfuré, ou bien avec l'azote sulfuré.

Pour s'assurer auquel des deux corps combustibles le soufre est uni, on verse dans la dissolution claire provenant du lait de chaux, à travers lequel le courant de gaz a passé, un excès d'acide sulfureux: si le liquide contient un hydro-sulfure de chaux, le soufre sera précipité; mais si la chaux renferme au contraire de l'azote sulfuré, le liquide restera clair, le gaz ne sera pas décomposé, parce que ni le soufre ni l'azote ne peuvent décomposer l'acide sulfureux.

Il est essentiel d'y verser un excès d'acide sulfureux, pour redissoudre le sulfite de chaux qui se forme.

Dans cette circonstance, il se dépose constamment du soufre, et il paraît hors de doute que dans les eaux minérales d'Aix-la-Chapelle, le soufre est uniquement combiné avec l'hydrogène, et que si le gaz hydrogène sulfuré n'est pas décomposé par l'acide nitreux ou par l'acide sulfureux, il faut attribuer le phénomène à la grande quantité de gaz azote avec lequel il est mêlé.

Il résulte de cette dernière analyse de M. Monheim que le gaz qui se dégage des eaux sulfureuses d'Aix-la-Chapelle est composé de

	pouces cubes.
Gaz azote.	51,25.
— acide carbonique.	28,26.
— hydrogène sulfuré.	20,49.
	<hr/>
	100,00.

De l'effet des Fumigations d'acide muriatique oxigéné pour neutraliser les vapeurs pernicieuses qui se dégagent dans les fouilles des anciens Cimetières (1).

Note communiquée par M. GIRARD, ingénieur en chef, directeur des eaux de Paris.

Lorsque l'on fit en 1784 l'exhumation des corps qui avaient été enterrés dans le cime-

(1) *Remarque des Rédacteurs.* On ne connaît que trop les accidens graves produits par les émanations cadavereuses, toutes les fois qu'on a fait sans précaution l'ouverture des fossés sépulcrales. Le docteur Haguenot en a décrit de terribles exemples. Le cimetière des Innocens a souvent donné lieu à la même observation. Il paraît que dans les dernières années de son existence, on y déposait annuellement jusqu'à 3000 corps. Dès 1724, les habitans des maisons voisines avaient appelé l'attention du Gouvernement sur les dangereux effets de ce grand foyer d'infection putride; ils n'ont cessé depuis de renouveler leurs plaintes; elles motivèrent en 1765 l'arrêt du parlement de Paris, qui en ordonna la suppression et le placement du lieu des sépultures hors des barrières.

rière des Innocens, on n'enleva que ceux qui se trouvaient à trois ou quatre pieds au-dessous du sol actuel. On retrouve plus bas d'anciennes fosses, où les cadavres ne sont point encore consommés. On est descendu jusqu'au fond de l'une de ces fosses, lorsqu'on a établi le massif de maçonnerie qui supporte le bassin inférieur de la fontaine des Innocens. Il se dégageait de cette fosse une odeur très-fétide, dont tout le voisinage aurait été incommodé, et qui lui aurait peut-être été funeste, si l'on n'avait pas employé l'appareil désinfecteur de M. Guyton. Cet appareil

Cependant en 1781, les rapports demandés par la police et présentés à l'Académie des sciences et à la Société de médecine, constatèrent que l'insalubrité était alors portée au point d'occasionner fréquemment dans le voisinage des maladies dont les caractères ne laissaient aucun doute sur la disposition putride; que les alimens récemment préparés y éprouvaient en très-peu de tems une altération fétide; que l'humidité dont les murs des caves étaient habituellement imprégnés, causait aux mains des boutons suivis de l'érosion de l'épiderme, etc. On essaya de tarir la source de ces vapeurs en couvrant la fosse de six pouces de chaux vive, et en l'entourant de profondes tranchées également remplies de chaux; ce qui ne put empêcher qu'au bout de quelques jours, le gaz délétère ne se fit des issues. G. M.

consistait en quatre terrines, dans lesquelles on mélangeait en doses convenables, de l'acide sulfurique, de l'oxide de manganèse et du muriate de soude. On renouvelait le mélange le matin à l'ouverture des travaux, et le soir à l'instant de les fermer, de manière que les terrines restaient dans la fouille pendant toute la nuit. Non-seulement les habitans du quartier n'ont point été incommodés pendant les travaux, mais aucun ouvrier n'a éprouvé le moindre accident, quoique l'atelier fût composé d'une centaine d'hommes, et que les travaux s'exécutassent dans les mois de juin, juillet et août 1809.

On a ouvert au commencement de 1812 le cimetière du village de Claye, que traverse le canal de l'Ourcq, et au moyen des mêmes précautions, il ne s'est manifesté aucun accident, et les maisons du voisinage n'ont éprouvé aucune incommodité.

On vient d'employer le même appareil désinfecteur sur les travaux que l'on exécute dans la rue Montmartre. Les fouilles de la galerie destinée à servir d'égout, et à contenir les tuyaux d'une distribution des eaux de l'Ourcq, ont été poussées jusqu'à la profondeur des fossés, qui entouraient Paris de ce côté, sous les règnes de Charles VI et.

de Louis XIII. La vase et les immondices qui remplissaient ces anciens fossés ont exhalé une odeur infecte et insupportable, lorsque ces immondices ont été mises à nud. On s'est débarrassé de cette odeur en plaçant dans les fouilles des terrines du mélange désinfecteur; la mauvaise odeur s'est dissipée, et il s'est arrivé aucun accident.

*Sur le Badigeon conservateur de
M. Bachelier.*

Extrait du rapport fait à l'Institut, le 18 octobre 1809,
par M. GUYTON-MORVEAU.

En 1755, M. Bachelier, frappé de la prompte altération de la pierre employée à la construction des plus grands édifices à Paris, et des inconvéniens de l'opération pratiquée pour en renouveler de tems en tems la surface, proposa à l'intendant des bâtimens de la couronne l'essai d'un badigeon conservateur.

Trois colonnes, dans la cour du Louvre, furent enduites de ce badigeon à moitié de leur hauteur, deux à l'exposition du midi, la troisième à l'ouest. Elles se faisaient encore remarquer au mois de juillet de l'année dernière, par le ton de couleur uniforme qu'elles avaient reçu, et qui tranchait fortement avec le gris obscur et l'aspect terreux des parties voisines.

Dès le 22 juin 1807, la Classe des Sciences physiques et mathématiques, sur l'observation

faite par l'un de ses membres, que par suite des opérations ordonnées pour l'achèvement du Louvre, les traces de l'épreuve de ce badigeon ne pouvaient manquer de disparaître, et qu'il pouvait être de quelque importance d'en constater auparavant les résultats et d'en rechercher les procédés, nomma une commission pour s'occuper de cet objet de concert avec la Classe des Beaux Arts.

Cette proposition fut renouvelée à la séance de la Classe des Sciences physiques du 25 mai 1808, sur l'avis qui lui fut donné que l'on dressait les échafauds devant les façades dont ces colonnes faisaient partie. C'est à cette occasion que je fus adjoint à la commission, composée de MM. Berthollet, Chaptal et Vanquelin. L'arrêté ayant été communiqué à la Classe des Beaux Arts, elle a nommé MM. Lebreton et Vincent.

L'attention des commissaires devait se porter d'abord sur l'état dans lequel se trouvaient ces trois colonnes : ils les ont examinés avec M. Fontaine, architecte du palais du Louvre, qui leur en a facilité les moyens. Ils se sont assurés que le badigeon qui y avait été posé ne formait pas une couche dont l'épaisseur pût altérer le fini des sculptures les plus recherchées ; qu'il s'était partout con-

servé d'un ton de couleur uniforme, même dans les parties exposées à l'action des vents, de la pluie et du soleil; que le frottement de la main n'y faisait aucune impression; enfin, que si l'une des trois colonnes présentait une nuance d'un jaune-rougeâtre, son égalité sous tous les aspects ne permettait pas de douter qu'elle était due à un ingrédient colorant ajouté à dessein lors de la pose.

Le résultat de cette visite engagea les commissaires à faire toutes les démarches qui pouvaient leur procurer quelques renseignemens sur la composition de ce badigeon. L'opinion s'était répandue que Bachelier en avait déposé la recette sous cachet au secrétariat de l'Académie royale d'architecture: la recherche en a été faite sans succès au bureau des bâtimens civils de S. Exc. le ministre de l'Intérieur.

Il ne restait plus à la commission qu'à solliciter de M. Bachelier fils la communication des faits qui pouvaient être de sa connaissance ou dont il pourrait trouver les traces dans les papiers de M. son père. Elle n'a point été trompée dans l'espérance qu'elle avait conçue que le désir de contribuer à la conservation d'un procédé aussi important, et de réunir l'honneur de sa découverte aux

titres nombreux acquis par feu Bachelier à l'estime de tous les amis des beaux arts, le déterminerait à répondre à sa demande. En effet, dans la lettre qu'il lui a adressée le 4 juillet de l'année dernière, après lui avoir témoigné ses regrets de n'avoir rien trouvé dans les papiers de feu son père, il lui fit part de tout ce que sa mémoire put lui fournir sur ce sujet, et dont voici l'extrait :

« La poudre tamisée des *écailles d'huître*,
« préalablement lavées et calcinées au blanc,
« mêlée à la partie butireuse et cascadeuse du
« lait, forme la base de ce badigeon. Mon
« père faisait usage du fromage commun
« connu sous le nom de *fromage à la pie* ;
« il en séparait d'abord par l'expression toute
« la partie séreuse, et l'abandonnait ensuite
« quelque tems à l'air, pour le laisser couler
« ou se ramollir. Dans cet état il y mêlait
« une quantité de poudre fine d'écailles
« d'huître calcinées. Lorsqu'on broyait ce
« mélange sur une pierre, le fromage se
« ramollissait et formait une pâte liquide
« très-unie et blanchâtre. Pour former le
« badigeon, on la délayait dans une quantité
« d'eau chargée d'alun : le volume d'eau
« était proportionné à l'épaisseur de la couche
« que l'on voulait appliquer. »

M. Bachelier n'a pu au surplus indiquer les quantités exactes des ingrédients; il ajoute seulement que feu son père ayant imaginé de faire servir cette composition non délayée à couvrir des feuilles de papier sur lesquelles l'écriture s'effaçait aisément avec une éponge mouillée, il avait remarqué que la dose d'écaillés d'huître qu'il employait dans cette préparation était presque arbitraire, et qu'il en mettait dans le fromage jusqu'à ce qu'il eût acquis une consistance de pâte susceptible d'être étendue sur le papier.

La commission obtint enfin de la complaisance de M. Bachelier quelques feuilles du papier couvert de cette pâte, dans la vue de trouver dans sa décomposition la nature et les proportions des ingrédients qui paraissaient devoir être les mêmes que ceux du badigeon.

L'examen de cet enduit eût bientôt détruit cette espérance; la quantité d'*oxide de plomb* qu'il contenait et qui se manifestait sur le champ par la couleur noire très-foncée que lui donnait l'hydro-sulfure de potasse, ne permettait plus de le considérer comme étant de même composition que le badigeon, dans lequel, jusques-là, rien n'avait fait soupçonner la présence de ce métal.

Il ne restait plus qu'un moyen d'acquérir

quelques lumières sur ses vraies parties constituantes; c'était de soumettre à l'analyse la matière même qui devait être enlevée sur les parties de colonnes couvertes par le procédé de M. Bachelier, et dont la surface allait être renouvelée par l'opération du *grattage*. M. Fontaine, à qui nous en fîmes la demande, nous a fait remettre tout ce qui a pu en être détaché, qui n'était pas en quantité suffisante pour multiplier les opérations; l'essai analytique en a été fait par M. Vauquelin: voici le résultat de son travail.

100 parties chauffées doucement avec le contact de l'air, ont perdu 20 pour 100 de leur poids; perte qui ne peut être due qu'à l'eau et à la décomposition d'une matière organique.

Cette matière s'est colorée par cette opération, en brunâtre.

Cette matière ainsi desséchée, s'est dissoute pour la plus grande partie avec effervescence dans l'acide muriatique: ce qui n'a pas été dissout était de la silice et formait deux parties.

La dissolution muriatique étendue d'eau et précipitée par l'oxalate d'ammoniaque, a

fourni 100 parties d'oxalate de chaux; ce qui équivaut à 40 parties de chaux.

La liqueur de laquelle la chaux avait été ainsi précipitée, a donné par l'ammoniaque 6 parties d'oxide de fer mêlé d'oxide de plomb. La même liqueur a donné ensuite, avec le nitrate de baryte, 14.53 de sulfate de baryte sec, qui indiquent environ 4.6 d'acide sulfurique sec. Cette quantité, en la supposant unie à la chaux dans le badigeon, devait y former, d'après les proportions connues du sulfate de chaux, 7.73 de ce sel.

Si, sur les 40 parties de chaux, il y en a 3.13 combinées à l'acide sulfurique, il en reste 36.87 unies à l'acide carbonique, avec lequel elles forment 69 de carbonate de chaux.

Mais ayant dissout 100 parties de badigeon dans l'acide muriatique, et versé dans cette dissolution filtrée, de l'alcool à 36 degrés, on a eu un précipité qui formait 6 parties, et qui a été reconnu pour du muriate de plomb pur.

Le plomb était, suivant toute apparence, combiné à l'acide carbonique dans le badigeon, et on peut estimer que les six parties dont on vient de parler, pouvaient former la même quantité de carbonate de plomb.

D'où il suit qu'il faut retrancher ces 6 parties sur le carbonate de chaux.

D'après cela, la matière enlevée sur les colonnes badigeonnées est composée sur 100 parties; savoir :

1 ^o . De carbonate de chaux. . . .	63
2 ^o . De sulfate de chaux	7.73
3 ^o . De carbonate de plomb. . . .	6
4 ^o . D'oxide de fer, <i>environ</i>	4
5 ^o . De silice.	2
6 ^o . D'eau.	20
7 ^o . De matière organique, <i>quantité indéterminée</i> .	

102.73

Les 2.73 qui se trouvent ici en plus proviennent ou de ce que les produits de cette analyse n'ont pas été desséchés au même degré, ou de ce que pendant la calcination il s'est échappé un peu d'acide carbonique.

On a cherché dans cette matière la présence d'une substance animale; mais il n'a pas été possible d'en séparer la moindre partie. L'odeur qu'elle exhale par la calcination n'est nullement semblable à celle des matières animales, elle a au contraire le piquant et l'âcreté des substances végétales.

Cependant cette matière, soumise au feu dans une cornue, a donné une liqueur claire et presque sans couleur, de laquelle la potasse a développé une vapeur très-ammoniacale.

Cette ammoniaque annonce que l'on a fait entrer une substance animale dans la composition du badigeon ; mais il paraît qu'avec le tems elle s'est décomposée et n'a laissé qu'un sel ammoniacal.

Cependant la couleur brunâtre que prend au feu la matière qui fait le sujet de cette analyse, prouve qu'il y existe encore quelque reste de substance animale, mais altérée dans sa nature première, puisqu'elle ne répand plus l'odeur propre à ces substances, et qu'elle ne produit pas d'huile en quantité sensible.

Cette matière enfin n'a pas donné une quantité appréciable d'alumine ; ce qui peut faire penser qu'il n'est point entré d'alun dans la composition du badigeon.

Cette analyse, dans laquelle notre confrère a suivi la marche savante et rigoureuse qui lui a dévoilé tant de combinaisons, ne laisserait rien à désirer s'il avait pu opérer sur la composition même du badigeon ; mais il n'a eu à sa disposition que la matière enlevée sur la pierre qui en avait été couverte : et indépendamment de ce que la plupart de

ses ingrédiens y ont été manifestement portés dans un état différent de celui dans lequel ils ont été trouvés, plusieurs considérations paraissent devoir suspendre ou du moins modifier la conclusion que l'on en pourrait tirer.

La première qui se présente naturellement est la différence de la composition indiquée par ces résultats, et de celle qui serait exécutée d'après les renseignemens contenus dans la lettre de M. Bachelier. En effet, on aurait dans *l'une* l'oxide de plomb en quantité sensible, et point d'alun; dans *l'autre*, point de plomb, et la dissolution d'alun comme délayant essentiel.

Si l'on se rappelle maintenant que M. Bachelier annonce dans sa lettre que le papier préparé par son père pour recevoir successivement plusieurs écritures, était couvert avec *la composition non délayée du badigeon*, et toujours sans faire mention du plomb, la présence de ce métal, que l'on démontre instantanément en touchant avec un hydro-sulfure, soit le papier badigeonné, soit la raclure des colonnes du Louvre, établit à cet égard entre l'une et l'autre préparation une conformité qui, en même tems qu'elle a assuré notre jugement sur un des points les

plus essentiels, nous a fait espérer de nouvelles lumières d'un examen plus attentif de cet enduit du papier, qui à la différence de celui qu'on enlève sur la pierre, en est séparé plus pur, ou du moins sans mélange d'autant de matières étrangères.

Une feuille de ce papier, de 26 centimètres sur 19, c'est-à-dire de 494 centimètres carrés, pesant 11.49 grammes, ayant été tenue pendant quatre heures dans l'eau chaude, puis complètement séchée à l'air, on en a détaché par froissement répété 6.46 grammes de lamelles d'un blanc-jaunâtre. Le papier, qui n'avait pas moins de 0.18 millimètres d'épaisseur avant cette opération, était réduit à 0.10 : sa surface paraissait intacte et parfaitement découverte ; cependant il était encore sensiblement noirci par l'hydrogène sulfuré, ce qui peut faire juger à quel point cet enduit prend corps avec le papier.

La matière ainsi détachée du papier, calcinée en vaisseau ouvert, a perdu 0.18234 de son poids.

Elle s'est dissoute avec effervescence dans l'acide muriatique.

Le prussiate de potasse a donné à cette dissolution une faible couleur verte qui a passé lentement au bleu.

L'hydrosulfure de potasse a rendu la liqueur noire, et il s'en est séparé à la longue une matière blanche.

100 parties de cet enduit, précipitées de leur dissolution par l'oxalate d'ammoniaque, ont indiqué la présence de 49.738 de chaux.

L'addition du muriate de baryte dans cette dissolution, l'a rendue sur-le-champ laiteuse. Le précipité, séché au rouge dans le creuset de platine, pesait 52.29, et annonçait par conséquent 10.43 d'acide sulfurique porté originairement en état de combinaison avec une portion de la chaux.

La même matière, traitée avec l'acide muriatique dans une cornue, y a laissé des taches d'un jaune-brunâtre, de consistance huileuse, qui ne se sont point mêlées à l'eau, même à l'aide de la chaleur. Cette eau distillée à siccité exhalait une très-forte odeur empyreumatique, et l'addition du carbonate de potasse en a dégagé une faible odeur ammoniacale.

Si l'on fait abstraction de l'acide carbonique que la chaux a pu recevoir avec le tems, et qui, dans l'enduit du papier, ne va pas tout-à-fait à moitié de celui que donne la chaux complètement carbonatée, on peut conclure de ces résultats à très-peu près la

composition suivante de la pâte employée par feu Bachelier, soit pour couvrir le papier, soit pour badigeonner la pierre, après avoir été délayée dans une plus grande quantité d'eau.

Substances sèches.	}	Chaux vive.	56.66.
		Plâtre cuit.	23.34.
		Céruse ou carbonate	
		de plomb	<u>20.00.</u>
			100.00.

Nous ne parlons que de chaux vive, quoique la lettre de M. Bachelier fils indique spécialement la chaux d'écaillés d'huître, parce que cette préférence, qui augmenterait infailliblement la dépense, n'aurait d'autre fondement que les vertus que lui attribuaient les anciennes pharmacopées, la calcination devant être portée au point de détruire la matière organique. Le peu de muriate qui pourrait y rester serait sûrement plus nuisible qu'utile dans cette composition ; c'est ce que l'on n'a pas à craindre des faibles quantités de terres étrangères ou d'oxide de fer que peuvent tenir accidentellement la chaux faite avec la pierre calcaire et le plâtre cuit.

On remarquera sans doute que les pro-

portions que je viens d'indiquer ne coïncident pas entièrement avec celles que donnent les résultats de l'analyse de M. Vauquelin, et d'où il faudrait conclure la dose de chaux à 71 pour 100 ; mais, pour rendre raison de cette différence, il suffit de rappeler que c'est sur la raclure des colonnes qu'il a opéré, et l'on conçoit qu'il est impossible que le badigeon en ait été séparé pur, sans mélange de la pierre sur laquelle il était fixé. Peut-être même est-ce en partie à cette matière étrangère qu'appartenaient le fer et la silice qu'il en a retirés ; au lieu que dans l'enduit du papier il n'a pu se trouver que ce qui y a été réellement porté, soit par le plâtre, soit par la chaux. Les essais dont je parlerai bientôt pour l'imitation de ce badigeon viendront à l'appui de cette conjecture.

Quant à la substance employée par Bachelier pour réduire en pâte ces ingrédients, l'analyse y découvre bien le caractère organique, mais elle ne donne pas les moyens d'en déterminer l'espèce. Heureusement la manière dont M. son fils s'est expliqué sur ce point, était trop précise pour qu'il fût permis de penser qu'il n'en eût pas conservé fidèlement le souvenir : elle a fixé nos idées sur la *partie caseuse du lait* ; et nous avons d'autant moins hésité

à la considérer comme le vrai mordant propre à fixer cette composition, que des expériences de M. d'Arcet, publiées il y a neuf ans, en avaient déjà fourni les preuves (1).

Nous croyons donc pouvoir dire que la composition du badigeon conservateur, de feu Bachelier, est présentement assez connue pour que l'on puisse se flatter de l'employer avec le même succès; car il ne manque réellement que la détermination de la dose de la substance qui sert de mordant, c'est-à-dire de ce qui ne peut être déterminé que par le tâtonnement, et même qui doit varier, soit à raison de la consistance plus ou moins molle du fromage que l'on emploie, soit de l'épaisseur que l'on se propose de donner à la couche.

Il y aura sans doute un apprentissage à faire avant d'acquérir la pratique de cette manipulation; mais ce serait une erreur de

(1) *Décade philosophique*, an 10, n^o. 5. M. d'Arcet paraît regretter de n'avoir pu se procurer une brochure intitulée : *L'Art de peindre au fromage ou en ramekin*; mais on voit par ce qu'en dit Pernety dans son *Dictionnaire de peinture*, que ce pamphlet était absolument étranger au procédé du badigeon, et avait uniquement pour objet la peinture au savon de cire.

penser qu'il fallût encore une épreuve d'un demi-siècle pour donner à ce procédé une pleine confiance. Le tems, qui est le vrai juge de la durée, a prononcé sur la solidité de ce badigeon ; les témoignages en sont encore existans et irrécusables. Il ne serait pas difficile cependant de l'apprécier d'avance, en indiquant les causes de la détérioration progressive des plus beaux édifices de cette capitale, en recherchant avec soin quels sont les moyens les plus propres à les garantir de cette rapide destruction, et déterminant rigoureusement toutes les conditions à remplir pour atteindre ce but. On ne regardera pas sans doute comme étrangère à l'objet de la commission la solution du problème ainsi réduit à ses véritables termes.

La pierre calcaire dure, à grains fins, susceptible d'un poli plus ou moins parfait, n'est point sujette à cette altération ; il faut donc en chercher la cause dans la nature de la pierre dont les murs de face sont construits, qui est un assemblage peu compacte, d'une texture lâche et inégale, rempli de cavités, et dans lequel l'analyse démontre jusqu'à 10 et 12 pour 100 de silice, et souvent 3 et 4 d'oxide de fer. Pour juger à quel point les carrières des environs de Paris présentent

à cet égard de différence, il suffit de jeter les yeux sur les tables de M. Rondelet, où l'on voit, par exemple, que ce qu'on appelle le *grignard* de Passy, a une pesanteur spécifique de 2.462, et supporte une charge de près de 6750 kilogrammes, tandis que la *lambourde* de Saint-Germain n'a que 1.560 de pesanteur spécifique, et s'écrase sous un poids de 921 kilogrammes (1).

Il n'est pas étonnant que la petite araignée de l'espèce appelée *sénocle* (*Aranea senoculata*, LINN.), araignée des caves, de Geoffroy (2), trouve à la surface de cette pierre un gîte commode pour s'abriter, déposer ses

(1) *Traité de l'art de bâtir*, tom. 1^{er}., pag. 208, n^o. 20, et pag. 211, n^o. 167. Aussi leurs prix sont-ils dans le rapport de 26 à 10.

(2) Elle est gravée et exactement décrite dans les *Mémoires sur les insectes*, de De Geer, tom. VII, pag. 258 et pl. XV, fig. 5. M. Latreille, que j'ai consulté à ce sujet, m'a dit avoir reconnu les mêmes habitudes dans l'espèce nommée par Lister *Aranea atrox*, également décrite par De Geer, pag. 255, pl. XIV, fig. 24, et dont la fécondité est telle que ce naturaliste a vu plus de cent œufs dans l'ovaire d'une femelle de cette espèce. Dans le grand nombre de ces araignées que j'ai examinées, il ne s'en est point trouvé qui eût 4 millimètres de l'extrémité de la tête à celle du ventre.

œufs et tendre le filets dans lesquels elle attend sa proie. Sa toile s'étend circulairement autour de la cavité qui lui sert de retraite, et forme des taches rondes de 3 à 4 centimètres de rayon. Il n'y a pas trente ans que l'hôtel des Monnaies a été construit, et j'ai compté jusqu'à 68 de ces taches d'un gris-noir sur une des colonnes du vestibule au-devant de l'entrée du monnayage. On en aperçoit de semblables, non-seulement sur la pierre, mais aussi sur les revêtemens extérieurs de plâtre, sur les murs couverts de badigeon commun. C'est particulièrement dans les joints, les refends, les angles rentrans, que cet insecte commence à s'établir. J'en ai vu plusieurs sur des murs dont le badigeon avait été recouvert depuis moins de sept ans.

Telle est infailliblement la première cause de l'altération des façades de ces édifices. Indépendamment de ce que les taches se multipliant finissent par former une couche continue, la matière dont elles sont composées sert à fixer à-la-fois les débris de ces insectes, les restes de ceux qu'ils dévorent, et les poussières qui s'élèvent par les vents; de sorte que les *lichens* ne tardent pas à y prendre racine.

Si l'on demande maintenant quel peut être le moyen préservatif de ces dégradations, la réponse est facile. *Une composition qui résiste à l'eau, assez adhérente à la pierre pour ne pas s'écailler, assez consistante pour en boucher exactement les pores, assez liquide pour s'étendre en forme de lavis et glacer pour ainsi dire également toutes les parties saillantes et rentrantes, sans faire épaisseur dans les angles et sans amortir les ressauts, qui donne enfin à cet aggrégat de grains grossiers la surface lisse des pierres polissables dans lesquelles il paraît que les insectes que nous avons décrits ne peuvent se nicher : voilà ce que nous pensons que l'on peut se promettre du badigeon de M. Bachelier.*

Je crois devoir faire observer en passant que, dans l'état actuel de nos connaissances en chimie ; il ne serait pas impossible d'indiquer d'autres moyens propres à remplir toutes ces conditions. On sait, par exemple, que le *phosphate de chaux* est une des combinaisons les plus fixes ; il suffirait donc de passer sur la pierre un lavis, soit avec l'*acide phosphorique* plus ou moins délayé, soit avec les *phosphates* de chaux, de plomb, de magnésie, etc., tenus en dissolution dans

l'excès de leur acide, pour lui donner une sorte de couverture qui la rendrait aussi inaltérable que la pierre de Logozan dans l'Estremadure. Il est également connu que le sulfate de baryte résiste à tous les agens par la voie humide, et l'on parviendrait infailliblement à revêtir la pierre de ce sel terreux, en l'impregnant d'abord d'une dissolution de sulfate de fer, de zinc, de magnésie, d'alumine, etc., et y passant immédiatement de l'eau de baryte (1). L'insolubilité des oxalates et tartrates de chaux, et l'adhérence qu'ils contractent en se déposant même sur des corps polis, indiquent encore des procédés de lavis non moins solides et remplissant le même objet, en ce que les acides ajoutés à ces sels, pour les rendre momentanément solubles, achevant de prendre leurs bases dans la substance même de la pierre, ne pourraient manquer d'en lier tous les grains, d'en remplir les intervalles, d'en

(1) Un accident a fourni à M. d'Arcot une preuve frappante de la promptitude avec laquelle ces échanges de bases par affinité supérieure peuvent remplir les pores de la pierre la moins compacte. Une capsule contenant de l'eau de strontiane fut renversée dans une fontaine de pierre filtrante; elle n'a plus laissé passer depuis une seule goutte d'eau.

fermer absolument les pores. Plusieurs essais entrepris dans la vue d'apprécier cette étiologie, ont confirmé l'espérance d'en faire une heureuse application, en donnant pour résultats, sur la pierre la moins compacte, des surfaces où l'œil ne pouvait apercevoir aucune trace d'enduit, et que l'on pouvait frotter avec une pièce de drap noir mouillée, jusqu'à l'user, sans qu'elle en rapportât la moindre tache.

Nous ne dissimulerons pas néanmoins que ces préparations seraient tout autrement dispendieuses que le *badigeon-Bachelier*, et qu'il faudrait tout au plus en réserver l'usage pour la conservation de quelques parties de reliefs d'une extrême délicatesse. Revenons donc à cette composition, qui a déjà en sa faveur l'épreuve du tems, et que nous pouvons dire économique par la comparaison du peu de dépenses qu'elle exige et de l'énormité de celles qu'elle doit épargner. Pour qu'il ne reste aucun doute à cet égard, nous placerons ici le précis de quelques expériences synthétiques qui, en ajoutant aux preuves analytiques de la découverte du vrai procédé, pourront servir à guider, sur-tout dans les commencemens, les ouvriers chargés de son exécution.

Essais de composition du Badigeon conservateur.

On a fait tailler plusieurs dalles et parallélépipèdes de pierre des carrières des environs de Paris, de qualité différente pour la dureté et la pesanteur spécifique; on a appliqué sur chacune de leurs faces, des badigeons composés des divers ingrédients ci-devant indiqués, et dans des proportions différentes, et ces expériences ont donné lieu aux observations suivantes :

1°. Toutes les compositions, dans lesquelles on a fait entrer comme délayant de l'eau plus ou moins chargée d'alun, tachaient les doigts et s'en allaient à l'eau.

2°. Le fromage qui prend le plus de consistance avec les matières sèches, est celui qui est presque entièrement séparé des parties butireuse et séreuse. M. d'Arcet, dans le mémoire déjà cité, avait remarqué qu'elles étaient plus nuisibles qu'utiles; que la peinture au lait ne résistait pas à l'eau, et que ce qu'on appelle vulgairement *fromage à la pie*, parvenu à l'état de siccité, pouvait encore être employé, quoique avec moins d'avantage que le fromage frais bien égoutté.

3°. Le simple mélange de ce fromage avec la chaux ne donne qu'une pâte qui adhère faiblement, même à la pierre à gros grains, qui ne s'attache pas au papier.

4°. Le plâtre cuit qui, à petite dose, facilite l'union de la chaux et du fromage, rend la pâte dure et caillebotée, lorsqu'il est porté en plus grande proportion.

5°. Il avait paru que l'on pouvait admettre dans cette préparation ce que l'on nomme *blanc d'Espagne*, et dont on fait usage dans la peinture d'impression; mais il a été reconnu que si cette substance terreuse qui, dans un procédé décrit par M. d'Arcet, est portée à vingt fois le poids de la chaux, peut être employée avec succès dans l'intérieur, et avec avantage pour l'économie, elle ferait couche épaisse et n'aurait pas une aussi forte adhérence à la pierre.

6°. L'addition de très-peu d'ocre ou d'oxide de fer rouge à cette préparation, lui donne à volonté la nuance que l'on desire, sans changer ses propriétés.

Quant à la dose du fromage, nous avons déjà annoncé qu'elle dépendait le plus souvent de l'état dans lequel on le prenait, et qu'elle ne pouvait se déterminer rigoureusement que par la condition de faire pâte molle.

Un quart du poids des matières solides paraît être la mesure suffisante d'un fromage fraîchement égoutté.

C'est à la suite de ces observations que de nouveaux essais, dirigés plus sûrement, ont donné les résultats que nous mettons sous les yeux de l'Institut, et qui ne permettent plus de douter de la possibilité d'atteindre le but proposé. Quelques uns ont été exposés à la pluie depuis plus de trois mois; et tous, jusqu'au papier couvert de la même composition, ont supporté les lavages et le frottement sans altération; quelques taches faites à dessein ont été facilement effacées avec une éponge mouillée, et la place rendue à sa première couleur.

On y a employé la chaux blanche de pierre de Melun, le plâtre cuit à l'ordinaire, le carbonate de plomb (céruse du commerce sans mélange terreux), et le caillé connu sous le nom de fromage à la pie, c'est-à-dire non crémeux, quelquefois déjà durci par vétusté (2). Les proportions qui ont donné

(1) M. d'Arcet croit qu'en incorporant la chaux avec le fromage, on pourrait en faire préparer des trochisques dans les pays où cette matière est à bas prix. (*Décade Philosophique*, an 10, n°. 5). Il sup-

les meilleurs résultats ont été constamment celles qui étaient le plus en accord avec la composition précédemment conclue de nos analyses.

Les procédés de manipulation sont simples et rentrent dans la classe des opérations les plus familières.

Le poids de la chaux vive que l'on veut mettre sur-le-champ en œuvre étant déterminé, on l'éteint dans la plus petite quantité d'eau possible, suffisante néanmoins pour la faire passer par un tamis peu serré, afin de séparer les parties qui se seraient refusées à l'extinction.

Cette chaux est broyée avec le fromage en consistance de pâte molle, égale et bien liée.

On y ajoute le plâtre cuit et la céruse, et par un broyement plus exact sur le marbre, avec un peu d'eau, on réduit le tout en une bouillie plutôt épaisse que liquide.

On délaie enfin avec de l'eau commune, au moment de la pose, qui se fait à l'ordinaire, à la brosse ou au pinceau du vernisseur.

pose nécessairement que ces trochisque seraient mis à l'abri du contact de l'air, pour empêcher la chaux de repasser à l'état de carbonate.

Nous terminerons ce rapport par une réflexion qui obtiendra sûrement l'assentiment général : c'est que la pratique ne peut manquer de porter bientôt dans ces procédés une régularité d'exécution , et un degré de perfection que nous n'avons pu chercher ni même prévoir dans d'aussi faibles essais.

Conclusion. L'état dans lequel se sont maintenus pendant cinquante-trois ans les essais faits par feu Bachelier sur trois colonnes de la cour du Louvre , ne laisse aucun doute que le badigeon dont elles étaient couvertes a la propriété de résister à l'intempérie des saisons ; qu'il porte une teinte uniforme , sans faire épaisseur capable d'altérer le fini des sculptures et des profils ; qu'il empêche la petite araignée de se loger dans les parties creuses de la pierre , et de favoriser par son travail l'accumulation des ordures et la germination des *lichens* qui , avec le tems , donnent aux façades entières un aspect noir-terreux.

L'emploi de ce badigeon sera sur-tout précieux pour défendre les murs construits de pierres de faible pesanteur spécifique , telles que celles qui se débitent à la scie dentée : il produit son effet même sur la pierre filtrante.

Il est susceptible de recevoir une légère teinte qui le rapproche de la couleur naturelle de la pierre polissable.

Son usage paraît devoir dispenser de l'opération dispendieuse du *grattage*, qui laisse les édifices exposés au retour des mêmes inconvéniens, et qui ne peut être renouvelée sans altérer les proportions des ornemens.

La composition de ce badigeon, dont la vraie recette n'était pas même conservée dans la famille de l'inventeur, peut être regardée comme suffisamment connue, soit par les résultats d'analyses de la matière enlevée sur les colonnes du Louvre, et de l'enduit du papier préparé par feu Bachelier, et trouvé de même nature, soit par des essais de recomposition donnant absolument les mêmes propriétés.

Il n'entre enfin dans sa préparation aucune substance dont le prix soit assez élevé pour balancer les avantages qui doivent en résulter.

La Commission vous propose en conséquence d'arrêter que ce rapport sera adressé à S. Exc. le Ministre de l'Intérieur, avec invitation de mettre à sa disposition tel édifice ou partie de mur de face qu'il jugera convenable, nouvellement construit de pierre

sujette à l'altération dont il s'agit, ou de mur ancien rendu à sa couleur primitive par l'opération du *grattage*, à l'effet d'y appliquer le *badigeon conservateur*, et de déterminer ainsi, par une expérience en grand, les conditions de sa préparation, les procédés pour la mettre en œuvre, et le prix auquel il reviendra.

Addition. M. Deyèux a fait insérer dans le tome XLV des Annales de chimie, l'extrait d'une lettre dans laquelle le docteur Carbonnell lui avait annoncé qu'en employant le *serum* du sang de bœuf, on obtenait une peinture de couleur de pierre, qui résistait aux intempéries de l'air, et qui avait parfaitement réussi en Espagne.

Quoiqu'il ait moins en vue de prévenir la dégradation des façades en pierre de taille, que de donner aux bois et aux murs enduits la couleur de pierre; j'ai pensé qu'il pourrait être utile d'examiner si ce procédé pourrait y être appliqué avec avantage. Voici les résultats des expériences que j'ai faites dans cette vue.

Le *serum* du sang de bœuf, décanté immédiatement après la formation du caillot, c'est-à-dire, trois ou quatre heures après que le sang a été recueilli, appliqué seul sur la

Pierre tendre, lui donne un ton jaunâtre. Il résiste à l'eau, lorsqu'il est bien sec.

Il n'adhère pas à la pierre dure.

Le *serum* broyé avec la craie, tache les doigts, et s'en va à l'eau.

Il en est de même du *serum* broyé avec le blanc de Meudon.

Si l'on passe sur la pierre tendre une couche de ce *serum*, et, avant qu'il soit sec, un lait de chaux un peu épais, il reste une couleur blanche qui couvre faiblement, mais qui résiste à l'eau.

Le *serum* broyé avec la chaux vive, fondue et passée au tamis, suivant le procédé décrit par l'auteur, forme une pâte qui, étendue du même mordant et posée sur-le-champ, couvre la pierre assez également; et lui donne une couleur plus ou moins jaunâtre, suivant qu'il reste plus ou moins de parties colorantes dans le *serum*. Il faut souvent deux couches, dit l'auteur, et même quelquefois une troisième.

Cette peinture n'est attaquée ni par le frottement ni par le lavage à l'eau.

Appliquée sur le carton, elle ne s'en va pas à l'eau; mais elle est bien moins adhérente que la composition-Bachelier.

M. Carbonell prévient qu'on ne réussit pas à colorer cette composition par les oxides métalliques, même par ceux de plomb et de cuivre; ce qu'on obtient avec les terres jaunes, rouges, vertes, etc. J'ai essayé de substituer le *serum* au fromage dans la composition-Bachelier, et j'ai reconnu que l'adhérence était à-peu-près aussi forte, mais que le lavage à l'eau y laissait des traces jaunâtres produites par un commencement de désoxidation du plomb.

La fixité de cette peinture dépend de l'état dans lequel on prend le *serum*. Cette matière se corrompt si rapidement qu'il faut l'employer dans le jour, au plus tard dans les vingt quatre heures, et n'en préparer que ce qui peut être posé de suite. Dès que l'odeur putride se manifeste, on n'obtient qu'une peinture qui se lève en écailles ou qui tombe en poussière.

On voit ainsi que dans les conditions prescrites, le *serum*, quoiqu'il donne un mordant plus difficile à employer et moins solide que le fromage (sans doute à raison de la quantité de gélatine qu'il contient), peut, en s'unissant à la chaux vive, former une pâte qui résiste à l'eau. Cette composition est depuis longtems en usage à la Chine.

comme l'a remarqué M. Dufour (1), puisque dans un ouvrage italien sur les Vernis, imprimé en 1716, on rapporte, d'après le père Bryel, témoin oculaire, qu'avant de vernir le bois, les Chinois y donnent quelquefois une première couche de sang de cochon mêlé avec la chaux vive, qu'ils polissent à la ponce lorsqu'elle est sèche.

Il peut donc se trouver quelques circonstances dans lesquelles cette composition pourrait remplacer, avec un peu moins de dépense, le badigeon-Bachelier, comme pour couvrir des revêtemens extérieurs de plâtre, où il y a moins d'inconvéniens de porter une couche épaisse; pour prévenir l'action des pluies sur la brique tendre, et pour lui donner le ton de couleur de la pierre.

C'est dans ces vues que l'on peut en recommander l'essai.

Ce rapport approuvé par les deux Classes des sciences physiques et mathématiques et des beaux arts de l'Institut, a été envoyé à S. Exc. le Ministre de l'Intérieur, avec invitation de mettre à sa disposition une façade ou un mur, pour répéter les expériences du badigeon-conservateur.

(1) Annales de chimie, tom. XLVII, pag. 127.

NOTICE

*Sur la préparation du régule martial
et du lilium de paracelse, du codex
de Paris ;*

PAR M. HENRY, chef de la Pharmacie centrale
des hôpitaux civils de Paris.

Desirant connaître si l'on devait regarder le lilium de paracelse comme une solution de potasse dans l'alcool rectifié, et si on pouvait le remplacer par la teinture de sel de tartre du codex, nous avons fait à la pharmacie centrale quelques essais que je vais communiquer à la Société, en observant que je n'ai pu dans ce moment, donner à ce travail toute l'étendue nécessaire.

Le lilium de paracelse se prépare avec les régules de fer, de cuivre et d'étain, le nitre purifié, le tartre pulvérisé et l'esprit de vin rectifié (1).

(1) Voy. le Codex de Paris, pag. 248, édition de 1758.

On trouve dans le codex la préparation des trois régules; ceux de cuivre et d'étain ne présentent rien de difficile, c'est un simple alliage du métal avec le régule d'antimoine; mais la préparation du régule martial, telle qu'elle est décrite dans le codex (1), est longue, dispendieuse et fautive; on ne sait si l'intention de ceux qui l'ont prescrite a été d'obtenir un alliage d'antimoine et de fer, car elle ne donne qu'une petite quantité d'un régule dans lequel la présence du fer est à peine sensible.

Lorsqu'on projette le sulfure d'antimoine sur le fer doux, chauffé au rouge, ce dernier se fond en partie, s'empare du soufre de l'antimoine et met une certaine quantité de ce métal à nud.

Cette composition devient plus complète lorsqu'on ajoute le nitre qui, en brûlant une partie du soufre et du fer, élève fortement la température de la masse, détermine l'entière fusion du fer et le dispose à agir avec plus d'énergie sur le sulfure d'antimoine non décomposé. Le sulfure de fer formé passe dans les scories.

Le culot métallique que nous avons obtenu de cette première calcination pesait 10 onces

(1) Pag. 274.

2 gros 27 grains ; il avait l'apparence de l'antimoine pur, mais traité par l'acide muriatique, il dégagait de l'hydrogène sulfuré et donnait une dissolution qui, étendue d'eau pour en précipiter en partie l'antimoine, présentait des signes non équivoques de la présence du fer.

La seconde calcination que l'on fait éprouver à ce régule, après y avoir ajouté de nouveau nitre et de nouveau sulfure, n'a d'autre effet que de le priver de la plus grande partie du fer qu'il contient et de brûler une grande partie de l'antimoine ; car le second culot ne pesait plus que 7 onces, 6 gros, les scories étaient encore noires. Le culot obtenu après la troisième fusion ne pesait que 3 onces 6 gros 24 grains, les scories étaient jaunes.

Enfin, après la troisième fusion, le régule s'est trouvé réduit à 1 once 45 grains ; il avait absolument la cristallisation de l'antimoine pur, les scories étaient blanches et ressemblaient au *diaphorétique* minéral non lavé.

Le régule traité par l'acide muriatique donne une dissolution qui, étendue d'eau, laisse précipiter une grande partie de l'antimoine.

Si, dans la liqueur filtrée on ajoute de la teinture de noix de galle, on obtient un précipité blanc sale.

La liqueur ne précipite pas par le prussiate de potasse et donne par l'hydrogène sulfuré et l'hydrosulfure de potasse un précipité fauve, brunâtre, ce qui indique que dans ce régule martial l'antimoine n'est pas parfaitement pur.

Cette opération se réduit donc à fournir un peu d'antimoine impur que l'on emploie dans la confection de *lilium de paracelse*, sous le nom de *régule martial*, et que l'on peut remplacer par de l'antimoine pur lorsqu'on voudra obtenir un *lilium* identique avec celui que l'on préparait autrefois, plutôt que par un alliage d'antimoine et de fer que l'on pourrait préparer directement puisque le fer n'entraîne pas en quantité appréciable dans l'ancienne préparation.

Lilium de paracelse.

Pour obtenir cette liqueur, dont il est inutile de donner ici l'historique, nous avons opéré, comme le recommande le codex, si ce n'est qu'au lieu d'employer une quantité d'alcool indéterminée, nous en avons em-

ployé une qui répond à 4 livres pour la dose qui y est prescrite. L'alcool avait 36 degrés à l'aréomètre de Cartier.

On sait ce qui se passe dans cette opération : le nitre brûle le tartre et il en résulte du sous-carbonate de potasse ; en même tems les métaux s'oxident aux dépens soit de l'air , soit de l'excès du nitrate, et les oxides formés se combinent à l'alkali libre ; mais cette oxidation n'est pas complète et une partie du cuivre et de l'antimoine restent à l'état métallique.

Lorsqu'on traite le produit de cette calcination par l'alcool , ce menstree dissout la potasse, et par son intermède, un ou plusieurs des oxides métalliques : c'est au moins ce dont nous nous sommes assurés, sans cependant avoir pu déterminer quels étaient ces oxides.

Deux onces de liliun ainsi préparés ont été évaporés à siccité , elles ont laissé 56 grains d'un résidu salin cristallisé, sali par une matière colorante rouge. Nous avons dissout ce résidu dans l'eau et nous avons saturé la liqueur par l'acide muriatique qui a produit une vive effervescence et l'a troublée. La liqueur filtrée était en partie décolorée ; nous l'avons évaporée à siccité, et

nous avons chauffé ensuite modérément le résidu, pour détruire la matière colorante. Nous avons de nouveau traité par l'eau à laquelle nous avons ajouté une ou deux gouttes d'acide muriatique pour faciliter la dissolution de la substance métallique; nous avons filtré et nous avons obtenu une liqueur incolore qui, traitée par les réactifs, a présenté les résultats suivans :

Hydrogène sulfuré.

Couleur faible; au bout de 24 heures précipité fauve.

Hydrosulfure de potasse.

Couleur verte, de suite un précipité vert très-foncé qui, en 24 heures, devient noir, et la liqueur se décolore.

Noix de galles; précipité blanc sale.

Prussiate de potasse, *rien*.

Potasse, précipité blanc légèrement jaunâtre.

Ammoniaque, *rien*.

Muriate d'or, *rien*.

Sulfate de soude, *rien*.

Il n'est pas douteux d'après cela que le liliium de paracelse ne contienne une substance métallique; mais le petit nombre d'essais que le tems nous a permis de faire n'est pas suffisant

pour déterminer au juste laquelle. On voit bien qu'il n'y a ni cuivre ni fer, et on est tenté par conséquent d'y admettre l'étain (1) et l'antimoine seuls ou ensemble; mais alors il est difficile d'expliquer l'action de l'hydrogène sulfuré et de l'hydrosulfure de potasse sur la liqueur dont il est ci-dessus parlé, cette préparation mériterait d'être l'objet d'un examen plus suivi: je m'en occuperai si mes travaux me le permettent.

(1) Quoique le muriate d'or n'agisse pas sur la liqueur soumise à l'essai, il n'en faut pas conclure que cette liqueur ne contienne pas d'étain qui, s'il y existe, doit y être au *maximum* d'oxidation.

A N A L Y S E

*D'un bitume particulier, trouvé dans
les environs de Halle, en Saxe.*

PAR M. BUCHOLZ (1),

Extrait par M. VOGEL.

En 1804, M. Charles Hatchett, de Londres, publia des observations sur le changement de quelques matériaux immédiats des végétaux en bitume. Ces observations étaient accompagnées d'essais analytiques d'une substance trouvée dans le bois bitumineux. L'auteur rapporte d'avoir rencontré parmi le charbon ou le bois bitumineux de Borcy, en Devon, un bitume tout-à-fait particulier. Cette substance était composée d'après M. Hatchett de 55 de résine végétale et de 44 d'asphalte. Il lui donna le nom de *retinaasphalte* de deux mots grecs *ρητινη* et *ασφαλτον*.

(1) Voy. Jour. de chim. de Schweigger, tom. I^{er}., pag. 290.

Aussi dans le *Traité de minéralogie de Reuss*, page 308, trouve-t-on la substance classée parmi les corps combustibles.

Il y a peu de tems qu'on avait trouvé à Halle et dans ses environs, une substance inflammable qui a été appelée par plusieurs minéralogistes *retinaasphalte*, en raison de l'analogie avec le principe découvert par M. Hatchett; d'autres l'avaient pris pour du succin.

M. Bucholz, ayant reçu une quantité suffisante de cette substance, a cru devoir la soumettre à l'analyse.

Site et caractères extérieurs du bitume de Halle.

Le bitume se trouve dans une couche de houille brune, aux environs de Halle et même dans le fossé de la ville, par nids, en petits fragmens séparés, en boules enveloppées de gypse gris cristallisé et de la grosseur d'une petite pomme. L'existence de ce bitume dans la pyrite globuleuse compacte, trouvée par M. Comin, capitaine d'artillerie, est très remarquable.

1°. La couleur est tantôt d'un jaune pâle, brunâtre, rarement d'un blanc-jaunâtre. Sa

surface est couverte de poussière; dans sa cassure il est d'un éclat presque vitré, et dans les morceaux d'un jaune d'ocre, on ne remarque pas d'éclat.

2°. Ses fragmens sont indéterminés, anguleux et parfaitement opaques.

3°. Il est très-fragile; c'est pour cela qu'on le rencontre en petits morceaux de la grosseur d'un pois.

4°. Entre les doigts, il ne se ramollit pas sensiblement; il fond même difficilement à la chaleur en comparaison avec d'autres résines; il est en même tems détruit en se noircissant et après le refroidissement sa cassure a de l'éclat. Pendant la fusion, il fume fortement et répand une odeur agréable, légèrement asphaltique qui a quelque analogie avec celle de la résine animée et de stirax.

5°. Sa saveur est faiblement résineuse.

6°. Sa pesanteur spécifique ne paraît pas différer sensiblement de celle du retinaasphalte donnée par M. Hatchett.

Analyse.

A. 100 grains de beaux morceaux bruns-jaunâtres ont été agités dans un flacon pendant six heures, avec quatre onces d'alcool

absolu froid. Dès le contact, la résine était vivement attaquée et dissoute par l'alcool. La liqueur brunâtre fut décantée des flocons qui s'étaient déposés, et on fit agiter le résidu avec 2 onces d'alcool. Les flocons bien lavés par l'alcool, pesèrent 9 grains; ils ont été mis de côté.

Les liqueurs alcooliques réunies ont été évaporées dans une capsule jusqu'à consistance pulvérulente. Le résidu présentait précisément les 9^r parties dissoutes. Ceci fait voir une grande différence avec le bitume de Borcy, duquel M. Hatchett a tiré 55 parties solubles dans l'alcool. Il est cependant probable que le chimiste anglais, au lieu d'alcool absolu, a employé de l'alcool ordinaire: le bitume de Halle se dissout aussi bien moins dans l'alcool faible.

Les 9 grains de résidu du bitume insoluble dans l'alcool se sont comportés de la manière suivante:

- 1°. Il était insoluble dans l'eau.
- 2°. L'éther de 0,710 en dissout à peine quelques atômes; le peu de matière qui se dissout à chaud, se précipite par le refroidissement.
- 3°. Il se dissout, quoique difficilement, dans l'huile bouillante.

4°. Il est fusible à une forte chaleur , répand une odeur agréable comme la résine ordinaire, et commence à devenir noir par la décomposition.

5°. La lessive de potasse le dissout à l'aide de la chaleur.

La matière résineuse séparée de la dissolution alcoolique dont nous avons parlé plus haut, a les propriétés suivantes :

1°. Elle se dissout bien plus dans l'alcool chaud que dans l'alcool froid.

2°. L'éther la dissout et forme une teinture brunâtre, tandis que l'éther d'une pesanteur spécifique de 0,710, rectifié sur du muriate de chaux, n'y agit presque pas.

3°. L'huile de térébenthine et le pétrole rectifié n'ont presque aucune action sur la résine.

4°. Les huiles d'amandes et de pavôt en dissolvent une petite quantité à l'aide de la chaleur.

5°. La potasse caustique dissoute dans 2 parties d'eau ne dissout pas la résine, même à l'aide de l'ébullition ; mais lorsque la lessive est décantée, le résidu du principe résineux se dissout dans l'eau, d'où l'on peut séparer la résine par l'addition de l'acide muriatique

Le bitume de Halle distillé dans une petite

cornue à feu nu, a donné à peu de chose près les mêmes résultats que fournit la distillation d'une résine végétale.

Conclusion.

1°. Le bitume trouvé dans les environs de Halle est composé de deux résines, dont l'une, très-soluble dans l'alcool, s'approche de la résine végétale, et fait 91 du bitume employé, tandis que l'autre qui fait 9, a quelque analogie avec le succin.

2°. Il est très-probable que cette substance ne diffère pas essentiellement du rétinaasphalte de M. Hatchett, et il y a beaucoup de probabilité qu'elle doit son origine au règne végétale.

ANALYSE

Du cobalt sulfuré naturel.

PAR M. HISINGER.

Extrait par M. VOGEL (1).

La couleur de ce fossile est d'un gris-blanchâtre ou d'un gris d'acier clair.

Il est compacte et en botroïdes qui ont quelquefois des faces brillantes d'une cristallisation confuse.

La cassure est inégale, en grains d'un éclat métallique.

Avant d'être rougi, il n'est pas attiré par l'aimant.

Traité au chalumeau, on sent le soufre, sans apercevoir une odeur sensible d'arsenic; il devient d'un gris foncé et fond en un globe qui est d'un gris-noirâtre en dehors et d'un gris-blanchâtre en dedans, brillant et fragile. Après la calcination, il donne avec

(1) Voy. Jour. de chim. de Schweigger, tom. II, pag. 248.

le borax un verre d'un bleu foncé et un régule blanc qui est attiré par l'aimant après avoir été rougi.

Il est rare ; on le trouve à Nya Bastnaës ou dans les mines de Saint-Goeraus , près Riddarhyttan , dans le *Grunen Strahlkies* (pyrite rayonnée, Broch) (fer sulfuré radié, Haüy), et dans le cuivre pyriteux jaune-verdâtre.

Expériences.

a) Le fossile broyé a donné une poussière d'un gris de plomb. 100 parties de cette poudre ont été traitées par de l'acide nitrique étendu d'eau ; la dissolution s'opérait avec dégagement de gaz nitreux ; on aperçut des flocons de soufre qui disparurent par une continuation de chaleur. On y ajouta plus tard un peu d'acide muriatique. La dissolution était d'abord rosée et devint brune ensuite. Il resta une poudre blanche, insoluble, composée de quartz et de talc, et qui faisait 0,53 du fossile employé.

b) On a fait passer dans la dissolution un courant de gaz hydrogène sulfuré ; il s'en précipita du sulfure de cuivre qui, après avoir été bien lavé et desséché, pesa 24,5.

c) Ce précipité a été dissout dans l'acide nitrique bouillant. Il se déposa du soufre qui se sublima ensuite en totalité sans une trace d'arsenic. La potasse caustique a précipité de la dissolution de l'hydrate de cuivre qui, par la calcination, laissa 18 parties d'oxide de cuivre qui correspondent à 14,40 de cuivre métallique.

d) La dissolution de cobalt privée de cuivre a été précipitée par une lessive bouillante de potasse caustique. Le précipité donna par la calcination 59 d'oxide noir. Redissout dans l'acide muriatique, il se dégagait beaucoup de gaz oxi-muriatique. La dissolution évaporée a été portée, encore toute chaude, dans l'ammoniaque. On a décanté ensuite la liqueur d'un rouge foncé, et l'on trouva de l'oxide non dissout; ce dernier a été chauffé encore une fois avec une nouvelle quantité d'ammoniaque. Quoique bien lavé et rougi, traité au chalumeau, on aperçut qu'il contenait encore beaucoup de cobalt: c'est pour cela qu'on l'a fait redissoudre dans de l'acide muriatique, et on a précipité la dissolution neutralisée par du benzoate d'ammoniaque. Le benzoate de fer lavé et calciné laissa 5 d'oxide de fer qui représentent 3,5 de fer métallique.

e) Pour déterminer la quantité de soufre, on a traité encore par l'acide nitrique 50 parties de mine de cobalt, et on a versé ensuite dans la dissolution du nitrate de baryte. Le sulfate de baryte lavé et calciné pèse 35,5 qui représentent d'après Berzelius 19,25 d'acide sulfurique, ce qui fait 38,5 de soufre dans la mine de cobalt.

Le fossile examiné est donc composé de :

Cobalt.	45,20
Cuivre	14,40
Fer.	3,53
Soufre	38,50
Gangue	0,33
	<hr/>
	99,96

Ces expériences prouvent que le cobalt ainsi que le cuivre et le fer, sont combinés avec le soufre et non avec l'acide sulfurique; que les sulfures de cuivre et de fer n'y sont pas accidentels, mais qu'ils font partie constituaute du fossile. On a confirmé de plus l'absence totale de l'arsenic.

DOCTRINE GÉNÉRALE DES MALADIES CHRONIQUES,

Pour servir de fondement à la connaissance théorique et pratique de ces maladies; par C.-L. DUMAS, conseiller-ordinaire de l'Université impériale, recteur de l'Académie de Montpellier, etc., etc., 1 vol. in-8°. Paris 1812.

Extrait par M. DUPORTAL, docteur et conservateur à la Faculté de médecine de Montpellier, professeur de physique et de chimie de l'Université impériale, etc., etc.

Il paraît rarement dans les sciences, dans les arts, et même dans les lettres des ouvrages vraiment originaux; et, lorsque l'esprit humain en voit éclore un semblable, il doit s'en étonner et s'en féliciter: si, après cela, à ce premier titre de gloire se joint l'avantage de l'utilité générale, alors tout le monde doit s'empresse de louer de pareils efforts, et applaudir à un succès aussi complet.

Tel est l'ouvrage de la Doctrine générale des maladies chroniques, par M. Dumas, ouvrage dans lequel l'auteur, justement célèbre, a posé les vrais principes auxquels on peut lier toutes les connaissances théoriques et pratiques sur ces maladies. Un travail de ce genre a dû coûter plus d'attention et de peine que l'on n'en met aujourd'hui à la composition de la plupart des livres sur les sciences.

En suivant toujours une marche sévère et une logique serrée ; en déduisant ses inductions d'un nombre suffisant de faits empruntés, à-la-fois, et dans sa brillante pratique, et dans les auteurs les plus éclairés et les plus dignes de foi ; en appliquant à ces faits la meilleure manière de raisonner, M. Dumas a montré comment on peut associer heureusement à un grand génie médical la véritable érudition, celle qui consiste dans la science des faits et la bonne expérience clinique, celle qui sait apprécier à leur juste valeur les observations empruntées de la pratique.

On sait combien sont fréquentes, nombreuses et variées les maladies appelées chroniques ; on sait combien elles sont compliquées et opiniâtres : l'auteur a su embrasser toutes leurs modifications dans ce traité de pathologie et de thérapeutique générale, ouvrage qui manquait à la science, dont des esprits du premier ordre avaient bien senti l'importance, mais que personne n'avait encore pu, ni même osé entreprendre.

Dans un discours préliminaire, vrai chef-d'œuvre d'analyse, M. Dumas a traité la manière d'observer et d'étudier les maladies chroniques ; et il a donné un aperçu de ce qui avait été fait, en général, avant lui, sur cette classe de maladies.

Entrant ensuite en matière, il a cherché à bien déterminer son sujet, à préciser quelle sont les maladies chroniques, comment on doit les distinguer des maladies aiguës, et tracer les analogies, les rapports, les connexions, et les différences de ces deux classes de maladies.

M. Dumas a donné, après cela, un tableau historique parfaitement bien fait, des maladies chroniques et des principaux phénomènes qu'elles présentent dans leur cours.

De là, il a été naturellement conduit à faire connaître la marche, les périodes, la durée, les révolutions, les crises et les terminaisons diverses des maladies chroniques. Ce chapitre, l'un des plus importants, sans doute, et le plus étendu, est fortement conçu : on le trouvera riche de grands préceptes et de beaux exemples.

A ce chapitre se rattache naturellement l'histoire de la succession des maladies chroniques entre elles, et la succession des maladies chroniques aux maladies aiguës : l'auteur ne laisse rien à désirer sur ce sujet.

Voilà les questions importantes qui forment la base de la première partie de l'ouvrage de M. Dumas. Dans la seconde, il a traité de la formation des maladies chroniques, c'est-à-dire de leur siège, des affections essentielles qui en sont les vrais élémens ; et cette partie vraiment analytique, qui consiste à disséquer, à décomposer pour ainsi dire les maladies dans leurs principes constituans, et que l'on a beaucoup trop négligée jusqu'à présent, a conduit M. Dumas, d'abord à établir une bonne théorie générale de la formation des maladies chroniques, et, comme nous le verrons plus bas, à en fixer une thérapeutique solide, et qui doit être bien plus souvent suivie du succès.

La troisième partie fait connaître les circonstances générales qui concourent à produire et à modifier les maladies chroniques ; c'est-à-dire, les circonstances de la constitution individuelle qui établissent une

prédisposition à ces maladies, et les influences que ces maladies reçoivent de la constitution et du tempérament, des âges et des sexes, des passions et des affections morales, de l'air, des saisons, des climats, etc. Ici M. Dumas a plusieurs fois trouvé l'occasion de faire d'utiles applications de ses travaux importans en physiologie; et il a pu se copier lui-même en citant l'ouvrage qu'il a publié sur cette matière, et qui est sans aucun doute le plus beau traité de physiologie que possèdent les sciences médicales.

La quatrième et dernière partie a pour objet le traitement général des maladies chroniques, c'est-à-dire la connaissance des principales sources d'indications pour le traitement de ces maladies, et la désignation des moyens généraux, à l'aide desquels on peut le plus souvent les combattre. Cette partie est, en quelque sorte, la conclusion des autres, et cette conclusion est si heureusement déduite, si naturelle, qu'elle se présente tout de suite à l'esprit du lecteur. En général, le livre de M. Dumas a le grand avantage de faire penser son lecteur, et de lui suggérer des pensées qui fructifient toujours dans son esprit éclairé.

Dans un appendice sur quelques affections simples, considérées comme élémens des maladies chroniques, appendice qui termine ce grand et bel ouvrage, M. Dumas a trouvé le moyen de faire plusieurs applications des principes qu'il a antérieurement établis; en sorte que ce travail ne laisse rien à désirer pour l'instruction, puisqu'à côté des règles, on a la méthode de les appliquer, et que l'exemple se trouve toujours à côté du précepte.

Si la Faculté de médecine de Montpellier avait besoin de justifier l'insigne considération dont elle jouit ; s'il fallait qu'elle invoquât des preuves en faveur de son éclat actuel ; si elle devait établir l'excellence de la doctrine qu'elle enseigne, nous oserons le dire, elle montrerait avec orgueil le livre de M. Dumas sur les maladies chroniques, celui sur la physiologie etc., etc. ; et cette faculté, de tout tems célèbre dans le monde savant, prouverait qu'elle compte toujours dans son sein les héritiers du génie d'Hippocrate.

T A B L E

DES MATIÈRES

Contenues dans le tome LXXXIII.

Premier Cahier.

Suite des expériences sur les proportions déterminées , dans lesquelles se trouvent réunis les élémens de la nature inorganique ; par M. <i>Berzelius</i> .	Pag. 5
Suite des expériences sur les différentes parties du marronnier d'Inde ; par M. <i>Vauquelin</i> .	36
Faits et observations pour servir à l'histoire des combinaisons de l'oxide de plomb jaune avec les acides nitrique et nitreux ; par M. <i>Chevreul</i> .	67
Note sur la capacité des fluides élastiques pour le calorique ; par M. <i>Gay-Lussac</i> .	106
Programme d'un prix proposé par la Société de pharmacie de Paris , sur la fabrication des sirops de raisins.	109
Procédé pour fabriquer du sirop de maïs ; par M. de <i>Lapanouse</i> .	116

Deuxième Cahier.

Exposition générale des résultats des expériences sur les proportions déterminées de la nature inorganique ; par M. <i>Berzelius</i> .	117
Errata. Cet <i>errata</i> contient des corrections et des observations qui ont été envoyées par M. <i>Berzelius</i> .	128

Observations sur les hydro-sulfures ; par M. <i>Thenard</i> .	152
Questions sur la formation des bezoards intestinaux ; par M. <i>Vauquelin</i> .	138
Recherches analytiques sur la scille (<i>scilla mari- tima</i> , L.) ; par M. <i>Vogel</i> . Extrait par M. <i>Bouillon- Lagrange</i> .	147
Extrait d'un Mémoire sur l'oxidation de différens mé- taux, communiqué à l'Académie des Sciences de Stockholm ; par M. <i>Berzelius</i> .	159
Mémoire sur les changemens de couleur produits par la chaleur dans les corps colorés ; par M. <i>Gay-Lussac</i> .	171
Mémoire sur le sulfite de cuivre ; par M. <i>Chevreul</i> .	181
Mémoire sur la nature particulière de l'acide formique ; par M. <i>Gelhen</i> . Extrait par M. <i>Vogel</i> .	208
De l'existence de l'acide prussique dans les écorces d'arbres ; par M. <i>Bergemann</i> , de Berlin. Traduit par M. <i>Vogel</i> .	215
Questions proposées , ou remises au concours par la Société des sciences de Harlem, dans la séance du 23 mai 1812.	217
Prix décernés par l'École de pharmacie de Paris.	225
Annonces.	226

Troisième Cahier.

Analyse d'une nouvelle variété de Mine d'antimoine ; par M. <i>Vauquelin</i> .	229
Résumé des matières contenues dans le troisième volume des Traités de physique , de chimie et de	

minéralogie, publiés par MM. de <i>Hisinger</i> et <i>Berzelius</i> .	241
Rapport sur un Mémoire de M. <i>Cluzel</i> , répétiteur de l'École Polytechnique, ayant pour objet l'analyse du soufre liquide de <i>Lampadius</i> ; par MM. <i>Berthollet</i> , <i>Thenard</i> et <i>Vauquelin</i> .	252
Sur la non existence du gaz azote sulfuré dans les eaux d'Aix-la-Chapelle; par M. <i>Monheim</i> .	276
De l'effet des Fumigations d'acide muriatique oxigéné pour neutraliser les vapeurs pernicieuses qui se dégagent dans les fouilles des anciens Cimetières; par M. <i>Girard</i> .	281
Sur le Badigeon conservateur de M. <i>Bachelier</i> ; par M. <i>Guyion-Morveau</i> .	285
Notice sur la préparation du régule martial et du lilium de paracelse; par M. <i>Henry</i> .	316
Analyse d'un bitume particulier, trouvé dans les environs de Halle, en Saxe; par M. <i>Bucholz</i> . Extrait par M. <i>Vogel</i> .	323
Analyse du cobalt sulfuré naturel; par M. <i>Hisinger</i> . Extrait par M. <i>Vogel</i> .	329
Doctrine générale des maladies chroniques, etc.; par M. <i>Dumas</i> , de Montpellier. Extrait par M. <i>Duportal</i> .	333

Fin de la Table des Matières.