

**ANNALES**

**DE**

**CHIMIE ET DE PHYSIQUE.**

**TOME LXI.**





# ANNALES

DE

## CHIMIE ET DE PHYSIQUE,

PAR MM. GAY-LUSSAC ET ARAGO.

---

TOME SOIXANTE-UNIÈME.

---

PARIS,

CHEZ CROCHARD, LIBRAIRE,

RUE ET PLACE DE L'ÉCOLE-DE-MÉDECINE, N° 13.  
IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

1836.



# ANNALES

DE

## CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

---

*Mémoire sur la Constitution des Urines ;*

Lu à la Société de Physique et d'Histoire naturelle le 18 juin 1835,

PAR A. MORIN, PHARMACIEN A GENÈVE.

### PREMIÈRE PARTIE.

J'ai été appelé depuis quelques années à faire l'analyse d'un assez grand nombre d'urines, les unes à l'état sain, les autres provenant de personnes malades. Les premières ont des caractères généraux que je me propose d'étudier avant de revenir sur les caractères accidentels qu'ont présentés les secondes.

Les observations qui font le sujet de ce mémoire sont relatives à l'état de l'urée dans les urines.

On sait que la préparation d'un nitrate bien décoloré facilite beaucoup l'extraction de l'urée et diminue le nombre de cristallisations nécessaires pour obtenir cette base pure. Le dernier procédé auquel je me suis arrêté

consiste à traiter la solution de nitrate impur directement par le noir animal non privé de sels calcaires, avant de saturer par le sous-carbonate de potasse. L'addition de ce sel produit un abondant précipité de carbonate de chaux auquel on donne de la cohésion en chauffant la liqueur.

Dans cet état, elle s'en sépare très bien. En la faisant évaporer, il ne se forme point d'écume et il ne se dégage point de gaz. Une fois en consistance sirupeuse, elle cristallise en masse par le refroidissement. En traitant le produit par un peu d'alcool à 40 degrés bouillant et laissant refroidir, on obtient immédiatement de longs prismes d'urée blancs, pour la purification desquels une nouvelle cristallisation est tout au plus nécessaire

Avant d'employer ce moyen, j'en avais adopté un autre plus compliqué dont je ne fais mention qu'en raison des observations qu'il m'a fournies.

Je précipitais l'extrait d'urine par le sous-acétate de plomb en excès, séparais par l'hydrogène sulfuré ce qu'il y avait de trop de ce sel, évaporais de nouveau, redissolvais dans de l'alcool bouillant et traitais le produit de son évaporation par l'acide nitrique.

Le nitrate exprimé, lavé ensuite avec quelques gouttes d'alcool absolu, était parfaitement blanc. Il me servait à évaluer la quantité d'urée. Ce procédé avait l'avantage de fournir le sucre lorsque je traitais l'urine d'un diabétique.

Dans les cas ordinaires, je ne tardai pas à observer qu'en versant l'acide nitrique sur le produit de l'évaporation de l'alcool, la réaction n'avait pas lieu immédiatement, qu'elle ne commençait qu'après quelques instans de con-

tact et en produisant une effervescence d'acide acétique qui continuait jusqu'à ce que tout le nitrate fût formé. Tout se passait comme si l'urée se trouvait à l'état d'acétate. Cette combinaison, si elle était réelle, devait provenir du traitement par l'acétate de plomb; mais elle était difficile à constater parce que les acétates de soude et de potasse qui s'étaient sans doute formés en même temps ne pouvaient en être séparés qu'avec beaucoup de peine.

En admettant qu'il se fût formé de l'acétate d'urée, ce sel devait être le résultat d'une double décomposition entre l'acétate de plomb et un sel d'urée; mais les acides minéraux de l'urine possédant seuls la propriété de précipiter le plomb, il devenait probable que l'urée était combinée avec l'un d'eux.

Mon attention se porta d'abord sur le chlore, en raison de son abondance et de ce qu'une des bases avec lesquelles il est ordinairement combiné, la soude, ne s'évalue que par différence.

Je traitai donc par de l'alcool absolu et par une seule ébullition de l'urine préalablement évaporée à l'état concret, afin d'avoir la combinaison d'urée autant que possible débarrassée des chlorures à bases fixes. J'obtins ainsi un liquide que l'évaporation amenait à cristalliser confusément. C'était l'urée brute de Vauquelin et Fourcroy.

Des quantités égales de cette matière furent, l'une redissoute dans beaucoup d'eau mêlée avec de l'acide nitrique et précipitée par le nitrate d'argent; l'autre complètement évaporée, le produit calciné, lessivé, et la

liqueur précipitée par le nitrate d'argent avec grand excès d'acide nitrique.

Les chlorures d'argent obtenus dans ces deux cas, lavés et fondus, différaient beaucoup de poids. Craignant qu'une partie des sels ne fût restée enveloppée dans le charbon produit par la calcination, je refis ces expériences en y ajoutant du nitrate de potasse. La déflagration ayant eu lieu, je lessivai le produit, et après avoir mêlé de l'acide nitrique à la liqueur, je précipitai par une solution de nitrate d'argent au cinquantième, composé de 1 de nitrate d'argent et de 50 d'eau.

En faisant usage des instrumens du chloromètre de M. Gay-Lussac, l'auteur ayant successivement appliqué ce procédé avec le plus grand succès aux parties les plus délicates de la chimie industrielle, je puis me dispenser de justifier l'exactitude du moyen analytique que j'ai employé. J'ajouterai seulement que j'ai adopté pour mes réactifs des solutions en quantités déterminées, et qu'en joignant la burette aux moyens ordinaires d'analyse, cela m'a procuré un précieux moyen de contrôle et une grande économie de temps.

Voici les résultats de ces expériences :

Première expérience faite avec de l'urée brute de Vauquelin et Fourcroy en dissolution concentrée :

1 pipette avant la calcination = 206 degrés de nitrate d'argent au  $\frac{1}{50}$ ,

1 pipette après la calcination = 126°;

Deuxième expérience faite avec la même matière en dissolution très étendue :

1 pipette avant la calcination = 22 degrés de nitrate d'argent au  $\frac{1}{50}$ ,

pipette après la calcination = 14°, d'où l'on tire la proportion :

$$206 : 126 :: 220 : 134$$

$$\text{au lieu de} :: 220 : 140$$

Et ce qui donne pour 100 les rapports suivans :

	I.	II.	Moyenne.
Chlore combiné à l'urée.....	38,84	36,36	37,60
Chlore combiné aux bases fixes	61,16	63,64	62,40
	100	100	100

Me défiant de ces résultats, et pensant que l'alcool avait entraîné du muriate d'ammoniaque qui se volatilisait pendant la calcination, je versai du sulfate de cuivre dans une dissolution d'urée brute étendue, et j'y ajoutai de la potasse caustique. La couleur verte se maintint pendant deux jours sans le moindre dégagement d'ammoniaque. Une autre partie de ce liquide ayant été traitée de la même manière, j'y ajoutai quelques gouttes de solution étendue de muriate d'ammoniaque. A l'instant même la liqueur se colora en bleu, et l'odeur d'ammoniaque se manifesta.

Quoique la décomposition par le feu de l'urée brute de Vauquelin, et Fourcroy fournisse du muriate d'ammoniaque, comme ces chimistes l'ont constamment observé, les expériences que j'ai rapportées prouvent que ce sel ne préexiste pas, mais résulte de l'action du feu sur le corps qu'ils ont considéré comme de l'urée. Elles prouvent en outre que pour une même quantité d'urée brute :

1° *La quantité de chlore chassée par la calcination est constante ;*

2° *Les proportions de chlore combinées avec cette substance et avec les bases fixes sont constantes.*

Je m'occupai ensuite de rechercher dans quelles proportions le chlore et l'urée se trouvaient combinés. Pour cela je fis usage de la même urée brute qui avait servi à déterminer dans quelles proportions le chlore était réparti entre l'urée et les bases fixes.

2 grammes de cette substance furent dissous dans l'eau, mêlés avec de l'acide nitrique, et précipités par la solution de nitrate d'argent au  $\frac{1}{50}$ . Quatre expériences concordantes indiquèrent 152°,88 comme quantité nécessaire pour cette précipitation; mais 10 degrés de la burette contenant 2<sup>gr</sup>,5 d'eau, 152°,88 représentent

38<sup>gr</sup>,22 de liquide au  $\frac{1}{50}$ ,

et 0<sup>gr</sup>,764 de nitrate d'argent;

Ce qui correspond à 0<sup>gr</sup>,1585 de chlore.

Nous avons vu dans les expériences précédentes que la même urée était combinée avec  $\frac{37,6}{100}$  du chlore total.

Il y avait donc 0<sup>gr</sup>,059 de chlore combiné avec l'urée réelle de deux grammes de matière brute.

D'autre part, je déterminai la proportion d'urée réelle par le nitrate.

Première expérience :

2 grammes d'urée brute donnèrent 1<sup>gr</sup>,297 de nitrate.

Deuxième expérience :

2 grammes d'urée brute donnèrent 1<sup>gr</sup>,274 de nitrate.

Moyenne pour 2 gr. = 1<sup>gr</sup>,2855 de nitrate,

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1



En comparant ces résultats entre eux, et en admettant que dans le nitrate d'urée il y ait 2 at. de base pour 1 at. d'acide, composition sur laquelle je reviendrai plus loin, on trouve que le chlorure d'urée propre à l'urine est composé de

0,059 de chlore,  
0,682 d'urée,

Nombres qui correspondent à

1<sup>at</sup> de chlore,  
6,77 d'urée, l'atome d'urée étant 378,432.

Craignant d'avoir perdu dans les eaux mères et dans les eaux de lavage une partie importante des nitrates, j'évaporai la partie aqueuse de ces liquides. J'obtins une petite quantité de cristaux, ce qui porte le poids total des nitrates :

pour la première expérience à 1<sup>gr</sup>,440  
pour la deuxième expérience à 1<sup>gr</sup>,378

Moyenne = 1<sup>gr</sup>,409 de nitrate = 0<sup>gr</sup>,749 d'urée ; ce qui correspond à

1<sup>at</sup> de chlore,  
7,36 d'urée,

Cette composition prouve :

- 1<sup>o</sup> Que dans l'urine, l'urée n'est pas libre.
- 2<sup>o</sup> Qu'elle s'y trouve combinée avec du chlore ou de l'acide hydrochlorique dans la proportion de 6 à 8 atomes d'urée pour 1 atome de chlore.

J'aurais pu m'arrêter là, mais la grande différence de composition entre le nitrate d'urée et le chlorure me donnait quelque doute sur l'existence de cette base elle-même dans l'urine. En effet le nitrate était formé :

de 1 atome d'acide et 2 at. de base ;

le chlorure ou l'hydrochlorate,

de 1 atome d'acide et de 6 à 8 at. de base,

soit trois à quatre fois plus d'urée dans l'hydrochlorate que dans le nitrate.

L'emploi d'un corps doué d'une action aussi énergique que celle de l'acide nitrique, surtout envers les substances organiques, permettait de croire qu'il pouvait bien opérer sur les matériaux de l'urine de manière à produire la transformation de l'un d'eux en urée, puisque l'on observe tous les jours des transformations de matières organiques sous l'influence de corps doués d'une force décomposante infiniment moindre.

Cependant une forte objection à cette manière de voir se trouvait dans la variété des moyens indiqués pour obtenir l'urée. Il est vrai qu'elle était affaiblie par les recherches mêmes que j'avais faites sur l'urée brute de Vauquelin et Fourcroy et par la pensée que les chimistes qui avaient obtenu de l'urée par d'autres moyens pouvaient aussi avoir pris pour ce corps des sels radical de l'urée ; ou bien encore que l'acide nitrique n'était peut-être pas le seul corps capable d'opérer la transformation que je soupçonnais.

Pour lever ces doutes, j'essayai de faire agir sur l'urine un corps qui fût capable d'en séparer l'urée ou son

radical, et dont l'action sur les matières organiques fût tout autre que celle de l'acide nitrique.

L'acide oxalique, indiqué comme produisant avec l'urée une cristallisation instantanée à la manière de l'acide nitrique, me parut propre à remplir mon but. L'important était d'obtenir de l'oxalate d'urée ou de son radical par l'action directe de l'acide sur l'urine et sans mélange de substances étrangères organiques. Ayant rencontré quelques difficultés pour atteindre ce résultat, j'entrerai dans quelques détails sur ce sujet.

De l'urine évaporée jusqu'à ce qu'elle se prit en masse par le refroidissement, fut traitée trois fois par de l'alcool absolu et froid.

La première liqueur était beaucoup plus foncée en couleur que la seconde, celle-ci plus que la troisième; chacune d'elles prise à part était transparente, mais en les mêlant elles se troublèrent fortement. Je filtrai et j'ajoutai de l'alcool à 40 degrés, qui les troubla de nouveau. Je continuai les additions d'alcool jusqu'au point où il cessait de troubler la liqueur filtrée; après cette opération le liquide était d'un jaune très-clair. Il fournit par l'évaporation une matière qui ne cristallisa pas, mais resta gommeuse et gluante, quoique presque dure. Elle était très transparente, fort peu colorée, et donnait instantanément par le mélange d'acide nitrique, un nitrate d'urée presque incolore.

La matière assez abondante que l'alcool avait précipitée, était noire, d'un aspect poisseux comme du goudron liquide. Elle était insoluble dans l'eau froide. L'alcool bouillant en dissolvait un peu, mais elle se séparait par le refroidissement. Cette matière, dont je ne m'oc-

cuperai pas davantage dans ce mémoire, mérite cependant un examen spécial.

Pour préparer l'oxalate, j'employai le liquide peu concentré séparé de la matière poisseuse dans laquelle je versai en grand excès une dissolution aqueuse saturée d'acide oxalique. J'obtins immédiatement un précipité cristallin d'un blanc légèrement jaunâtre, que je séparai. Des évaporations successives me fournirent d'autres cristallisations qui devinrent toujours plus colorées en rouge brun.

Pour purifier ces oxalates colorés, je les triturai avec un peu d'eau et je chauffai. A 50° tout fut dissous. En laissant refroidir à 46°, la matière colorante brune se sépara sous forme cristalline. A 29° la liqueur reposée était jaune; à 25° elle avait presque entièrement cristallisé. Le sel était imprégné de couleur jaune.

Ayant voulu soumettre ce sel jaunâtre à une nouvelle cristallisation pour le purifier, je le vis se transformer presque entièrement en matière brune, mêlée de quelques cristaux très blancs, rhomboédriques. Le même phénomène se passa avec une partie du premier dépôt cristallin, que j'avais traitée par le noir animal pour la décolorer.

Voyant que mes tentatives pour décolorer ce sel étaient infructueuses, et que d'ailleurs sa nuance jaune était extrêmement faible, je pris le parti de le soumettre à l'analyse élémentaire, après l'avoir chauffé à 100° dans un courant d'air sec. Mais les résultats que j'obtins, quoique d'accord entre eux, avaient peu de rapports avec la composition d'un oxalate d'urée.

Je tenais de nouveau de préparer un oxalate parfaite-

ment blanc. Je réussis en mêlant au liquide alcoolique séparé de la matière poisseuse, la moitié de son poids de noir animal en grains, et en secouant le tout pendant deux ou trois heures. Au bout de ce temps, le liquide filtré n'était plus coloré que par une teinte verdâtre due peut-être au charbon, et tellement légère, que pour une épaisseur de 5 centimètres de liquide, elle égalait à peine celle d'un verre vert très clair d'un demi-millimètre d'épaisseur. Ce liquide ne formait aucun précipité avec les carbonates alcalins. Il ne contenait donc point de sels calcaires.

D'autre part, je préparai une dissolution d'une partie d'acide oxalique dans deux d'eau, et j'y ajoutai une partie d'alcool absolu.

Je mêlai des volumes égaux des deux liquides. Il se déposa en abondance une poudre grossière très blanche composée de petits cristaux rhomboédriques. Cet oxalate fut lavé avec un peu d'alcool.

L'évaporation des eaux mères donna encore un peu de sel blanc. Le reste devint toujours plus coloré.

L'oxalate blanc se dissolvait assez facilement dans l'eau froide. Ce liquide soumis à l'ébullition et évaporé ne se colorait pas du tout. Par le refroidissement il donnait d'assez gros cristaux rhomboédriques. De l'acide nitrique ajouté au liquide bouillant, non seulement ne donnait point lieu à la formation de nitrate d'urée, mais ne changeait pas la forme des cristaux.

Je pris 19<sup>gr</sup>,95 d'oxalate précipité et séché à l'air. J'exposai pendant quelques heures ce sel à une chaleur de 100° et à l'action d'un courant d'air sec, jusqu'à ce que le poids ne diminuât plus.

Le sel s'était effleuri et son poids s'était réduit à 17<sup>gr</sup>,75. Il s'était évaporé 2<sup>gr</sup>,2 d'eau pendant cette évaporation.

Je soumis alors l'oxalate effleuri à l'analyse élémentaire. La recherche de l'hydrogène et du carbone fut faite avec l'appareil de M. Liebig, en prenant la précaution de n'introduire dans le tube après la combustion que de l'air sec. J'obtins les résultats suivans :

	Eau.	Acide carboniq.	Total.
1 <sup>re</sup> exp. 1 gr. d'oxalate	0,268	0,735	1,003
2 <sup>e</sup> exp. 1 »	0,264	0,743	1,007
3 <sup>e</sup> exp. 1 »	0,269	0,741	1,010

Pour déterminer la proportion d'azote, je fis usage de la décomposition d'un carbonate, comme M. Ossian Henry et M. Dumas l'ont conseillé, et je choisiss le carbonate de plomb.

Voici les résultats de ces expériences :

4<sup>e</sup> expér. 0<sup>gr</sup>,4 d'oxalate ont fourni 22,6 centim. cub. d'azote à 8°,75 centig. et 73°,1 barom.

Ce qui correspond,

pour 1 gr. d'oxal. à 56°c,5 à 8°,75 T, et 73°,1 B. = 52°c,61 à 0° et 76° B.  
5<sup>e</sup> exp. 1 gr. » = 57°c,5 à 13°,75 T, et 73°,7 B. = 53°c,037 à 0° et 76° B.

Le premier de ces volumes = 0,0667 d'azote,

Le second . . . . . = 0,0672 »

La moyenne pour 1 gr. d'oxalate = 0,0669 d'azote.  
quantité qui ne diffère pas des extrêmes de  $\frac{1}{200}$ .

La composition d'un gramme de matière est d'après ces données, la suivante :

Azote.....	0,06694
Hydrogène.....	0,02961
Carbone.....	0,20460
Oxigène par différence.	0,69885
	<hr/>
	1,00000

La parfaite concordance que présentaient les résultats des analyses élémentaires ne me laissant aucun doute sur leur exactitude, je recherchai la quantité d'acide oxalique contenue dans le sel.

Je précipitai la dissolution aqueuse d'un poids d'oxalate effleuri par un excès de muriate de chaux. La liqueur qui surnageait, quoique acide, ne donnait pas de précipité en la saturant par l'ammoniaque. Il n'y restait donc pas d'acide oxalique. Il se trouvait en entier dans le dépôt. Ce dernier fut lavé, parfaitement séché, puis calciné au rouge blanc. Le produit de la calcination était pulvérulent. Il avait la saveur de la chaux vive et ne faisait pas du tout effervescence avec les acides.

Deux expériences donnèrent les résultats suivans :

Première expérience,

Pour 0<sup>gr</sup>,4 d'oxalate. 0,185 d'oxide de calcium.

Deuxième expérience,

Pour 0,4 d'oxalate. . . 0,179 d'oxide de calcium.

La moy. pour 1 gr d'oxalate = 0,4547 de chaux vive,  
 = 0,604 d'ac. oxaliqu. anhyd.

Cette quantité d'acide oxalique résulte de la combinaison de..... 0<sup>gr</sup>,20375 de carbone,  
 et de..... 0,40025 d'oxigène.

Les nombres atomistiques correspondans sont pour l'oxalate (le poids de l'atome du carbone étant 76,437) :

Azote.....	7 <sup>at</sup> ,55
Hydrogène.....	47,59
Carbone.....	26,76
Oxigène par différence ...	69,885

Pour l'acide oxalique 13<sup>at</sup>,33 formés par la réunion de :

Carbone.....	26 <sup>at</sup> ,65
Oxigène.....	40,025

En retranchant les nombres atomistiques qui concernent l'acide oxalique de ceux fournis par l'analyse élémentaire, on obtient :

Azote.....	»	»	7,55
Hydrogène.....	»	»	47,39
Carbone.....	26,75	26,65	0,10
Oxigène.....	69,885	40,025	29,86

Le seul point évident qui ressorte de l'inspection de ces nombres, est que le carbone se trouve tout entier dans l'acide oxalique. Mais cet acide, l'azote, l'hydrogène et l'oxigène, n'étant pas en rapports simples, je soupçonnai que le corps analysé renfermait une substance étrangère à l'oxalate. Pour la rechercher, j'exposai à l'action du feu dans une capsule de platine 0,3 de matière. Une partie se volatilisa, le reste fondit et noircit légèrement. Cette nuance disparut ensuite, et j'obtins par refroidissement 0,056 de substance vitreuse. Cette matière était déliquescente, elle avait une saveur



alcaline, se dissolvait entièrement dans l'eau à froid, précipitait le muriate de platine et de soude, et faisait une vive effervescence avec les acides. C'était du *sous-carbonate de potasse* provenant probablement de la décomposition d'oxalate de cette base.

Le poids que j'avais obtenu donnait pour 1 gramme de matière :

0,1866 de sous-carbonate de potasse,  
ou 0,1268 d'oxide de potassium.

La découverte de ce dernier corps dans l'oxalate modifie les résultats précédens, en diminuant de son poids celui de l'oxigène qui n'avait été évalué que par différence. On a, au lieu de 0,69885 d'oxigène, les deux quantités suivantes pour un gramme de matière :

Oxide de potassium..... 0<sup>gr</sup>,1268  
Oxigène... 0<sup>gr</sup>,69885 — 0<sup>gr</sup>,1268 = 0<sup>gr</sup>,57205

Les nombres atomistiques correspondans sont :

pour l'oxide de potassium..... 2,11  
pour l'oxigène..... 57,205

Retranchant de ce dernier ce qui appartient à l'acide oxalique, 40,025, il reste pour l'oxigène indépendant de cet acide 17,18.

La composition définitive d'un gramme de matière est donc :

En nombres atomist.

<i>K</i> oxide de potassium .	0,12680	2,11
<i>Az</i> azote .....	0,06694	7,55
<i>H</i> hydrogène .....	0,02961	47,39
<i>C</i> carbone .....	0,20460	26,75
<i>O</i> oxigène.....	0,57205	57,205
	1,00000	

Déduisant des nombres atomistiques précédens ceux qui représentent les élémens des 13<sup>at</sup>,33 d'acide oxalique, il reste

<i>K</i> .....	2,11
<i>Az</i> .....	7,55
<i>H</i> .....	47,59
<i>C</i> ..... 26,75	— 26,65 = 0,10
<i>O</i> ..... 57,205	— 40,025 = 17,18

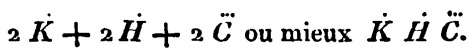
Mais si l'on observe que le nombre 7,55, qui représente l'azote, entre

6 fois dans celui de l'hydrogène.....	45,39
2 » de l'oxigène .....	15,10
1 $\frac{1}{2}$ » de l'acide oxalique..	11,325

après avoir déduit des données de l'analyse les élémens de l'acide oxalique, si l'on en retranche encore l'azote et ses multiples, et qu'on déduise aussi de l'acide oxalique le nombre qui correspond à une fois et demi celui de l'azote, on a :

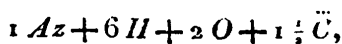
	Atomes.
<i>K</i> .....	2,11
<i>H</i> ..... 47,39 — 45,30 =	2,09
<i>O</i> ..... 17,18 — 15,10 =	2,08
<i>C</i> .....	0,10
<u>Ü</u> acide oxalique.. 13,33 — 11,325 =	2,005

Or, en supposant dans l'oxide de potassium un léger excès de  $0_{at},022$  et le transformant en hydrogène, cela porte le nombre atomistique de ce corps à 4,17, et en négligeant la quantité insignifiante de 0,1 de carbone en excès, ou en la reportant sur l'acide oxalique, on a pour représenter ces nombres la formule :

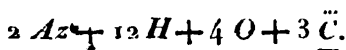


C'est donc de l'oxalate de potasse contenant 1 at. d'eau pour 1 at. d'oxalate anhydre, composition symétrique avec celle des oxalates hydratés de soude, de chaux, de baryte et avec celle de l'oxalate d'ammoniaque effleuré.

D'autre part, les nombres proportionnels qui correspondent à l'azote, à l'hydrogène, à l'oxygène et à l'acide oxalique donnent la formule :



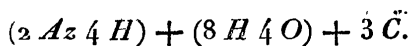
dont le double plus comparable avec les formules de l'urée est :



Deux motifs me portent à croire que la dernière de ces formules n'a qu'une liaison accidentelle avec celle

de l'oxalate de potasse. Le premier c'est qu'elles ne sont pas en rapport simple; en effet elles sont entre elles :: 3,552 : 1. Le second c'est que d'autres oxalates calcinés ont fourni des résidus qui variaient de proportion pour chacun d'eux.

Laisant de côté ce qui concerne l'oxalate de potasse, je reviens à la dernière formule. Elle peut se transformer en :



1 at. d'azote d'hydrogène..	2 Az 4 H,
4 d'eau .....	8 H 4 O,
3 d'acide oxalique.....	3 <u>C</u> .

Désignant provisoirement par le mot *urile* l'azote d'hydrogène, on voit que le tout peut être considéré comme un trioxalate d'urile avec 4 atomes d'eau.

J'ai fait remarquer précédemment que 19<sup>gr</sup>,95 du sel séché à l'air avaient perdu en s'effleurissant 2,2 d'eau, ce qu'on peut représenter dans le sens inverse en disant que 1 gramme de sel effleuré prend 0,124 d'eau pour passer à l'état de sel hydraté.

Mais j'ai reconnu que 1 gr. de sel effleuré contient

0,295 d'oxalate de potasse,  
et 0,705 d'oxalate d'urile.

Les 4 atomes d'eau contenus dans ces 0,705 d'oxalate d'urile pèsent ..... 0,107  
dont les trois quarts font..... 0,118

Ce dernier nombre étant à 0,006 près; le même que celui qui représente l'eau nécessaire pour convertir

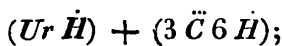
l'oxalate effleuri en sel hydraté, on en peut conclure que des 4 atomes d'eau

3 appartiennent à l'acide oxalique,  
et 1 à l'urile;

qu'en s'effleurissant l'acide oxalique perd la moitié de son eau de cristallisation.

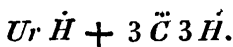
La formule de l'oxalate hydraté sera donc

(1 at. urile + 1 at. eau) + (3 at. acide oxalique + 6 at. eau);



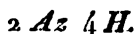
celle de l'oxalate effleuri sera

(1 at. urile + 1 at. eau) + (3 at. acide oxalique + 3 at. eau),



L'azoture d'hydrogène qui se trouve dans l'oxalate que j'ai examiné est évidemment le même dont M. Dumas a soupçonné l'existence, et auquel il attribue un rôle dans l'urée et dans l'oxamide comme combiné avec de l'oxide de carbone. Sous ce rapport, les vues théoriques de M. Dumas se trouvent confirmées par les expériences que j'ai décrites; mais le mot amide par lequel il a désigné cet azoture d'hydrogène se rapporte à une théorie qui ne peut pas s'appliquer au cas particulier dont je m'occupe. En effet, dans cette théorie, l'azoture est considéré comme un corps analogue au chlore, comme électro-négatif relativement à l'oxide de carbone. Dans l'oxalate, il joue au contraire le rôle de base à la manière de l'ammoniaque. Ne pouvant donc, dans ce cas, le désigner par l'expression *amide*, j'ai été forcé d'en

adopter une autre pour l'azoture d'hydrogène composé de



J'ai choisi le mot *urile* qui a l'avantage, outre sa brièveté, de rappeler que ce corps est le radical de l'urée, et s'extrait de l'urine.

Il résulte de cette seconde série d'expériences :

1° *Qu'en faisant agir l'acide oxalique sur l'urine, on obtient un sel qui n'a pas pour base de l'urée, mais un corps composé de 2 atomes d'azote et 4 atomes d'hydrogène.*

2° *Que ce corps, auquel j'ai donné le nom d'urile, peut être considéré comme le radical de l'urée.*

## SECONDE PARTIE.

Les expériences présentées dans la première partie de ce mémoire laissaient une question indécise, savoir : *si dans l'urine le chlore indépendant des chlorures de potassium et de sodium était combiné avec de l'urée ou bien avec son radical.*

Quoiqu'au premier coup d'œil elle parût résolue par l'action de l'acide oxalique, il pouvait se faire que cet acide eût pour l'urée une affinité moindre que pour l'urile, et qu'il eût la faculté d'extraire ce dernier corps du premier.

Afin d'éclaircir ce sujet, j'eus recours à l'action directe de l'acide oxalique sur l'urée. Je l'employai dissous, comme je l'avais fait précédemment, et je le versai dans une solution concentrée d'urée. L'addition de

fort peu d'acide détermina d'abord un dépôt grenu cristallin. La liqueur était devenue très acide. Je continuai les additions; il se forma de nouveau un abondant précipité cristallin. Je ne cessai que lorsqu'elles ne déterminèrent plus de dépôt. Pendant cette opération, il ne s'était dégagé aucun gaz. Le sel recueilli sur un entonnoir fut lavé avec de l'alcool et séché.

Il avait dans cet état une grande ressemblance avec l'oxalate d'urile. Comme lui, il était acide; mais en le redissolvant dans de l'eau, il fournissait par l'évaporation d'assez gros cristaux formés de tables rectangulaires allongées, superposées irrégulièrement de manière à former un solide inégal sur toutes ses faces. Aucun de ces cristaux n'avait la forme rhomboédrique que prend l'oxalate d'urile lorsqu'il se sépare d'une dissolution aqueuse.

Les deux sels exposés comparativement à l'action de la chaleur dans des vases clos munis d'un appareil propre à recevoir les gaz, se comportaient à peu près de la même manière; ils fondaient, noircissaient un peu, fournissaient d'abord de l'eau et des gaz, puis des vapeurs opaques blanches, qui se déposaient sous forme de poussière dans la partie supérieure du vase. A un certain point de l'opération, le dégagement de gaz cessait, quoique de la matière blanche continuât à se sublimer. — L'oxalate obtenu avec l'urée fournissait beaucoup moins de gaz que l'autre. Le gaz provenant des deux sels avait un odor ammoniacale; cependant l'eau ne les dissolvait pas sensiblement.

La matière sublimée ayant été recueillie, je voulus la priver de l'eau dont elle était imprégnée en la chauff-

fant légèrement. Mais il me fut impossible de la sécher de cette manière parce qu'elle se volatilisait à peu près à la même température que l'eau.

Elle exigeait beaucoup d'eau pour se dissoudre et quelques minutes d'ébullition. Par le refroidissement, elle cristallisait en petites houppes confuses. Elle n'avait ni saveur ni odeur, et ne précipitait pas le muriate de chaux. La potasse caustique fondue produisait avec cette substance de l'acide oxalique en dégageant de l'ammoniaque. *C'était de l'oxamide.*

J'essayai ensuite d'extraire de ces oxalates la base ou les bases avec lesquelles l'acide était combiné.

J'employai 0,5 de l'oxalate d'urile effleuré qui m'avait servi pour les analyses élémentaires, je le fis dissoudre dans de l'eau, et j'y ajoutai de la chaux carbonatée par petites portions. D'abord une effervescence un peu vive se manifesta. Elle s'arrêta aussitôt, puis pendant long-temps de grosses bulles se détachèrent du fond du vase, sans que la liqueur cessât d'être acide, quoiqu'il y eût du carbonate de chaux en grand excès, ce que l'action de tout autre acide rendait évident. Je ne saurais mieux comparer ce dégagement de bulles qu'à celui de l'oxygène dans une solution de chlorure de chaux. Après quelques minutes, il s'arrêta. J'ajoutai une nouvelle quantité de carbonate de chaux; même effet eut lieu. Je procédai ainsi jusqu'à ce que la saturation fût complète, ce qui exigea une demi-heure. Passé ce terme la liqueur devint alcaline, ce qui pouvait tenir à la transformation de l'oxalate de potasse, mêlé avec celui d'urile, en sous-carbonate de potasse, ou à la formation d'ammoniaque aux dépens de l'urile.



Alors je filtrai, lavai pendant long-temps le dépôt avec de l'alcool. J'évaporai les liquides réunis après avoir neutralisé par quelques gouttes d'acide muriatique le carbonate de potasse et l'ammoniaque s'il y en avait; le liquide se maintint neutre jusqu'à la fin de l'évaporation, et produisit un résidu salin pesant 0,1; cette matière, redissoute dans quelques gouttes d'eau, ne cristallisait par le mélange avec l'acide nitrique qu'après quelques momens. Ces cristaux se composaient de lames plantées les unes sur les autres, à angle droit, et disposées comme les barbes d'une plume. C'était du muriate de potasse mêlé peut-être avec un peu de muriate d'ammoniaque dont le sel rappelait la saveur.

D'autre part, 0,5 d'oxalate obtenu avec l'urée furent soumis au même traitement. La décomposition par le carbonate de chaux s'opéra dans quelques momens, sans les intermittences observées pendant celle de l'oxalate d'urile. Le dépôt ayant été lavé avec de l'alcool, les liquides réunis produisirent par leur évaporation une matière sirupeuse qui cristallisa entièrement par le refroidissement sous forme de longues aiguilles soyeuses. Cette masse cristalline brisée paraissait sèche. Elle pesait 0<sup>sr</sup>,315. Quelques gouttes d'eau la ramenèrent à l'état liquide. Elle fut transformée instantanément en nitrate d'urée parfaitement blanc, et sans dégagement de gaz, par le mélange d'acide nitrique. Ce sel, exprimé, lavé avec quelques gouttes d'alcool absolu, et séché à 100° C., pesait 0,451.

Une autre partie d'oxalate d'urée, pesant 0,2, fut dissoute et précipitée par du muriate de chaux. Le dépôt

fut lavé, séché imparfaitement et calciné au rouge blanc. Le produit de la calcination pesait 0,067.

Au lieu d'être friable sous le doigt, d'avoir une saveur alcaline comme la chaux vive, il était en morceaux durs et se dissolvait lentement dans l'acide muriatique en faisant effervescence jusqu'à ce que la dissolution fût achevée; c'était du carbonate de chaux.

J'aurais pu être surpris des différences qu'avait présentées la calcination des oxalates de chaux obtenus avec l'oxalate d'urile et avec celui d'urée, si je n'avais eu fréquemment l'occasion d'observer que le carbonate de chaux humide, calciné brusquement, reste en morceaux durs et ne perd pas son acide carbonique, complètement du moins, par une chaleur soutenue qui convertit facilement en chaux vive très friable un carbonate bien séché.

L'analyse de l'oxalate d'urée donne les résultats suivants :

pour 0 <sup>gr</sup> ,5 de ce sel	0,451 de nitrate d'urée,
pour 0 ,2	0,067 de carbonate de chaux;

ce qui fait pour 1 gramme d'oxalate :

0,902 de nitrate d'urée. . . .	= 0,4786 d'urée,
0,335 de carbonate de chaux	= 0,237 d'ac. oxaliqu. sec,
eau évaluée par différence	= 0,2824
	<hr/>
	1,0000

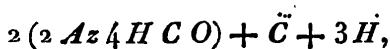
ces poids correspondent à

2 at. d'urée,  
0,84 d'acide oxalique sec;

En supposant qu'une partie du carbonate de chaux obtenu par la calcination de l'oxalate ait passé à l'état de chaux vive pendant cette opération, et en complétant 1 atome d'acide oxalique aux dépens de l'eau qui n'a été estimée que par différence, on obtient :

2 at. d'urée,  
1 d'acide oxalique sec,  
3,30 d'eau.

Répartissant le léger excédant d'eau entre les trois corps qui constituent l'oxalate d'urée, on a pour la formule de ce sel :



en représentant l'atome d'urée par  $2 Az 4 H C O$ , ce qui fait en poids :

Urée.....	48,91
Acide oxalique anhydre ...	29,28
Eau.....	21,81
	100,00

En recherchant la quantité d'urée que contenait l'oxalate, j'ai obtenu d'abord pour 0<sup>gr</sup>,5 du sel :

0,315 d'urée cristallisée,  
ce qui fait pour 1 gr. 0,630 » »

mais cette même quantité calculée après sa conversion en nitrate s'est trouvée réduite à 0,4786; l'urée cristallisée retenait donc de l'eau dont le poids était :

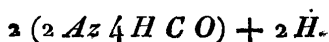
$$0,630 - 0,4786 = 0,1514.$$

Ces nombres correspondent à :

2 at. d'urée anhydre,  
2,14 d'eau.

On voit que l'urée peut s'hydrater.

En admettant pour sa formule exacte dans cet état :



on trouve pour sa composition élémentaire :

		En cent.
4 Az.....	354,072	36,03
2 C.....	152,875	15,55
12 H.....	75,5256	7,68
4 O.....	400,000	40,74
2 at. =	987,473	100,00

Ces proportions se rapprochent assez des analyses de l'urée faite par Vauquelin et Fourcroy d'une part, et par le docteur Ure de l'autre, pour qu'on puisse croire qu'ils ont opéré sur l'urée hydratée.

On voit en outre que 1 at. d'acide oxalique en se combinant avec 2 at. d'urée retient les 2 at. d'eau qui peuvent hydrater cette base, et se combine lui-même avec 1 at. d'eau. Il y a sous ce rapport une certaine analogie avec ce qui se passe dans la formation de l'oxalate d'uryle.

Il résulte donc de l'examen comparatif des deux oxalates :

Que ces sels ont une saveur acide ;

Qu'ils produisent tous deux de l'oxamide lorsqu'on les soumet à l'action du feu en vase clos ;

Que leurs cristaux ont des formes primitives différentes ;

Que l'oxalate d'urée dissous dans l'eau cède bien au carbonate de chaux son acide oxalique, quoique très lentement, mais que la base disparaît pendant la décomposition du sel ;

Que l'oxalate d'urée dissous dans l'eau éprouve le même genre de décomposition, mais avec rapidité ; et que l'urée séparée de l'acide oxalique se retrouve toute entière dans la liqueur, de laquelle on l'extrait avec facilité ; que l'urée enfin a la propriété de former un hydrate en proportions déterminées.

Ces caractères distinctifs prouvent que l'acide oxalique se combine avec l'urée sans la transformer en urile, et que les oxalates de ces deux bases doivent être considérés comme deux sels parfaitement distincts.

De ces résultats on peut conclure :

- 1° *Que l'urine ne contient pas d'urée, mais de l'urile ;*
- 2° *Que l'urile se trouve dans l'urine combiné avec du chlore ou de l'acide hydrochlorique dans le rapport de 6 à 8 atomes d'urile pour un at. de chlore ;*
- 3° *Qu'il peut, sous l'influence de l'acide nitrique, donner lieu à la formation d'urée dont il est le radical.*

### TROISIÈME PARTIE.

J'ai fait observer précédemment que l'analyse de l'oxalate d'urile confirmait les idées de M. Dumas sur l'existence d'un azoture d'hydrogène nouveau auquel il a donné le nom d'*amide* en le rattachant à une théorie

suivant laquelle il lui attribue, relativement à l'oxide de carbone, le même rôle que le chlore joue à l'égard des métaux. D'après ce chimiste, l'urée et l'oxamide doivent être considérées, la première comme un biamidure, la seconde comme un amidure simple d'oxide de carbone.

L'acide sulfurique concentré transforme l'urée en ammoniaque et en acide carbonique, l'oxamide en ammoniaque et en acide oxalique aux dépens des élémens de l'eau.

La potasse caustique agit sur ces deux corps d'une manière analogue.

L'eau seule transforme l'urée en carbonate d'ammoniaque à la température ordinaire et ramène l'oxamide à l'état d'oxalate d'ammoniaque lorsqu'on la fait agir sur ce corps à une température élevée.

La supposition d'un azoture d'hydrogène commun à l'urée et à l'oxamide rendait l'uniformité de ces actions difficile à expliquer autrement qu'en admettant chez les amidures d'oxide de carbone la faculté de décomposer l'eau à la manière des chlorures métalliques, l'azoture réagissant comme corps électro-négatif sur l'hydrogène, et l'oxide de carbone comme électro-positif sur l'oxigène de l'eau. M. Dumas, tout en adoptant cette théorie, l'a qualifiée lui-même de provisoire.

L'analogie avec les chlorures métalliques cesse dès que la décomposition de l'eau est opérée, puisque le corps qui s'est emparé de l'hydrogène se comporte comme une base et non à la manière des hydracides.

Il est assez difficile de se rendre compte, d'après cette théorie, de l'action de l'acide nitrique sur l'urée, surtout si on la compare avec celle qu'exerce l'eau seule

sur le même corps; et si l'on se rappelle qu'aucun acide n'a autant de tendance que le nitrique à produire de l'acide oxalique aux dépens des substances organiques, on est plutôt surpris que cet agent ne soit pas celui de tous qui convertisse le mieux l'urée en ammoniaque et en acide carbonique ou oxalique, au lieu de former avec elle une combinaison stable.

La faculté de s'hydrater que possède l'urée ne laisse pas que de jeter aussi quelques doutes sur cette partie de la théorie des amides. Si l'on s'explique que l'urée dissoute dans l'eau ne la décompose qu'à la longue, il est difficile de concevoir comment les élémens de l'eau peuvent former un hydrate avec un corps qui, dans d'autres circonstances, la décompose exactement pour former de nouvelles combinaisons beaucoup plus fixes.

Quoique ces objections aient quelque force, il n'est pas impossible de les lever. Mais la découverte de l'oxalate d'urile, combinaison saline dans laquelle l'azoture d'hydrogène joue évidemment le rôle de base, prouve que ce dernier n'a pas besoin de passer à l'état d'ammoniaque pour agir comme corps électro-positif et qu'il se combine également bien avec les acides.

On est alors tout naturellement conduit à considérer l'urée et l'oxamide comme des sels dans lesquels l'urile joue le rôle de base, et l'oxide de carbone celui d'acide.

Mais comment se rendre compte de la décomposition de l'eau par l'urée et par l'oxamide?

Il n'y a pas beaucoup d'importance à expliquer celle qui a lieu sous l'influence de l'acide sulfurique ou sous celle de la potasse, parce que la présence de ces agens

dans la liqueur complique l'action et permet difficilement de suivre le rôle de l'électricité. D'ailleurs la potasse décompose dans les mêmes circonstances et d'une manière analogue des corps azotés que rien ne prouve contenir celui que M. Dumas a désigné par le nom d'amide.

La décomposition spontanée de l'eau par l'urée est beaucoup plus importante à expliquer, puisque la production de carbonate d'ammoniaque n'est sollicitée par aucun agent étranger.

Le mode d'action que la litharge exerce sur l'oxalate d'urile fournira peut-être le moyen d'éclaircir ce point.

Après avoir projeté de la litharge pulvérisée dans une solution aqueuse un peu concentrée d'oxalate d'urile, on observe que le liquide conserve son acidité pendant plusieurs heures.

Des bulles se dégagent continuellement de la liqueur avec les mêmes apparences que j'ai observées en décomposant de l'oxalate d'urile par le carbonate de chaux. Lorsque le dégagement de bulles est complètement arrêté, la liqueur est alcaline. Elle ramène au bleu le papier de tournesol rougi et répand des vapeurs ammoniacales. L'oxalate de plomb forme une couche blanche à la surface de la litharge.

J'ai agi sur de trop petites quantités de matière pour faire l'essai du gaz dégagé; mais puisque l'oxalate d'urile se décompose par l'influence de la litharge, en fournissant de l'ammoniaque libre et de l'oxalate de plomb, il est évident que le gaz dégagé est de l'oxygène.

La marche de la décomposition de l'oxalate d'urile



par la litharge rappelle donc exactement ce qui se passe lorsqu'on décompose le même corps par le carbonate de chaux. Malgré la grande affinité de l'acide oxalique pour l'oxide de plomb ou pour la chaux, cet acide ne se combine avec eux que lorsque l'urile s'est transformé en ammoniaque aux dépens de l'eau. La décomposition de ce liquide s'opère lentement, sans que la présence d'aucun corps propre à absorber l'oxigène soit nécessaire.

On conçoit alors que si l'urile est uni avec un corps comme l'oxide de carbone, qui puisse à l'état naissant se combiner avec de l'oxigène, il se forme en même temps que l'ammoniaque, de l'acide carbonique ou de l'acide oxalique, mais la formation de ces acides est subordonnée à la production d'ammoniaque. La décomposition de l'eau ne s'opère que par l'action de l'urile seul et en vertu de sa tendance à se transformer en ammoniaque.

On conçoit aussi que l'urile ait moins de tendance à décomposer l'eau à l'état d'oxamide qu'à celui d'urée. Dans ce dernier cas, l'affinité de l'urile pour l'hydrogène n'a à surmonter que celle qui le tient en combinaison avec une proportion d'oxide de carbone, tandis que cette résistance est doublée dans l'oxamide.

Je crois donc pouvoir considérer l'oxide de carbone comme faisant fonction d'acide dans l'urée et dans l'oxamide. En le désignant pour plus de commodité par un nom qui s'accorde avec la théorie des oxacides, tel que celui d'*acide carboneux*, l'urée et l'oxamide deviennent des carbonites d'urile, et les sels d'urée des sels doubles

de la même base ; analogues au chloroꝛicarbone d'ammoniaque.

Dans cette hypothèse, adoptant pour l'acide carboné la formule de l'oxide de carbone  $CO$  ou  $\dot{C}$ , et admettant pour poids du carbone le nombre 76,437, les formules et les poids de l'urile et de ses combinaisons deviennent :

	Formules.	Poids.
Urile	$Ur = 2 Az 4 H$	201,995
Urile hydraté	$Ur \underline{\dot{H}}$	314,475
Urée	} $Ur + \dot{C}$	378,432
Carbonite d'urile		
Urée hydratée	} $Ur \underline{\dot{H}} + \dot{C}$	490,912
Carbonite d'urile hydraté		
Oxamide	} $Ur + 2 \dot{C}$	554,869
Bicarbonite d'urile		
Oxalate d'urile séché à l'air	$Ur \underline{\dot{H}} + 3 \underline{\ddot{C}} 6 \underline{\dot{H}}$	2123,016
Oxalate d'urile effleuri	$Ur \underline{\dot{H}} + 3 \underline{\ddot{C}} 3 \underline{\dot{H}}$	1785,577
Oxalate d'urée	} $2 Ur \underline{\dot{H}} + 2 \dot{C} + \underline{\ddot{C}} \underline{\dot{H}}$	1547,178
Oxalo-carbonite d'urile hydr.		
Nitrate d'urée	} $2 Ur + 2 \dot{C} + \underline{\ddot{N}}$	1433,900
Nitro-carbonite d'urile		
Chlorure d'urile de l'urine	$6 \text{ à } 8 Ur + Ch.$	

Dans l'hypothèse d'après laquelle j'ai établi le tableau qui précède, la combinaison de l'acide nitrique avec l'urée et l'hydratation de ce corps s'expliquent sans la moindre peine.

Ces formules ont entre elles une analogie frappante.

Une seule s'écarte beaucoup des autres ; c'est celle qui représente la combinaison de l'urile avec le chlore ou plutôt avec l'acide hydrochlorique. En effet, on voit que dans l'urine 6 à 8 atomes d'urile se trouvent en combinaison avec 1 at. de chlore, tandis que toutes les autres formules indiquent au moins un atome d'acide pour un atome de base.

En admettant que l'urile ait d'autant plus de tendance à former de l'ammoniaque aux dépens de l'eau qu'il est combiné avec une moins grande proportion d'acide, ce qui résulte des actions comparées de l'urée et de l'oxamide sur l'eau, on conçoit difficilement que le chlorure de l'urine puisse demeurer pendant des mois entiers exposé à l'air sous forme syrupeuse sans produire de sels ammoniacaux en quantité notable.

Mais j'ai déjà fait remarquer qu'il devait se trouver dans l'urine un corps capable de fournir à l'urile l'oxide de carbone nécessaire pour le transformer en urée sous l'influence de l'acide nitrique. En rapprochant ces deux observations, il devient probable que ce corps est un acide qui contribue à neutraliser l'urile. Si cette idée se trouve confirmée par l'expérience, ce sera une preuve de plus que l'oxide de carbone joue réellement le rôle d'acide dans les combinaisons d'urile.

*Lettre de M. Auguste de La Rive à M. Arago, sur l'Electricité voltaïque, sur l'Electricité qui accompagne les actions chimiques, et sur les Propriétés par lesquelles se distinguent les Electricités qui proviennent de sources différentes.*

.... En voulant remettre au net, pour les *Annales*, le mémoire que j'ai lu il y a environ un an à l'Institut sur l'électricité voltaïque, je suis parvenu à quelques résultats qui me paraissent nouveaux. Je viens vous en faire part, et si vous estimez qu'ils en soient dignes, oserai-je vous demander d'avoir la bonté de les communiquer à l'Académie des Sciences, qui avait accueilli avec indulgence mes premières recherches, et de leur donner une place dans votre journal.

Vous vous rappelez peut-être que parmi les points que j'avais traités dans le mémoire auquel je viens de faire allusion, il y en avait un sur lequel j'avais principalement insisté, savoir qu'il n'y a aucun développement d'électricité dans le simple contact de deux corps hétérogènes. Cependant il existait encore quelques cas dans lesquels, je l'avoue, il était difficile de découvrir, une fois que l'on avait exclu le *contact*, la cause de l'électricité développée. Tel était, en particulier, le cas du *peroxide de manganèse* et du *platine* mis en contact l'un avec l'autre : on sait que dans le *contact* de ces deux corps, l'électricité positive passe au platine, et la

négative dans le doigt ou le corps humide quelconque avec lequel on touche le peroxide. Or, en étudiant avec quelque soin ce qui se passe dans cette expérience, je me suis assuré que la production de l'électricité est due à une action chimique qui est exercée sur le peroxide de manganèse. Cette action est probablement une légère désoxydation accompagnée de la formation d'un hydrate ; elle est très faible avec l'eau distillée ; elle est plus forte, mais à des degrés différens, avec des solutions acides et alcalines, ou avec le doigt, dont l'humidité est toujours légèrement acide ou alcaline. Pour prouver que c'est à cette action et non au contact du peroxide avec le platine qu'on doit attribuer les signes électriques, j'ai remplacé le platine par une lame mince de bois aussi sèche que j'ai pu me la procurer, sans qu'elle cessât d'être conductrice ; je l'ai mise sur le plateau du condensateur, et j'ai placé sur elle le peroxide ; puis touchant le peroxide soit avec le doigt, soit avec du papier trempé dans une solution acide ou alcaline, j'ai obtenu au condensateur des signes très prononcés d'électricité positive. Pour recueillir la négative, j'ai fait l'expérience inverse : posant sur le plateau du condensateur une lame de platine, j'ai mis sur cette lame le morceau de papier humecté, sur lequel j'ai placé le peroxide que j'ai touché avec le bois ou avec le doigt très sec ; le condensateur s'est chargé alors d'électricité négative : il n'est pas nécessaire de remarquer que le contact du platine et du métal du condensateur n'est pour rien dans la production de cette électricité, qui serait d'ailleurs d'une nature contraire si elle provenait de cette cause. Ainsi

donc, il résulte de ce qui précède, que l'action chimique exercée par les corps humides sur le peroxide de manganèse (action qui est probablement dans tous les cas essentiellement désoxidante) dégage de l'électricité; que la loi de ce dégagement est que l'électricité négative passe dans le corps humide attaquant, et que la positive reste dans le peroxide, d'où elle passe dans les corps non attaquans en contact avec lui.

J'ai réussi à vérifier, au moyen du galvanomètre, les conséquences que j'avais tirées des indications de l'électroscope condensateur. Une lame de platine a été fixée à l'une des extrémités du galvanomètre, un morceau de peroxide de manganèse a été mis en communication avec l'autre; ce couple, plongé dans l'eau et dans différentes solutions acides ou alcalines, a donné naissance à un courant dans lequel le peroxide jouait constamment le rôle de l'élément négatif, c'est-à-dire que c'était de lui que partait l'électricité *négative* pour entrer dans le liquide, puis dans le platine, et revenir au peroxide à travers le fil du galvanomètre. L'intensité du courant dépendait essentiellement de la nature du liquide interposé entre les élémens du couple : elle était très prononcée avec les acides hydrochlorique et nitrique. On sait que le premier de ces acides, en donnant lieu par son action sur le peroxide de manganèse, à un dégagement de chlore, occasionne une forte désoxidation du peroxide; en employant l'acide nitrique, on voyait les bulles d'oxigène s'échapper, parce qu'il y avait formation d'un nitrate de protoxide. L'ammoniaque donnait lieu aussi à un courant passablement fort, et il y

avait formation d'un composé jaunâtre, qui était probablement un hydrate d'un sous-oxide. Un fait qui prouve l'altération chimique que le peroxide de manganèse éprouve de la part de l'eau, c'est que lorsqu'il est resté quelques jours plongé dans ce liquide, et qu'on le met avec du platine pour former un couple dans de l'acide nitrique étendu, il joue au premier moment le rôle d'élément positif, parce qu'il y a formation immédiate d'un nitrate; mais une fois que la première couche altérée par l'action prolongée de l'eau a été enlevée par l'acide nitrique, le peroxide redevient négatif; parce que, pour que l'acide nitrique puisse se combiner avec lui, il faut qu'il éprouve une désoxidation ou qu'il se change en hydrate.

Je ne vous fatiguerai pas de plus de détails sur les diverses observations que j'ai faites avec le peroxide de manganèse. Je me bornerai à une seule remarque. M. Becquerel, à qui je communiquai il y a peu de temps, à son passage à Genève, les expériences que je viens de rapporter, me dit avoir observé, en employant des cristaux de peroxide de manganèse, formant avec du platine un couple dans l'eau distillée, que pour que le courant soit sensible, il faut attendre un temps plus ou moins considérable; il paraît que le peroxide se charge et donne lieu, au moment où le circuit est fermé, à un courant instantané. J'ai en effet remarqué que l'effet est beaucoup moins prononcé avec les cristaux réguliers de peroxide de manganèse qu'avec les morceaux non cristallisés ou à cristallisation confuse; ce qui est dû à ce que l'action chimique est beaucoup plus faible sur les pre-

miers, ainsi que je m'en suis assuré directement. Mais comme le peroxide cristallisé est un très mauvais conducteur, les très petites quantités d'électricité développées par l'action chimique excessivement faible, mais continue, peuvent s'accumuler sans qu'il y ait recombinaison des deux principes, et devenir par conséquent sensibles au bout d'un certain temps. C'est à la même cause que l'on peut attribuer les effets proportionnellement plus intenses auxquels donne lieu à l'électroscope condensateur le peroxide de manganèse, lors même qu'il n'est soumis qu'à une action chimique très faible; sa conductibilité imparfaite, qu'il soit cristallisé ou non, empêche la recombinaison immédiate des deux principes électriques portés par l'action chimique, l'un dans le corps attaquant, l'autre dans le peroxide : recombinaison qui a eu lieu en très grande proportion lorsque c'est un métal qui est attaqué.

En réfléchissant aux différens phénomènes que m'avait présentés l'action chimique des liquides sur le peroxide de manganèse et sur d'autres minéraux du même genre, j'ai été conduit à examiner de plus près le développement de l'électricité qui accompagne les actions chimiques en général. Je me suis demandé, en particulier, si l'on ne pourrait pas préciser, mieux qu'on ne l'a fait jusqu'à présent, les lois de ce développement, et je crois être parvenu, sous ce rapport, à quelques résultats qui ne me paraissent pas sans intérêt.

Jusqu'ici, on se contentait de dire que dans un couple formé de deux métaux plongés dans un même liquide, c'était le métal le plus attaqué qui était positif par rapport



à l'autre, c'est-à-dire que des deux courans électriques dus à l'action du liquide sur chacun des métaux, et parcourant le circuit en sens contraire, le plus fort et par conséquent celui qui déterminait le sens du courant définitif, était celui qui partait du métal le plus attaqué. Mais qu'entendre par un corps plus attaqué qu'un autre? Je conçois que lorsqu'il s'agit de deux plaques du même métal plongées dans le même liquide, celle qui présente une surface plus étendue à l'action du liquide pourra être considérée comme plus attaquée; mais si les plaques sont différentes, ou si, étant de même nature, le liquide qui attaque chacune d'elles n'est pas le même, comment comparer le plus ou moins d'énergie des actions chimiques? Je dirai plus, c'est que si l'on attache aux mots *plus ou moins attaqués* l'idée que c'est de la vivacité ou de la promptitude seulement de l'action chimique qu'il s'agit, la loi énoncée plus haut n'est alors pas exacte; ainsi, le zinc dans l'eau pure est positif par rapport au cuivre plongé dans l'acide nitrique, et cependant, dans ce cas, le cuivre est bien plus attaqué que le zinc. Depuis long-temps je sentais la nécessité de recourir à un principe moins vague et plus vrai que celui que j'ai rappelé ci-dessus; voici celui qu'il me semble convenable de lui substituer; du moins je le soumets à votre attention.

*Toutes les fois qu'il y a combinaison chimique entre deux atomes, il y a développement d'un courant électrique dont l'intensité dépend de la nature relative des deux atomes. Toutes les fois qu'il y a décomposition chimique, et par conséquent séparation de deux atomes, il y a aussi production d'un courant électrique de*

*même intensité que celui qui résulte de la combinaison des deux mêmes atomes ; mais ce courant est dirigé en sens contraire. L'intensité des courants développés dans les combinaisons et dans les décompositions est exactement proportionnelle au degré d'affinité qui règne entre les atomes dont la combinaison ou la séparation a donné naissance à ces courants.* En parlant de courant, je n'exclus nullement l'électricité de tension, qui se manifeste lorsque l'expérience est disposée de façon à ne pas permettre au courant de s'établir ; cette électricité de tension suit, quant à sa nature, les mêmes lois que le courant suit quant à sa direction.

Les expériences qui m'ont servi à établir le principe qui précède, ont été faites simplement au moyen d'un galvanomètre multiplicateur très sensible. A l'une des extrémités de ce galvanomètre était fixée une lame de platine ; à l'autre, une pince du même métal à laquelle étaient successivement fixées les diverses substances solides que l'on voulait éprouver ; la lame de platine et la substance fixée à la pince, étaient plongées dans un liquide de manière à former un couple, et le sens du courant dépendait des effets électriques plus ou moins grands auxquels donnaient naissance les diverses réactions chimiques qui avaient lieu entre le liquide et la substance, laquelle jouait ainsi, par rapport au platine, tantôt le rôle d'un élément positif, tantôt celui d'un élément négatif.

Il est rare que l'action chimique qui s'exerce entre un corps solide et un liquide soit une action simple ; ainsi, dans l'action de l'eau acidulée sur un métal, il y a à la fois oxidation du métal, et par conséquent formation

d'un composé et décomposition de l'eau; les combinaisons sont donc accompagnées le plus souvent des décompositions dont l'effet électrique augmente ou diminue, suivant les circonstances, l'effet électrique des combinaisons. Dans l'exemple que j'ai cité d'un métal attaqué par de l'eau acidulée, l'état électrique dans lequel se constituent le métal et le liquide, négatif pour le premier et positif pour le second, est dû non-seulement à l'oxidation du métal, mais aussi à la décomposition de l'eau; ces deux actions, si elles avaient lieu séparément, au lieu d'être simultanées, tendraient en effet à développer un courant dirigé dans le même sens à cause de la manière dont l'expérience est disposée. Le principe négatif est emporté par l'oxygène dans la décomposition de l'eau; il tend donc du côté où est porté l'oxygène, c'est-à-dire vers le métal attaqué; d'autre part, il est porté dans ce métal par l'effet de l'oxidation; ainsi, il y a accord entre les résultats des deux actions. Mais il arrive aussi très souvent que ces divers effets, au lieu de s'ajouter, se contrarient, et alors le sens du courant dépend de celui qui est le plus fort. Un oxide fixé à la pince de platine et plongé dans de l'acide hydrochlorique est décomposé; il y a production d'un chlorure et formation d'eau; il y a aussi désoxidation de l'oxide; or ces deux dernières actions donnent naissance à un courant dirigé en sens contraire de celui que produit la formation du chlorure. C'est en général le premier de ces courans qui l'emporte sur le second; c'est du moins ce dont je me suis assuré avec les oxides de *plomb*, d'*étain*, de *bismuth*, de *barium*, etc. La formation du chlorure d'argent me semblerait au

contraire donner naissance à un courant plus fort que la désoxidation de l'argent. Serait-ce, à l'insolubilité du chlorure et à la grande affinité qui unit ses élémens que serait due cette exception ? Les chlorures, tels, par exemple, que le *protochlorure de mercure*, décomposés par l'acide nitrique, donnent lieu à un courant définitif qui, par sa direction, indique que le courant partiel qui résulte de l'oxidation du métal est plus fort que celui auquel donne naissance la décomposition du chlorure et la formation de l'acide hydrochlorique.

Les sulfures donnent, en général, par leur décomposition dans les acides, un courant plus faible que celui qui est produit par la formation de l'oxide ou du sel d'oxide ; aussi jouent-ils dans un acide, par rapport au platine, le rôle de l'élément positif. Quand le sulfure est décomposé sans qu'il y ait formation d'un oxide, alors il joue le rôle de l'élément négatif, le courant unique qui a lieu dans ce cas étant dirigé dans le sens de celui qui accompagne toute décomposition.

Je cherche, dans ce moment, à réunir un aussi grand nombre que je le pourrai de résultats analogues à ceux que je viens de transcrire, en employant des produits et des réactifs chimiques aussi purs que possible. Toutes les expériences que j'ai faites jusqu'ici, et qui sont déjà passablement nombreuses, s'accordent avec le principe que j'ai énoncé ; elles m'ont de plus montré l'existence d'actions chimiques dans des cas où l'on ne soupçonnerait pas d'avance qu'elles dussent exister. Le galvanomètre me paraît donc devoir devenir un instrument précieux pour les chimistes, non-seulement comme indicateur excessivement sensible de toute action

chimique, mais de plus comme pouvant donner le degré spécifique d'affinité, qui unit les divers atomes chimiques, avec une exactitude parfaite.

Cette liaison intime qui existe entre la force que nous nommons *affinité chimique* et celle que nous appelons *électricité*, me paraît propre à démontrer de plus en plus que ces deux forces ne sont que deux formes différentes sous lesquelles se manifeste une seule et même force qui réside très probablement dans la propriété que possède chaque atome de la matière de déterminer certaines vibrations dans l'éther. Mais quelles que soient les conjectures qu'on puisse faire sur la nature de ces forces, il est impossible de se refuser à reconnaître leur presque identité, surtout lorsqu'on voit le courant qui, en traversant un corps, le décompose, pouvoir être développé dans la même direction par une décomposition analogue à celle qu'il a lui-même déterminée, mais produite par un autre moyen. Il y a dans tous ces phénomènes un enchaînement de causes et d'effets qu'on ne peut expliquer qu'en les ramenant à une cause unique dont les effets se manifestent sous des formes différentes, suivant les conditions dans lesquelles ils sont produits.

Je ne terminerai pas sans remarquer que le principe que j'ai énoncé ne doit pas être confondu avec la loi trouvée par MM. Faraday et Matteucci, savoir que l'oxidation d'une quantité chimiquement équivalente de différents métaux, produit la même quantité totale d'électricité, ou du moins les mêmes effets électro-chimiques. Quand il y a oxidation de quantités équivalentes de différents métaux, il y a combinaison d'un même nombre

d'atomes chimiques, et par conséquent production d'un même nombre de courans ; mais ces courans égaux en nombre sont loin d'être égaux en intensité ; il n'est aucun physicien qui ne sache que l'oxidation d'un atome de zinc produit un courant plus fort que celle d'un atome de cuivre. Mais il paraîtrait que lorsqu'il s'agit de décompositions chimiques, c'est le nombre et non pas l'intensité individuelle des courans qui détermine l'énergie de l'effet ; de sorte que pourvu que ce nombre soit le même, l'effet reste constant quelle que soit l'intensité. Cependant il est des cas, même dans les effets électrochimiques, où cette intensité a une influence, indépendamment du nombre, en ce sens qu'aucun effet ne peut avoir lieu si les courans individuels n'ont pas une certaine intensité qui dépend de la nature des élémens dont la combinaison s'opère. C'est ce qui résulte d'un grand nombre d'expériences de MM. Becquerel et Faraday.

Ainsi, dans le développement de l'électricité par les actions chimiques, il faut distinguer le nombre des courans produits de l'intensité, ou pour m'exprimer d'une manière plus générale, du caractère individuel de chacun. Le nombre dépend, dans un temps donné, de la quantité de matière soumise à l'action chimique, de la rapidité, soit vivacité de cette action ; on peut, comme je l'ai dit, le regarder comme proportionnel au nombre des atomes chimiques combinés. L'intensité ou le caractère individuel de chaque courant dépend de la nature relative des atomes combinés ou séparés. Quelle est dans la production d'un effet la part relative du nombre et de l'intensité des courans ? C'est ce que l'on ne peut en-

core dire d'une manière bien exacte; des expériences précises et nombreuses peuvent seules résoudre cette question. Seulement il paraîtrait qu'il est possible; entre certaines limites, de compenser au moyen d'une augmentation dans leur nombre, une diminution dans l'intensité des courans; ainsi, par exemple, quoique l'intensité du courant qui résulte de l'oxidation du cuivre, soit moindre que celle qui résulte de l'oxidation du plomb, on peut, en augmentant considérablement le nombre des atomes de cuivre qui se combinent dans un temps donné, et par conséquent le nombre des courans produits, avoir un courant total plus fort que celui qui résulte de l'oxidation, dans le même temps, d'une moins grande quantité de plomb. C'est ce qui résulte de l'expérience que j'ai faite il y a déjà plusieurs années et dans laquelle le plomb est négatif par rapport au cuivre dans l'acide nitrique concentré, tandis qu'il est positif dans ce même acide très étendu. Mais si au lieu de plomb on prend du zinc, le même effet n'a plus lieu; quelque nombreux qu'ils soient, les courans résultans de l'oxidation du cuivre ne pourront surpasser en intensité ceux en beaucoup moins grand nombre qui sont dus à l'oxidation du zinc.

Dans ce qui précède, j'ai toujours entendu par intensité du courant, l'effet plus ou moins considérable qu'il produit sur le galvanomètre magnétique; or ce n'est pas seulement par des différences d'action sur ce galvanomètre, que des courans qui proviennent d'actions chimiques diverses, tout en restant égaux en nombre, diffèrent entre eux. Leur origine influe, ainsi que je m'en suis assuré, et sur leurs effets sous le rapport de la tem-

pérature, et sur leurs propriétés à être transmis plus ou moins facilement à travers des conducteurs homogènes ou à travers des diaphragmes métalliques placés dans des conducteurs liquides. Ainsi donc, comme je l'ai dit plus haut, chaque courant a un caractère ou des propriétés individuelles qui dépendent de la nature de la combinaison chimique qui lui a donné naissance; et si, au lieu de se borner aux courants d'une nature purement chimique, on étudie ceux qui ont une autre origine et qui sont développés soit par la chaleur, soit par une action mécanique, soit par l'influence des aimans, etc., on retrouve encore, ainsi que je m'en suis assuré, des différences dans leurs propriétés qui peuvent servir comme de types propres à caractériser chacun d'eux.

Je suis occupé à classer les courants d'après leurs propriétés et à déterminer, si je le puis, le rapport qui doit exister entre ces propriétés et la source qui leur donne naissance. Le nombre des faits que j'ai observés est déjà assez considérable pour me montrer que les courants électriques ne sont point homogènes et ont des différences spécifiques aussi grandes, et peut-être même plus grandes encore, mais du même genre que celles que M. Melloni a observées entre les rayons calorifiques. Je dois ajouter que M. Becquerel avait déjà remarqué que l'on peut produire des effets électro-chimiques différens, en variant la nature des réactions chimiques qui sont destinées à donner naissance à ces effets, et que M. Faraday avait ajouté quelques faits du même genre à ceux déjà observés par M. Becquerel. Mais ni l'un ni l'autre de ces deux physiciens ne semble avoir en-



visagé la question sous le point de vue général que j'ai signalé plus haut; ils me paraissent en avoir fait purement une question d'intensité, et même ne l'avoir considérée que sous le rapport de la force que doit avoir un courant pour produire certains effets chimiques en vue de la production de ces effets; ils ne se sont occupés nullement des autres propriétés, et je ne crois pas qu'ils aient eu pour but d'établir des différences spécifiques entre les courans. Or c'est précisément ce but que je me suis proposé, et quand j'aurai achevé le travail qui doit m'y conduire, je m'empresserai de vous le communiquer et de vous demander de vouloir bien lui réserver une place dans les *Annales*; j'espère que ce moment ne tardera pas et que je serai bientôt en mesure de vous transmettre, sinon la totalité, du moins la plus grande partie des recherches que j'ai entreprises sur ce sujet, qui me paraît digne de quelque intérêt.

Agréez, etc.

Genève, le 13 octobre 1835.

*P. S.* Depuis que la lettre qui précède est écrite, j'ai lu dans un compte rendu de la séance de l'Académie des Sciences du 12 octobre, que M. Peltier a trouvé des différences dans la faculté que possèdent à vaincre les mêmes résistances, des courans primitivement égaux, mais provenant de sources différentes. Ce résultat me paraît tout-à-fait d'accord avec les idées que j'ai émises dans ma lettre, et propre à confirmer ce que j'ai dit sur la nature individuelle caractéristique de chaque courant. Je rappellerai aussi que j'avais déjà en 1828 (voyez *Ann. de Chim. et de Phys.* t. XXXVI, p. 1286) montré que

la conductibilité des corps pour l'électricité n'est pas une propriété absolue, mais qu'elle varie avec l'intensité du courant et le plus ou moins grand nombre de couples qui le produisent; tellement qu'une substance plus conductrice qu'une autre pour une certaine intensité du courant, peut devenir moins conductrice que cette autre pour une intensité différente ou pour un courant de même intensité, mais provenant d'une pile composée d'un nombre de paires qui n'est pas le même.

Puisque j'ai encore l'occasion de dire quelques mots, je désire en profiter pour expliquer plus clairement que je ne l'ai fait dans ma lettre comment je compare les intensités relatives des courans dus à des actions chimiques différentes, en me mettant à l'abri de l'influence du nombre ou de la quantité de ces courans qui pourrait n'être pas la même dans les cas que l'on voudrait comparer. Le moyen le plus simple et que j'ai le plus fréquemment employé (il n'est cependant pas le seul), consiste à faire agir un liquide sur un corps composé; chaque atome composé donne lieu à deux courans inverses, l'un qui provient de la décomposition de l'atome, l'autre de la nouvelle combinaison qui remplace la première; ces deux courans sont simultanés, et le sens de la déviation de l'aiguille du galvanomètre indique lequel des deux est le plus fort. Il est clair qu'il y a ici autant de courans dus à l'une des actions que de courans dus à l'autre, et que, par conséquent, les différences d'effet ne peuvent être attribuées qu'à des différences dans les intensités individuelles de chaque courant et non à des différences dans leur nombre.

*Théorie des Acides Hydrogéniques ;*

PAR M. LONGCHAMPS.

J'ai publié, dans le mois de février 1833, un Mémoire ayant pour titre : *Exposition d'une loi à laquelle sont soumises toutes les combinaisons de la chimie inorganique, ou Nouvelle doctrine chimique.* L'habitude où l'on est souvent de juger les travaux qui se publient d'après des idées préconçues, et par conséquent sans examen, n'a pas permis aux chimistes de chercher à connaître les idées nouvelles que je présentais. Mais quand je vois les doctrines les plus célèbres méconnues et jugées sur des ouï-dire, pourrais-je m'étonner que la mienne éprouve le même sort ? En effet, s'il fut jamais une doctrine scientifique célèbre parmi les hommes, c'est incontestablement celle du *phlogistique*, dont tous les chimistes parlent encore, quoiqu'ils ne la connaissent guère. Si, pour prouver l'exactitude de cette assertion, je m'attache particulièrement à deux chimistes d'une grande célébrité, personne certainement ne voudra me prêter la moindre pensée d'une attaque personnelle ; mais les ouvrages que ces savans ont publiés présentant l'opinion fidèle de leur temps, c'est nécessairement eux que je dois citer.

M. Thénard, dans la dernière édition de son *Traité de chimie* (I, p. 39), dit, en parlant du phlogistique : « Avant Lavoisier on s'imaginait que les corps ne brûlaient qu'en laissant dégager un *principe insaisissable*,

auquel on donnait le nom de *phlogistique*. » M. Berzelius, dans l'édition française de son *Traité de chimie*, laquelle a été publiée après la lecture qu'il a faite des épreuves, et dont par conséquent le texte est parfaitement exact, dit, à l'article *Phlogistique*, « *Substance hypothétique*, au moyen de laquelle Stahl expliquait la combustion ( VIII, p. 305 ). » Ainsi il est bien incontestable que tous les chimistes admettent que le phlogistique était un *principe insaisissable*, comme le dit M. Thénard, une *substance hypothétique*, d'après M. Berzelius. J'ouvre Stahl, *Traité du soufre* (1), et je trouve qu'il se propose, page 55, d'examiner les sept points suivans sur le phlogistique : 1° sa propriété relativement au feu ; 2° la propriété qu'il a de colorer ; 3° sa combinaison intime avec d'autres substances subtiles ; 4° la façon dont il se comporte relativement à l'eau et à l'humidité ; 5° son étonnante division et atténuation ; 6° sa nature, soit dans l'état de solidité, soit dans l'état de fluidité ; 7° où il se rencontre. Nous ne nous occuperons pas de ce qu'il dit sur les six premiers points, mais seulement du septième ; car c'est là où l'on voit Stahl isolant, expérimentant sur le phlogistique comme les chimistes de nos jours isolent l'oxygène et expérimentent sur ce corps.

« Qui est-ce qui pourrait s'imaginer que dans l'huile  
 « la plus limpide, la plus fluide et la plus volatile, ce  
 « soit une substance solide, opaque, qui sans le con-  
 « tact de l'air résiste à la violence du feu, nullement

---

(1) Traduction française de l'allemand, Paris, 1766.

« volatile, qui la constitue huile, ou qui en fait un  
« mixte propre à s'enflammer ( p. 64 ) ?

« Il y a environ trente ans que j'ai proposé ce pro-  
« blème, et je demandais aux personnes auxquelles je  
« le proposais comment il pouvait se faire qu'une huile  
« essentielle, distillée, très pure, sans y joindre au-  
« cune substance corporelle, puisse être dénaturée et  
« décomposée en un instant, au point que l'on pût  
« voir clairement que sa transparence, son humidité,  
« sa fluidité étaient dues en grande partie à de l'eau  
« toute pure, et que le *principe insaisissable qui y*  
« *était combiné, était une substance solide, très opa-*  
« *que, et capable de résister au feu le plus violent;*  
« et quoique cette substance contribue très peu à son  
« poids, *elle ne laisse pas de présenter à l'œil une*  
« *très grande masse, et de donner une couleur très*  
« *extensible.*

« Lorsque j'ai proposé ce problème, je puis dire  
« avec vérité que je n'ai trouvé personne qui fût en  
« état de le résoudre; quelques gens en ont regardé la  
« solution comme impossible; d'autres ont cru que c'é-  
« tait une prétention chimérique. Cela m'a prouvé que  
« l'on allait souvent chercher bien loin des choses  
« qui sont sous nos yeux. Quand je jugeai à propos de  
« donner la solution de mon problème, *je mis simple-*  
« *ment de l'huile de térébenthine dans une cuiller, je*  
« *l'allumai à une bougie, et je reçus la suie qui s'en*  
« *élevait dans une cuiller placée au dessus de la pre-*  
« *mière ( p. 65 ). »*

Il prouve que cette suie satisfait à toutes les condi-  
tions de son problème, puis il dit : « On sent aussi très

« aisément que cette suie était pourtant *le vrai prin-*  
 « *cipe de la graisse* et de l'INFLAMMABILITÉ. En effet,  
 « pour s'en assurer, l'on n'a qu'à prendre ce noir de  
 « fumée ou cette suie, la presser dans un creuset que  
 « l'on couvrira, la faire rougir pour en dégager la por-  
 « tion d'huile inflammable qui s'y trouve; on videra  
 « ensuite le creuset, on allumera la matière avec un  
 « morceau de bois enflammé. Peu à peu cette suie se  
 « dissipera insensiblement et disparaîtra sans qu'on  
 « sache ce qu'elle peut être devenue ( p. 66 ). »

Ainsi on ne dira plus que le phlogistique ou *principe inflammable* était une *substance hypothétique*, un *principe insaisissable* (1), et les chimistes qui reconnaîtront par cet exemple remarquable qu'en jugeant sur de simples oui-dire, et en se transmettant de bouche en bouche un jugement préconçu, on s'expose à prêter à un auteur tout le contraire de ce qu'il enseigne, voudront peut-être connaître par eux-mêmes ma théorie des acides hydrogéniques, afin de ne pas porter un ju-

(1) Quelques chimistes, qui tiennent d'autant plus à leurs idées qu'ils les ont reçues sur les bancs de l'école, diront que la doctrine du phlogistique était absurde s'il est vrai que ce corps ne fût que le carbone, puisqu'il est évident que Stal attribuait souvent au phlogistique des résultats qui n'étaient pas dus au carbone, mais bien à l'hydrogène. Je ne soutiens en rien la doctrine du phlogistique; je veux seulement établir que Stal a donné les moyens d'isoler le corps qu'il appelait phlogistique, qu'il l'a en effet isolé, qu'il a expérimenté dessus: voilà toute ma thèse, et je l'établis d'après le texte de Stal, que l'on ne pourrait pas rendre ambigu, quelque torture qu'on voulût lui faire subir: mais je répète que je ne soutiens que la matérialité du phlogistique et non la doctrine, et ce sont deux choses bien différentes.

gement inconsideré sur des idées qu'ils ne connaissent pas.

La loi que j'établis s'expose en ces termes : *Il n'y a que trois combinaisons possibles entre deux élémens de nature contraire :  $2A + B$ ,  $A + B$ ,  $A + 2B$ , c'est-à-dire 2 atomes de l'élément électro-positif et 1 atome de l'élément électro-négatif ; 1 atome de l'élément électro-positif et 1 atome de l'élément électro-négatif ; enfin 1 atome de l'élément électro-positif et 2 atomes de l'élément électro-négatif.* Je ne dirai pas ici comment j'ai été conduit à établir cette loi, mais seulement comment j'ai été amené à en déduire la théorie des acides hydrogéniques.

Les chimistes ayant reconnu quatre combinaisons entre le soufre et l'oxigène, et les combinaisons entre l'azote et l'oxigène étant dans des rapports contraires à la loi, j'ai dû chercher les moyens de faire disparaître celles de ces combinaisons qui ne se soumettent pas à cette loi, et j'y suis parvenu en réfléchissant à la combustion du soufre dans l'oxigène, et remarquant que cette combustion ne peut jamais donner lieu qu'à une formation d'acide sulfureux. L'acide sulfureux est donc le terme de la combinaison du soufre et de l'oxigène, et j'ai dès lors considéré l'acide sulfurique comme étant en dehors de cette combinaison, et je n'ai plus vu dans cet acide qu'un composé binaire formé d'acide sulfureux et du corps nommé deutoxide d'hydrogène, que j'appelle *oxide hydrogénique*, pour me soumettre à la règle imposée par la nomenclature, qui donne la terminaison en *ique* au second degré d'oxigénation ; telles sont les expressions *oxide ferrique*, *oxide plombique*, etc. Ap-

pliquant cette théorie à l'acide nitrique, ce corps n'a plus été pour moi qu'une combinaison d'acide nitrique et d'oxide hydrogénique. Voici, d'après la théorie que j'expose, quelle est la nature des quatre combinaisons du soufre et de l'oxigène :

1 at. de soufre	}	forment l'acide hypo-
1 at. d'oxigène		
1 at. de soufre	}	forment l'acide sulfu-
2 at. d'oxigène		
2 at. d'acide sulfureux	}	forment l'acide hypo-
1 at. d'oxide hydrogénique		
1 at. d'acide sulfureux	}	forment l'acide sulfu-
1 at. d'oxide hydrogénique		

Les combinaisons de l'azote et de l'oxigène s'établiront ainsi :

2 at. d'azote	}	forment l'oxide d'a-
1 at. d'oxigène		
1 at. d'azote	}	forment le gaz ni-
1 at. d'oxigène		
1 at. d'azote	}	forment l'acide ni-
2 at. d'oxigène		
2 at. d'acide nitreux	}	forment l'acide nitri-
1 at. d'oxide hydrogénique		

Certainement, pour quiconque ne tiendra pas déraisonnablement à ses idées, on conviendra que les combinaisons du soufre et de l'oxigène, de l'azote et de l'oxigène, ainsi considérées, ne présentent rien qui répugne, même dans la doctrine actuellement admise ; et si nous considérons les sulfates qui contiennent de



l'eau de cristallisation, tels que le sulfate de soude ou de chaux, on admettra facilement que la combinaison est formée par l'union de la base, de l'acide sulfureux et de l'oxide hydrogénique; mais pour les sels qui n'admettent point d'eau dans leur composition, tels que les sulfates de potasse, de plomb, etc., il faut ou changer la doctrine chimique actuelle, ou rejeter la loi que j'ai exposée,

Voici donc comment je considère les sulfates dans le Mémoire que j'ai publié en 1833 :

« Lorsqu'on veut s'assurer si une hypothèse chimique est fondée, il faut en mettre le résultat en contact avec tous les corps connus, pour voir si elle satisfait à toutes les conditions. Combinons donc l'acide sulfureux hydrogénique avec les bases. Depuis long-temps j'avais remarqué qu'à un petit nombre d'exceptions près, les acides ne se combinent avec la base qu'à un seul degré d'oxidation de ces bases; ainsi la litharge se combine avec l'acide sulfurique, mais l'oxide puce n'entre pas en combinaison avec cet acide. Pourquoi? car je suis de ces hommes qui n'admettent pas d'effets sans cause. Lorsque je fais agir de l'acide sulfureux hydrogénique sur de la litharge, que devient l'oxigène de l'oxide hydrogénique? Cet oxigène se porte sur la litharge, la convertit en oxide puce, et celui-ci se combine avec l'acide sulfureux. Ainsi les sulfates, les nitrates ne sont pas ce que les chimistes pensent; ce ne sont pas, comme ils le croient, des combinaisons des oxides en *eux*, mais bien des combinaisons des oxides en *ique*. Le sulfate de potasse est le résultat de la combinaison de l'oxide jaune de potassium, appelé deutoxide, avec l'acide sulfureux;

le sulfate de cuivre est le résultat de la combinaison de l'acide sulfureux avec l'oxide de cuivre produit par M. Thénard dans ses travaux sur l'oxide hydrogénique. Je ne pousserai pas plus loin ces considérations : tout le monde voit actuellement ce que c'est qu'un sulfate et un nitrate. »

Dans les sulfates l'oxigène est en même proportion dans la base que dans l'acide (1). C'est une combinaison de la forme  $(A + 2B) + (A' + 2B')$ , c'est-à-dire 1 atome de l'élément électro-positif avec 1 atome de l'élément électro-négatif ; enfin c'est un sel neutre. Dans les nitrates, l'oxigène de l'acide est deux fois celui de la base, puisque 2 atomes d'acide nitreux, contenant 4 atomes d'oxigène, se combinent à 1 atome de potassium, par exemple, uni à 2 atomes d'oxigène, savoir : 1 atome qui constitue la potasse, et 1 autre atome provenant de l'oxide hydrogénique, lequel constitue alors l'oxide jaune. Les nitrates forment donc une combinaison de la forme  $(A + 2B) + 2(A' + 2B')$ , c'est-à-dire 1 atome de l'élément électro-positif avec 2 atomes de l'élément électro-négatif ; enfin ce sont des bi-sels. Ainsi, par exemple, le sulfate de potasse est un sel neutre, le nitrate de potasse est un bi-sel. Mais il faut bien observer que les bi-sels de la doctrine que je présente ne sont pas les bi-sels des chimistes ; ceux-ci sont une combinaison binaire du sel neutre et de l'acide hy-

---

(1) Un atome de base contenant deux atomes d'oxigène, ce qui forme l'élément électro-positif de la combinaison saline ; un atome de soufre, deux atomes d'oxigène qui forment l'élément électro-négatif de cette combinaison.

drogénique. Ainsi le sulfate acide de potasse est une combinaison de sulfate de potasse neutre avec l'acide sulfureux hydrogénique.

Je crois, quant à ce qui concerne l'acide sulfurique, l'acide nitrique, l'acide phosphorique, etc., que beaucoup de chimistes conviendront qu'il est plus simple de considérer ces acides comme le résultat de la combinaison des acides sulfureux, nitreux, etc., avec l'oxide hydrogénique, que d'admettre, comme on le fait actuellement, qu'ils sont le résultat de la combinaison, l'un, d'un atome de soufre et de 3 atomes d'oxigène; l'autre, de 2 atomes d'azote et de 5 atomes d'oxigène.

D'une autre part, ne trouve-t-on pas dans les propriétés de l'oxide hydrogénique celles que montrent les acides sulfurique et nitrique, soit lorsqu'ils agissent sur les matières organiques, soit lorsqu'ils agissent sur les corps métalliques? Et alors notre raison ne nous dit-elle pas qu'il est plus probable que l'acide sulfureux tient son caractère nouveau plutôt de sa combinaison avec l'oxide hydrogénique qu'il n'est probable qu'il le reçoit de sa combinaison avec l'oxigène? L'acide sulfureux, je ne saurais assez appuyer sur ce fait, est le terme de la combinaison que peuvent contracter directement le soufre et l'oxigène; et l'on sait, d'ailleurs, avec quelle instantanéité l'acide sulfureux et l'oxide hydrogénique réagissent l'un sur l'autre. Les chimistes disent que dans ce cas l'oxide hydrogénique se décompose pour produire de l'acide sulfurique, moi, je dis qu'il ne se décompose pas, mais qu'il se combine.

La conversion en acide sulfureux et oxigène de l'acide sulfureux hydrogénique qui passe dans un tube forte-

ment chauffé ne vient-elle pas encore à l'appui de mon système ? Il me semble que ce phénomène s'explique plus facilement dans ma théorie que dans celle qui est admise aujourd'hui. Dans le système actuel, quels sont les élémens de l'acide sulfurique ? l'oxygène et le soufre. Dans mon système c'est l'acide sulfureux et l'oxide hydrogénique. Or, dans ce dernier cas, il est facile de voir quels peuvent être les effets de la chaleur appliquée à ce corps, et ils sont conformes aux résultats de l'expérience ; mais dans le système actuel on ne voit pas pourquoi la chaleur disloquerait la combinaison pour la convertir en acide sulfureux et oxygène.

En admettant la combinaison de l'acide sulfureux avec l'oxide hydrogénique, nous avons une théorie satisfaisante de tous les phénomènes qui se produisent lors de la formation, dans les chambres de plomb, de l'acide appelé sulfurique, ainsi que je le ferai voir dans un Mémoire sur les produits de la combustion du soufre (1).

Enfin, si vous admettez que les acides sulfurique et

(1) Voici la théorie qui se déduit de la doctrine des acides hydrogéniques, qui est aussi simple que satisfaisante :

1 atome d'acide sulfureux,	} s'unissent dans l'atmosphère de la chambre.
2 atomes d'acide nitreux,	
1 atome d'acide hydrogénique,	

Lorsque le composé vient au contact du liquide,

1 atome d'acide sulfureux,	} s'unissent pour former un atome d'acide sulfureux hydrogénique.
1 atome d'oxide hydrogénique,	

2 atomes d'acide nitreux se séparent pour retourner dans l'atmosphère de la chambre.

La matière cristalline contient l'oxide hydrogénique nécessaire pour former :

Ou de l'acide sulfureux hydrogénique

nitrique résultent de la combinaison des acides sulfureux et nitreux avec l'oxide hydrogénique, alors, dans la nécessité où vous êtes d'admettre ma composition des sels, vous voyez disparaître ces relations aujourd'hui si variables entre l'oxigène des acides et celui des bases : tantôt le rapport de 2 à 1 dans les carbonates, tantôt celui de 3 à 1 dans les sulfates, tantôt celui de 5 à 1 dans les nitrates, etc.; enfin ces rapports encore plus nombreux, mais en sens inverse, que l'on a admis dans la composition des sous-sels. Dans la doctrine que je présente, les sels, qu'ils soient acides, ou neutres, ou basiques, contiendront toujours, d'après la loi, ou 2 atomes d'oxigène dans l'acide et 1 dans la base, ou 1 atome d'oxigène dans l'acide et 1 dans la base, ou enfin 1 atome d'oxigène dans l'acide et 2 dans la base.

Je rappellerai à l'appui de ma théorie de composition des sulfates et des nitrates, la réaction instantanée qu'exercent l'acide sulfureux et l'oxide puce de plomb lorsqu'on les met en contact. N'est-il pas plus raisonnable de penser que ces deux corps s'unissent, que d'admettre, selon le système actuel des chimistes, que bien vite l'oxide puce se débarrasse d'un atome d'oxigène pour en revêtir l'acide sulfureux ?

Voilà les faits que j'ai apportés à l'appui de la théorie

Ou de l'acide nitreux hydrogénique.

Si cette matière cristalline, lorsqu'elle vient au contact du liquide de la chambre, forme de l'acide sulfurique préférablement à de l'acide nitrique, c'est que le premier a plus d'affinité avec l'eau que le dernier; et la preuve en est, qu'on amène l'acide nitrique au dernier degré de concentration en le distillant avec l'acide sulfurique, qui retient l'eau de l'acide nitrique.

des acides hydrogéniques lorsque je l'ai présentée dans mon Mémoire; mais aujourd'hui cette théorie reçoit une application importante par l'explication heureuse qu'elle donne de la composition du nouvel acide et des sels que M. Pelouze a récemment fait connaître. L'acide nouveau a été formé par l'absorption d'un atome d'acide sulfureux et de 2 atomes de deutoxide d'azote au moyen d'une base, ce qui revient à 1 atome de soufre, 2 atomes d'azote, 4 atomes d'oxygène, et par conséquent c'est la même composition que celle de l'acide sulfurique lorsqu'on substitue l'hydrogène à l'azote, puisqu'on a 1 atome de soufre, 2 atomes d'hydrogène, 4 atomes d'oxygène. Si vous admettez la théorie des acides hydrogéniques, le deutoxide d'azote joue dans l'acide découvert par M. Pelouze le même rôle que le deutoxide d'hydrogène dans l'acide sulfureux hydrogénique; par conséquent ils sont analogues, et par cette raison je donne au nouvel acide la dénomination d'acide sulfureux azotique, et si vous combinez cet acide avec les bases, le deutoxide d'azote leur abandonne 1 atome de son oxygène, de même que le fait l'acide sulfureux hydrogénique, et l'oxide d'azote mis à nu joue le rôle d'eau de cristallisation. Et en effet cet oxide d'azote se dissipe lentement à l'air comme un sel qui s'effleurit perd son eau de cristallisation. Si au contraire vous restez dans la doctrine actuelle, le sel formé par M. Pelouze est un sel double, résultat de l'union d'un sulfite et d'un nitrite. Or, comment ces deux sels, à l'état sec, réagiraient-ils l'un sur l'autre pour former d'une part un sulfate, et dégager de l'autre de l'oxide d'azote? Il est vrai que M. Pelouze considère la combinaison

comme étant formée d'une base et d'un acide particulier qui se compose de 2 atomes d'azote, 1 atome de soufre, et 4 atomes d'oxygène. Alors il faut que sans cause quelconque de réaction 1 atome d'oxygène se disloque et aille chercher les 2 atomes d'azote. Si les chimistes veulent bien y réfléchir, le dégagement de l'oxide d'azote est inexplicable dans leur théorie, ou du moins ils ne donneraient que des explications qui froisseraient la raison, tandis qu'il est des plus simples dans celle des oxides hydrogéniques.

J'ai présenté dans ce Mémoire la théorie des acides hydrogéniques, et j'ai fait voir comment, lorsque ces corps agissent sur les oxides, l'oxygène de l'oxide hydrogénique se porte sur la base pour l'élever au second degré d'oxygénation. Jusque-là je ne vois pas qu'il y ait contre ce système des objections bien sérieuses à présenter; car rien ne choque rudement les idées reçues, et quelques chimistes pourront être frappés de la simplicité que cette théorie porte et dans la composition des acides et dans celle des sels; mais lorsqu'il s'agit d'étendre ses vues jusque dans leurs derniers termes, les conséquences auxquelles j'arrive lorsque je fais agir les acides hydrogéniques sur les métaux renversent toutes les idées de notre temps; en sorte que lorsqu'on fait agir l'acide sulfureux hydrogénique étendu d'eau sur le fer, l'hydrogène qui est produit ne provient pas de la décomposition de l'eau, mais il existait combiné avec la base du fer. Je voudrais, dans ce moment, ne pas poursuivre l'exposition de ces vues, que l'on trouvera complètement développées dans le Mémoire que j'ai publié en 1833; car je désirerais que les chimistes portassent

leur attention sur la théorie des acides hydrogéniques , et je ne voudrais pas , en froissant tous leurs sentimens , nuire ainsi aux idées qu'ils peuvent adopter. Dans tous les cas , je n'aurai pas à me plaindre si les chimistes refusent d'examiner la théorie des acides hydrogéniques et la rejettent sans la connaître , alors que depuis plus de quarante ans ils parlent du phlogistique sans avoir jamais cherché à apprendre dans Stahl ce que c'était que ce corps ; en sorte qu'ils pensaient que c'était une substance imaginaire , et cependant Stahl l'isolait et l'expérimentait tout aussi bien que nous pouvons isoler l'oxygène et expérimenter sur ce corps.

---

*Deuxième Mémoire sur l'Amidon de Pommes de terre ;*

PAR R. T. GUÉRIN-VARRY.

Lu à l'Académie royale des Sciences le 1<sup>er</sup> février 1836.

Le mémoire que j'ai l'honneur de présenter à l'Académie est divisé en deux parties : dans la première j'examine quelles sont les matières organiques qui accompagnent la fécule de pommes de terre préparée avec de l'eau distillée, et je donne les solutions de plusieurs problèmes, entre autres de ceux qui avaient été proposés par la commission de l'Institut chargée d'examiner les divers travaux sur la fécule amyloïde.



La seconde partie renferme l'analyse immédiate de l'amidon, ainsi que les analyses élémentaires de cette substance, de l'amidine, de l'amidin tégumentaire, de l'amidin soluble, et des tégumens insolubles dans l'eau et dépourvus de la propriété de bleuir avec l'iode.

## PREMIÈRE PARTIE.

### § I.

Dans mon premier mémoire sur l'amidon, j'ai annoncé que la fécule de pommes de terre préparée avec de l'eau distillée, ne contient comme substances organiques étrangères que de la chlorophylle et une matière d'apparence cireuse.

M. Payen y admet, outre plusieurs corps inorganiques, une huile volatile toute formée, qui ne réside que dans les tégumens, auxquels elle communique une saveur très désagréable. Il dit aussi que toutes les féculs de pommes de terre qu'il a examinées font virer au bleu le papier rouge de tournesol, et qu'elles renferment du carbonate de chaux. La propriété alcaline que ce chimiste a signalée dans ces féculs, tient sans aucun doute aux eaux dont on se sera servi pour les laver. Car lorsqu'on fait usage d'eau distillée, la fécule de pommes de terre intégrale ou écrasée est parfaitement neutre aux réactifs les plus sensibles.

M. Payen attache une haute importance à cette huile volatile, et lui fait jouer un très grand rôle. En effet, il affirme qu'elle se trouve dans les produits de la distillation de l'amidon, dans l'empois, dans le pain de fécule,

tandis que son goût n'est plus sensible dans le pain de dextrine ; enfin l'auteur ajoute qu'on la rencontre encore dans les végumens éliminés par la diastase, et dans l'alcool avec lequel on lave la fécule à froid (*Ann. de Ch. et de Phys.* t. LIII, p. 82).

Dans l'intention d'extraire cette huile, je procédai comme il suit :

*Première expérience.* 3 kilogrammes de fécule et 24 kilogrammes d'eau donnèrent à 70° un empois qui fut chauffé au bain-marie à 100° dans une appareil distillatoire : on arrêta l'opération après avoir obtenu 6 litres d'un liquide clair qui avait l'odeur et la saveur de l'empois. Il était neutre aux réactifs colorés, et ne développait pas la plus légère couleur avec la solution d'iode. Le récipient florentin dans lequel on recueillit ce liquide et les diverses parties de l'alambic ne contenaient pas la moindre trace d'huile volatile.

Cette expérience s'accorde avec les observations de M. Dubrunfaut, qui n'a jamais trouvé d'huile volatile, même en agissant sur plusieurs quintaux de fécule de pommes de terre réduite à l'état d'empois.

*Seconde expérience.* 1 kilogramme de fécule de pommes de terre fut mis en digestion, à la température ordinaire, pendant 40 heures, avec un kilogramme d'alcool marquant 95°, qu'on vend comme pur dans le commerce ; au bout de ce temps, on exposa le mélange à 70° pendant 2 heures ; après quoi on décanta le liquide surnageant. On fit deux autres traitemens consécutifs semblables au premier : les liqueurs alcooliques, réunies et filtrées, furent distillées au bain-marie jusqu'à ce qu'il en restât environ 50 centimètres cubes dans la cornue. Ce liquide

renfermait très peu de chlorophylle et d'une matière d'apparence cirreuse, outre une très petite quantité d'une huile jaunâtre, dont l'odeur et la saveur étaient parfaitement semblables à celles que développe l'huile qu'on rencontre dans l'alcool de pommes de terre non purifié.

Présumant que cette huile était due à l'impureté de l'alcool dont je m'étais servi, je purifiai quelques litres de ce liquide par des distillations répétées, puis je recommençai l'expérience précédente. Je n'obtins que de très petites quantités de chlorophylle et de matière d'apparence cirreuse, sans la moindre trace d'huile volatile.

Si donc M. Payen a trouvé dans la féculé, et principalement dans les tégumens, une petite quantité d'huile volatile, c'est parce qu'il aura employé de l'alcool qui en contenait.

Cette huile, qu'on rencontre dans l'eau-de-vie de pommes de terre, a été décrite et analysée récemment par M. Dumas. Ce savant chimiste se fondant sur le travail de M. Payen, la regarde comme étant toute formée dans les tégumens de l'amidon.

Les expériences que je viens de rapporter prouvent évidemment qu'elle n'existe pas toute formée dans ces tégumens. MM. Dubrunfaut et Beadant se sont assurés qu'elle prend naissance pendant la fermentation alcoolique de l'empois de fécule.

M. Payen persuadé que cette huile volatile était contenue dans les tégumens de la fécule de pommes de terre, et qu'elle communiquait à celle-ci une saveur désagréable, imagina de séparer les tégumens du reste de la fécule à l'aide de l'orge germée. Il obtint une substance qu'il nomma *dextrine brute*, avec laquelle il fit préparer du

pain qui reçut le nom de *pain de dextrine*. L'auteur le regarde comme étant plus agréable au goût et d'une digestion plus facile que le pain confectionné avec la fécule entière.

Je pense comme ce chimiste que le pain de dextrine doit être plus agréable au goût que celui dans lequel on fait entrer de la fécule de pommes de terre ; la raison en est qu'on trouve toujours dans le premier une certaine quantité de sucre provenant d'une part de l'orge germée employée à préparer la dextrine, et de l'autre part de la réaction de la diastase sur l'empois d'amidon, tandis que la fécule de pommes de terre est dépourvue de matière sucrée. Mais ce n'est pas parce que l'un de ces pains est privé de tégumens, et que l'autre en renferme, puisque, d'après mes expériences, ces tégumens sont insipides ; en outre la dextrine ne peut contribuer en rien à donner un goût agréable au pain, puisque, suivant M. Payen, elle n'a pas de saveur.

J'ajouterai à ces preuves ce que tout le monde est à même de vérifier journellement, savoir que les pommes de terre à l'état normal, cuites à la vapeur, n'ont aucune saveur désagréable.

Quant à ce qui regarde la digestion, on ne peut pas affirmer que le pain fait avec de la fécule soit moins facile à digérer que celui qui est privé de tégumens. En admettant même avec M. Payen, que ces derniers fussent d'une digestion moins facile que la fécule qui en est dépouillée, ils devraient avoir une action insensible, puisque, suivant le dernier travail de ce chimiste, il entre à peine des traces de tégumens dans la composition immédiate de la fécule.

L'Académie se rappelle peut-être qu'on lui a présenté, il y a environ deux ans, du *pain de dextrine*, qui figura ensuite parmi les produits de l'industrie à la dernière exposition. On vanta beaucoup ce pain, et on le regardait comme économique. Il paraît que depuis ce temps on a reconnu qu'il n'avait pas toutes les qualités qu'on lui attribuait alors, car aujourd'hui on a remplacé la *dextrine brute* par le *sirop de dextrine*. Le seul boulanger de la capitale qui vende encore quelques pains de dextrine, m'a assuré récemment que parmi les inconvéniens qu'offrait l'emploi de la *dextrine brute*, c'était principalement son goût peu agréable qui l'avait fait rejeter. Le pain confectionné avec le *sirop de dextrine* a une légère odeur d'empois, et une saveur sucrée lorsqu'on ne fait qu'y goûter; mais si l'on continue à en manger, on sent un arrière-goût particulier qui est désagréable.

On ne peut donc pas le substituer au pain ordinaire comme on l'avait proposé.

On le prépare comme le pain de froment, excepté qu'on y fait entrer du *sirop de dextrine* à la place de levain aigri.

Il résulte évidemment de ce qui précède :

1° Que le pain de dextrine n'est que du pain ordinaire dans lequel on introduit une certaine quantité de sucre de fécule et de matière gommeuse dite *dextrine*.

2° Qu'il coûte plus cher que le pain ordinaire, puisqu'on remplace le levain aigri par du sirop de dextrine dont le prix est plus élevé que celui du levain.

3° Qu'il a une odeur et une saveur peu agréables, et que s'il n'est pas aussi amer que le pain fait avec de la

fécule seule, cela ne tient pas à ce qu'il est privé de végumens.

Les prix de revient du pain de dextrine, de la dextrine et du sirop de dextrine étant plus élevés que ceux des produits qu'ils étaient destinés à remplacer, les arts n'ont rien gagné à ces découvertes, et la plupart des personnes qui se sont livrées à ce genre d'industrie ont perdu des sommes considérables. Ce qu'il est facile de concevoir quand on saura que la dextrine et le sirop de dextrine qui, dès l'origine de leur apparition dans le commerce, semblaient avoir une certaine chance de succès, sont à peine demandés aujourd'hui.

Qu'il me soit permis de faire remarquer qu'autant la chimie peut rendre de services aux industriels lorsqu'elle les éclaire sur leurs propres intérêts, autant elle leur nuit en proclamant comme bons et économiques des produits qui sont loin de l'être.

## § II.

La commission de l'Institut en terminant son rapport sur divers mémoires qui traitent de la fécule amyliacée, proposa quatre problèmes relatifs à l'amidon de pommes de terre; l'un des plus importans consistait à faire l'analyse immédiate de cette substance; j'en donne la solution dans la seconde partie de ce travail. Je vais présenter les expériences à l'aide desquelles je suis arrivé à résoudre les trois autres.

*Premier problème.* L'amidon et l'iode deviennent-ils bleus au milieu de l'eau privée d'air?

Voici comment j'ai opéré.

Après avoir introduit de l'eau et de l'amidon dans un tube de verre fermé à une extrémité, je tins la liqueur en ébullition jusqu'à ce que tout l'air fût chassé ; je cassai l'extrémité effilée du tube sous le mercure, et j'y fis passer une ampoule de verre contenant de l'iode purgé d'air. Cette ampoule ayant été brisée, la liqueur et les végumens prirent une belle couleur bleue semblable à celle que développa dans l'air une portion du liquide bouilli avec de l'amidon.

J'ai fait une seconde expérience en introduisant dans un *marteau d'eau* de l'iode par le procédé que je viens d'indiquer, et de l'amidon non crevé qui avait été exposé sous l'eau dans un tube de verre à une température de 50°, afin d'expulser l'air adhérent aux globules. La couche d'eau située à une distance convenable du fond du tube fut portée à l'ébullition de manière à ne pas faire éclater ces globules et à produire le vide. J'observai, comme dans l'expérience précédente, une belle teinte bleue en mettant l'amidon en contact avec la solution aqueuse d'iode.

*Deuxième problème.* L'amidon chauffé seul au milieu de l'eau pure ou salée, en un vase clos et distillatoire, donne-t-il un produit susceptible de bleuir par l'iode ?

J'ai fait voir précédemment, en recherchant l'huile volatile dans l'empois d'amidon, que le liquide distillé ne contient pas la moindre trace d'un produit susceptible de bleuir avec l'iode.

J'ai recommencé cette expérience en employant de l'eau saturée de sel marin, et je suis arrivé au même résultat qu'avec l'eau pure.

Ainsi l'amidon et l'iode se comportent de la même manière avec l'eau privée et non privée d'air.

L'eau pure ou salée, distillée sur de l'amidon, fournit un liquide qui ne développe aucune couleur avec l'iode.

*Troisième problème.* L'amidon traité par la diastase et l'eau dans un appareil distillatoire, soit contenant de l'air, soit n'en contenant pas, donne-t-il un produit qui bleuisse avec l'iode?

J'ai démontré dans un mémoire présenté à l'Académie le 5 mai dernier, que le produit de la distillation en vase clos d'un mélange d'eau, de diastase et d'amidon ne manifestait aucune couleur avec l'iode.

Cette expérience ayant été faite dans le vide, a fourni un liquide dont les propriétés étaient les mêmes que celles de la liqueur de l'expérience précédente.

MM. Edwards et Colin, dans un travail qui a pour titre : *de l'Influence de la température sur la germination* (*Ann. des Sciences nat.*, mai 1834), annoncent avoir constaté par l'expérience que des graines de céréales mises dans un sol humide dont la température est de 45°, perdent même au bout de quelques heures la faculté de germer, tandis que dans un sol sec, à la même température, ces graines conservent cette faculté.

Ces savans soupçonnant que l'altération de la fécule contenue dans les céréales soumises à leurs expériences, avait une grande part aux phénomènes qu'ils ont observés, en ont exposé dans une étuve à 45° dans deux conditions différentes. Dans l'une, la fécule était mêlée avec un peu de ce liquide; il s'est formé à cette basse température, et après deux jours, de l'acide carbonique et de l'acide acétique. C'est à dire les deux produits qui



constituent les deux sécrétions distinctives de la germination.

Ces résultats sont d'une haute importance, puisque, suivant MM. Colin et Edwards, ils servent à expliquer en grande partie pourquoi certaines céréales germent ou ne germent pas lorsqu'elles ont été exposées dans les circonstances dont nous venons de parler. Mais comme ils ne s'accordent pas avec ce que j'ai rapporté dans un mémoire lu à l'Institut le 5 mai dernier, je fus conduit à répéter les expériences de ces savans.

Je regrette beaucoup que MM. Colin et Edwards n'aient pas donné les proportions de fécule, d'eau, d'acide carbonique, et s'il leur eût été possible d'acide acétique qu'ils ont trouvées; en outre qu'ils n'aient pas mieux précisé le temps qu'ont duré leurs expériences. Comme ils indiquent deux jours, j'ai supposé qu'ils entendaient par là deux fois 24 h.

En conséquence, 30 gr. d'amidon de pommes de terre, neutre aux réactifs les plus sensibles, et préparé avec de l'eau distillée, furent desséchés à 25° et introduits avec 30 gr. de cette même eau dans un flacon muni d'un tube propre à recueillir les gaz sur le mercure. On tint ce flacon pendant 48 h. entre 45 et 46°. Les gaz contenus soit dans le flacon, soit dans l'éprouvette sous laquelle s'engageait le tube, ne donnèrent pas d'absorption sensible par la potasse. La liqueur ne répandait pas la moindre odeur d'acide acétique; elle ne rougissait pas le papier de tournesol légèrement bleui. Les globules d'amidon vus au microscope étaient intacts.

Une seconde expérience faite en même temps que la

précédente avec de la fécule seule, a offert des résultats identiques à ceux que je viens de rapporter.

Pensant que les acides carbonique et acétique trouvés par MM. Colin et Edwards étaient dus à l'impureté de la fécule qu'ils avaient employée, je recommençai les deux expériences ci-dessus avec de l'amidon de pommes de terre pris dans le commerce. Le gaz du flacon qui contenait de l'eau et de la fécule était mélangé avec la onzième partie de son volume d'acide carbonique, tandis que le gaz du flacon où il n'y avait que de la fécule renfermait la vingt-cinquième partie de son volume de cet acide. L'eau du premier flacon rougissait faiblement le papier de tournesol qui, desséché au contact de l'air, redevenait bleu.

Dans l'une et l'autre de ces deux dernières expériences, je n'ai pas senti la plus légère odeur d'acide acétique. Les globules d'amidon examinés au microscope avec le plus grand soin, avaient le même aspect qu'avant d'avoir été soumis aux traitemens précédens.

D'après ce que je viens de rapporter, si MM. Colin et Edwards ont trouvé de l'acide carbonique et de l'acide acétique, c'est parce qu'ils se seront servi de fécule renfermant des substances capables d'éprouver la fermentation acide dans les circonstances où ils ont opéré.

La faculté de germer que perdent les graines de certaines céréales, même au bout de quelques heures de séjour dans un sol humide dont la température est de 45°, ne peut donc être attribuée en grande partie à l'altération éprouvée par la fécule pure et humide à 45°. Mais de ce que l'amidon *pur* extrait de la pomme de terre ne subit aucune altération dans les circonstances mentionnées

plus haut, je suis bien éloigné d'en conclure que celui qu'on rencontre dans les graines n'en éprouverait pas dans les mêmes circonstances. Car la fécule dans les céréales étant toujours accompagnée soit de gluten, soit d'autres matières fermentescibles, on conçoit que celles-ci doivent avoir une grande influence pour déterminer l'altération de la fécule qui, si elle était seule, pourrait ne subir aucune modification dans sa constitution.

M. Th. de Saussure (*Ann. de Ch. et de Phys.*, t. XI, p. 387) dit que l'amidon jouit de la propriété de donner avec l'acide sulfurique un composé cristallisable.

J'ai répété trois fois l'expérience consignée par le savant chimiste de Genève, en suivant son procédé et en prenant les précautions qu'il indique; mais je n'ai pas obtenu de cristaux. Je me suis procuré une matière d'apparence gommeuse qui, lavée à plusieurs reprises avec de l'alcool à 38° et desséchée à la température ordinaire, avait la forme de plaques. Celles-ci vues au microscope offraient les unes des faces rectangulaires, les autres des faces hexagonales, d'autres des faces pentagonales, etc.; toutes ces formes n'étaient qu'accidentelles comme il était facile de le vérifier; du reste ces plaques n'avaient pas la régularité des matières cristallisées. Traitées par l'eau froide, elles ne s'y sont dissoutes qu'en partie : le liquide filtré, transparent, est neutre aux réactifs colorés; il prend une couleur pensée par la solution aqueuse d'iode; il donne avec le chlorure de barium un précipité insoluble dans l'acide nitrique.

Il est probable que M. Th. de Saussure aura été induit en erreur par l'apparence cristalline de ces plaques et par leur transparence. Je tiens de M. Thenard qu'il n'a

pu se procurer des cristaux en suivant le procédé décrit par ce chimiste.

## SECONDE PARTIE.

### § I.

Les Commissaires de l'Institut chargés du rapport sur mon premier mémoire concernant l'amidon, considérant que j'avais employé l'eau à 100° pour préparer l'*amidinsoluble* et l'*amidine*, m'ont objecté que ces substances pourraient être le résultat d'une transformation que l'amidon aurait subie dans l'eau bouillante.

Sentant toute la force de cette objection, j'ai recommencé l'analyse immédiate de cette substance en évitant l'emploi de la chaleur. La fécule de pommes de terre dont je me suis servi dans toutes mes expériences a été préparée avec de l'eau distillée, et mise en digestion à la température de 30° avec de l'alcool pur à 95 centièmes, jusqu'à ce que ce liquide ne lui enlevât plus de chlorophylle et de matière d'apparence cireuse. Je l'ai privée de l'alcool qu'elle retient au moyen d'eau à 30°, puis elle fut exposée dans un milieu dont la température varia de 25 à 30°.

Dans mon premier travail, je m'étais contenté de dessécher l'amidon à 100° dans l'air, et j'avais trouvé que 100 parties perdaient 11,35 d'eau; mais en réfléchissant à l'avidité qu'il a pour ce liquide, je pensai qu'il pourrait encore en retenir à cette température. En conséquence j'en chauffai 10 gr. à 135° dans le vide sec pendant 4 h.; la perte fut de 20,1805. Une seconde expérience donna

2<sup>6</sup>,803. Je fis une troisième expérience à 140°, la perte n'augmenta pas.

La fécule soumise à ces degrés de chaleur ayant été examinée au microscope ne parut pas altérée ; elle ne céda rien à l'eau froide.

50 gr. d'amidon laissèrent après l'incinération 0<sup>6</sup>,015 pour résidu ; une seconde incinération fournit 0<sup>6</sup>,018.

La fécule contient donc :

Cendres.....	0,033
Eau.....	28,040
Amidon.....	71,927
	<hr/>
	100,000

Pour connaître la nature des cendres, j'incinèrai une grande quantité d'amidon ; je trouvai du sulfate et du phosphate de chaux, et des traces de silice dont je tins compte dans toutes mes recherches.

Cela posé, voici comment je procédai à l'analyse immédiate des matières organiques contenues dans la fécule.

J'ai broyé 1<sup>6</sup>,794 d'amidon pendant 2 h. avec 8 gr. d'eau à 0° dans un mortier d'agate, ensuite j'ai ajouté 40 gr. d'eau à zéro, et j'ai agité le tout. Après un repos suffisant pour que la matière insoluble se soit déposée, la liqueur a été décantée et passée au travers d'un filtre double en papier, préalablement lavé avec de l'acide hydrochlorique, desséché et pesé. J'ai obtenu une liqueur diaphane qui a été évaporée dans le vide sous le récipient de la machine pneumatique. J'ai fait subir le même traitement à l'amidon déjà broyé, jusqu'à

ce que ce liquide filtré, transparent, ne manifestât plus la moindre couleur avec une solution aqueuse d'iode. Il en est résulté une matière M qui ne cédait plus rien à l'eau à 0° par le broiement.

Les eaux de lavage évaporées à siccité dans le vide ont laissé un résidu pesant 0<sup>sr</sup>,862. Ce dernier ayant été broyé avec 20 gr. d'eau à 0° un nombre convenable de fois, a donné, après avoir été entièrement épuisé de matière soluble,

Amidine.....	0,532
Amidin soluble....	0,330
	<hr style="width: 100%;"/>
	R = 0,862

La matière M ayant été épuisée par l'eau bouillante, laissa 0,038 d'amidon tégumentaire. Les eaux de lavage refroidies furent filtrées, et la liqueur fut évaporée à siccité dans le vide : on obtint un résidu R' pesant 0,892, qui, repris par l'eau bouillante, se partagea comme il suit :

Amidine.....	0,538
Amidin soluble....	0,354
	<hr style="width: 100%;"/>
	R' = 0,892

En calculant combien cent parties du résidu R contiennent d'amidine et d'amidin soluble, on trouve :

Amidine.....	61,71
Amidin soluble....	38,29
	<hr style="width: 100%;"/>
	100,00

En faisant le même calcul pour le résidu R', on a :

Amidine.....	60,31
Amidin soluble.....	39,69
	<hr/>
	100,00

Cette dernière analyse se confond avec celle que j'ai donnée dans mon premier mémoire sur l'amidon, car j'ai trouvé :

Amidine.....	60,45
Amidin soluble.....	39,55
	<hr/>
	100,00

Les deux premiers résultats analytiques différant très peu l'un de l'autre, montrent que l'eau agit sur l'amidon à la température de 100° comme elle le fait à zéro. Or comme je ne connais aujourd'hui aucune substance qui par l'action seule de l'eau à 0° soit transformée en plusieurs produits distincts (excepté bien entendu le nitrate de bismuth et autres produits analogues), j'en conclus que ce liquide bouillant ne convertit pas la fécule en amidine et en amidin soluble, comme on pouvait être porté à le croire d'après les modifications que l'eau et la chaleur font éprouver à la constitution de plusieurs produits de l'organisation.

Si l'on objectait que l'eau à zéro opère la transformation de l'amidon en amidine et en amidin soluble, il n'existerait pas une seule substance qui, dissoute dans l'eau à la température moyenne de l'atmosphère, ne pût être regardée comme ayant éprouvé une décomposition de la part de ce liquide.

En observant que l'amidin tégumentaire, l'amidin

soluble et l'amidine fournissent une somme égale à 1,792, qui ne diffère que de 0,002 avec l'amidon mis en expérience, on en déduit pour la composition immédiate de cette substance :

Amidin tégumentaire...	2,12
Amidin soluble.....	38,13
Amidine.....	59,75
	<hr/>
	100,00

D'après mon premier mémoire, cette composition est :

Amidin tégumentaire ...	2,96
Amidin soluble.,.....	38,38
Amidine.....	58,86
	<hr/>
	100,00

La comparaison de ces deux analyses fait voir qu'il n'existe que de légères différences entre les parties de même nature.

Quoique les résultats précédens ne dussent laisser dans mon esprit aucun doute sur la manière dont l'eau agit sur la féculé de pommes de terre, je cherchai cependant à séparer l'amidine de l'amidin soluble en exposant leur dissolution aqueuse à un grand froid.

En conséquence je broyai pendant une heure un gramme d'amidon avec cinq grammes d'eau à zéro, après quoi j'ajoutai quinze grammes d'eau à la même température. La liqueur filtrée, diaphane, bleussait fortement avec l'iode, lequel mis en excès ne fit pas virer la couleur à celle de la pensée. Cette solution exposée pendant



que heu - 2 — 20°, produisit une masse de glace qu'on laissa se liquéfier spontanément au contact de l'air atmosphérique dont la température était de dix degrés. Il se déposa une matière blanche et le liquide s'éclaircit au bout de 4 heures : on le passa au travers d'un filtre préalablement lavé avec de l'acide hydrochlorique. La liqueur filtrée fut divisée en deux portions. L'une d'elles développa une couleur bleue très prononcée avec quelques gouttes d'une solution aqueuse d'iode; mais en ajoutant successivement un léger excès de ce réactif, cette couleur se rapprocha beaucoup de celle que prend l'amidine, en conservant toutefois un peu plus de bleu.

Je fis congeler de nouveau l'autre portion de la liqueur à — 20°, et je laissai la glace se liquéfier comme précédemment. Le liquide clair abandonné au repos ne déposa pas le moindre flocon. Il se comporta avec la solution d'iode comme avant d'avoir été congelé. Présument que la couleur d'un bleu tendre qu'il manifestait avec cet agent était due à un peu d'amidin soluble qui était combiné avec l'amidine, je fis évaporer à siccité la solution dans le vide. Le résidu repris par la même quantité d'eau froide qui l'avait dissous, laissa une substance insoluble. Après deux traitemens aqueux semblables à celui qui vient d'être décrit, j'obtins de l'amidine complètement soluble dans l'eau froide : l'iode prit avec cette solution une couleur pensée.

Cette dernière expérience prouve que l'eau de lavage de l'amidon ne doit la propriété de *bleuir constamment, même avec un excès d'iode*, qu'à la présence de l'amidin soluble. Elle nous apprend aussi qu'on ne peut séparer entièrement celui-ci de l'amidine en faisant con-

geler cette eau de lavage à 20° sous zéro, tandis que cette séparation s'effectue complètement par l'évaporation dans le vide sous le récipient de la machine pneumatique.

C'est ici le lieu de faire observer que quoiqu'une très basse température soit en général très propre à contracter les corps, et par suite à augmenter la force de cohésion de leurs molécules, cependant le froid produit par l'évaporation dans le vide, et l'enlèvement à l'amidin soluble de l'eau qui le tient en dissolution avec l'amidine, accroissent la force de cohésion de cet amidin plus que ne le fait un froid intense.

## § II.

*Analyses élémentaires de l'amidon, de l'amidine, de l'amidin tégumentaire, de l'amidin soluble, des tégumens dépourvus de la propriété de bleuir avec l'iode.*

### *Amidon.*

	Acide carbonique.	Eau.
I. 0,532 ont donné	1,029	0,248
II. 0,913	1,768	0,427
III. 1,425	2,759	0,664

D'où on déduit :

	I.	II.	III.	Atom.	Calc.
Carbone.....	53,54	53,60	53,59	17	53,60
Hydrogène....	5,17	5,18	5,16	20	5,15
Oxigène.....	41,29	41,22	41,25	10	41,25

D'après mon premier mémoire, l'amidon a la composition suivante :

	Poids.	Atomes.	Calculé.
Carbone . . . . .	43,64	6	43,91
Hydrogène . . . . .	6,26	10	6,12
Oxigène . . . . .	50,10	5	49,97
	<hr/>		
	100,00		100,00

Pour se rendre compte de la différence qui existe entre ces deux analyses, il faut faire attention que dans mon premier travail, j'ai desséché l'amidon à 100° dans l'air, tandis que dans celui-ci, il a été desséché à 135° dans le vide sec. Dans le premier cas, l'amidon perd 11,35 d'eau pour cent, tandis que dans le second cas, il perd 28,04. La différence entre ces deux résultats est de 16,69.

Si l'on calcule, d'après la formule atomique de l'amidon desséché à 100°, combien 100 parties de cette substance, déduction faite de 16,69 p. d'eau, doivent contenir de carbone, on trouve 52,71 au lieu de 53,60 que donne la formule atomique de l'amidon desséché à 135°.

On voit donc que la différence entre ces deux analyses de la fécule tient à un plus grand état de dessiccation.

### *Amidine.*

	Acide carbonique.	Eau.
I. 0,541 ont donné	1,047	0,211
II: 0,901	1,747	0,357
III. 1,236	2,391	0,481

D'où :

	I.	II.	III.	Atom.	Calc.
Carbone.....	53,56	53,67	53,54	10	53,57
Hydrogène....	4,32	4,39	4,31	10	4,37
Oxigène.....	42,12	41,94	42,15	6	42,06
	100,00	100,00	100,00		100,00

L'amidine a été préparée par le procédé qu'on a décrit plus haut pour faire l'analyse immédiate de la fécule. Elle a été desséchée dans le vide sec à 115°, jusqu'à ce qu'elle ne perdît plus d'eau. Si l'on dépasse cette température, elle éprouve un commencement d'altération.

Ainsi préparée, l'amidine est blanche, complètement soluble à froid dans l'eau, sans aucune agitation, elle y forme des stries très abondantes.

La diastase la transforme en sucre. Du reste, elle jouit de toutes les autres propriétés que j'ai signalées dans mon premier mémoire.

### *Amidin tégumentaire.*

	Acide carbonique.		Eau.
I.	0,617	ont donné 1,191	0,346
II.	0,832	1,613	0,471
III.	1,523	2,954	0,856

D'où :

	I.	II.	III.	Atom.	Calc.
Carbone.....	53,43	53,66	53,68	7	53,64
Hydrogène....	6,22	6,28	6,23	10	6,25
Oxigène.....	40,35	40,06	40,09	4	40,11
	100,00	100,00	100,00		100,00

*Amidin soluble.*

	Acide carbonique.	Eau.
I. 0,512 ont donné	0,993	0,290
II. 0,973	1,885	0,546
III. 1,231	2,383	0,696

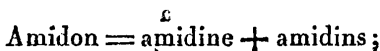
D'où :

	I.	II.	III.
Carbone . . . . .	53,68	53,62	53,68
Hydrogène . . . . .	6,28	6,22	6,27
Oxigène . . . . .	40,04	40,16	40,15
	<hr/>	<hr/>	<hr/>
	100,00	100,00	100,00

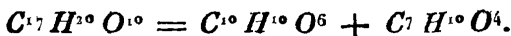
Ces nouvelles analyses de l'amidin soluble et de l'amidin tégumentaire s'accordent parfaitement entre elles, et avec celle que j'ai rapportée dans mon premier mémoire.

Ces deux substances ont été desséchées à 135° dans le vide sec, mais la perte est la même lorsque la température ne s'élève qu'à 100°. On les prépare comme je l'ai indiqué dans mon premier travail.

D'après ce qui précède, on a l'égalité suivante :



ou :



Ces formules atomiques montrent que l'amidon équivaut à du carbone, plus à de l'eau; que l'amidine est équivalente à du carbone, plus à de l'eau, plus à de l'oxigène; enfin que l'amidon est représenté par du carbone, de l'eau et de l'hydrogène.

Il est à remarquer que l'oxygène en excès dans l'amidine est en proportion nécessaire pour faire de l'eau avec les deux atomes d'hydrogène en excès dans l'amidin.

L'égalité précédente sert à contrôler l'analyse immédiate de l'amidon, et réciproquement. En calculant d'après cette composition combien 100 parties de fécule renferment d'amidine, d'amidin soluble et d'amidin tégumentaire, on trouve, en réunissant ces deux derniers, puisqu'ils ont la même composition élémentaire :

Amidine.....	58,85
Amidins soluble et tégumentaire.	41,15
	<hr/>
	100,00

L'expérience a fourni précédemment :

Amidine.....	59,75
Amidins soluble et tégumentaire.	40,25
	<hr/>
	100,00

Ces deux résultats s'accordent autant qu'il est possible de l'espérer dans de semblables expériences.

MM. Payen et Persoz ayant démontré qu'en traitant convenablement l'amidon par la diastase, on obtient une matière insoluble qui ne bleuit plus avec l'iode, on est porté à penser que l'amidin soluble et l'amidin tégumentaire sont composés de deux substances dont l'une ne se colore plus par l'iode, et dont l'autre est de l'amidine.

Dans l'intention de savoir si cette manière de voir était fondée, j'ai fait un grand nombre d'expériences avec l'amidin soluble desséché à l'étuve, et des quantités

variables de diastase. Je suis arrivé aux résultats suivans :

1 p. d'amidin soluble, une demi-partie de diastase et 50 p. d'eau ayant été chauffées pendant 7 h. entre 70 et 75°, ont donné une liqueur qui, filtrée et mise avec de la levure de bière, n'a développé au bout de 48 h. que des traces d'acide carbonique.

Les tégumens restés sur le filtre furent lavés à grande eau; ils se comportèrent avec l'iode comme avant d'avoir été traités par la diastase.

L'expérience précédente fut recommencée en employant parties égales de diastase et d'amidin soluble, et en chauffant pendant 20 h. La partie insoluble manifesta encore une couleur bleue très foncée avec l'iode. La liqueur filtrée fut mêlée à de la levure de bière; elle ne dégaya que quelques bulles d'acide carbonique.

Ainsi que la diastase, l'acide sulfurique a une faible action sur l'amidin soluble, car après plusieurs essais j'ai vu :

1° Que 3 p. de cette substance tenues en ébullition pendant 2 h. avec 60 p. d'eau et 1 p. d'acide sulfurique à 66°, bleuissaient encore avec l'iode.

2° Que 3 p. d'amidin soluble, 60 p. d'eau et 2 p. d'acide sulfurique, après 4 h. d'ébullition, donnaient une matière insoluble qui développait avec l'iode une couleur semblable à celle du peroxyde de fer hydraté.

Ce n'est qu'en faisant usage de parties égales d'acide sulfurique et d'amidin soluble que celui-ci a été transformé en sucré et en matière gommeuse après 3 h.  $\frac{1}{2}$  d'ébullition.

Les expériences ci-dessus ayant été répétées avec l'amidin tégumineux ont conduit aux mêmes résultats.

Dans mon premier travail sur l'amidon, j'ai trouvé que la diastase faisait perdre à l'amidin tégumentaire et à l'amidin soluble la propriété de bleuir par l'iode. Mais il est à remarquer que j'avais opéré avec ces substances organiques à l'état naissant, encore *hydratées* et non *desséchées* dans le vide sec ou dans une étuve.

Cette différence d'action de la diastase sur l'amidin tégumentaire *hydraté* et sur l'amidin tégumentaire *desséché* est facile à concevoir, en observant que par l'effet de la dessiccation la force de cohésion peut augmenter considérablement.

<sup>f</sup> C'est ainsi, par exemple, que l'alumine *hydratée* se dissout très bien dans les acides, tandis qu'elle y est à peine soluble après avoir été *calcinée*.

D'après ce que je viens de rapporter plus haut, il était indispensable de déterminer combien l'amidon renferme de tégumens ne bleuisant plus par l'iode, et d'en faire l'analyse.

J'ai trouvé que 100 parties de fécule de pommes de terre traitées par 3 parties de diastase et 1200 parties d'eau, entre 65 et 70°, contiennent, suivant une première expérience, 1,68, et suivant une seconde, 1,73 de matière insoluble ne bleuisant plus avec l'iode. La moyenne 1,705 de ces deux résultats, diffère essentiellement de 2,12 qui représente l'amidin tégumentaire contenu dans 100 p. de fécule.

Les tégumens desséchés à 135°, ne bleuisant plus par l'iode, ont été analysés :

*Première analyse.* 0<sup>g</sup>,825 ont donné 1,422 d'acide carbonique et 0,527 d'eau.



*Deuxième analyse.* 1,423 ont donné 2,451 d'acide carbonique et 0,912 d'eau.

D'où on déduit :

	I.	II.
Carbone .....	47,71	47,68
Hydrogène .....	7,09	7,11
Oxigène .....	45,20	45,21
	<hr/>	<hr/>
	100,00	100,00

Ces analyses comparées à celle de l'amidin tégumentaire, montrent qu'il y a une grande différence entre ces deux substances.

On peut faire ici deux hypothèses : la première consiste à regarder l'amidin tégumentaire comme étant composé de tégumens ne bleuisant plus par l'iode, et d'amidine.

Dans la seconde hypothèse, on considère l'amidin tégumentaire comme un principe immédiat.

En admettant la première manière de voir, et en partant des résultats ci-dessus énoncés, 100 p. d'amidin tégumentaire contiendraient 80,42 p. de tégumens ne bleuisant plus avec l'iode, et 19,58 p. d'amidine. Par suite, la composition élémentaire de cet amidin serait représentée par :

	Poids.
Carbone.....	48,86
Hydrogène.....	6,56
Oxigène.....	44,58
	<hr/>
	100,00

Résultat qui s'éloigne beaucoup de celui qu'on a ob-

tenu en analysant directement l'amidon tégumentaire. Si, en outre, on fait attention à l'action énergique que la diastase exerce sur l'amidon, on sera porté à rejeter la première hypothèse et à admettre la seconde.

### Conclusions.

1° La fécule de pommes de terre préparée avec de l'eau distillée contient de la chlorophylle, une substance d'apparence cireuse et des traces de matières inorganiques. On n'y trouve pas d'huile essentielle comme le pensent quelques chimistes.

2° La composition immédiate de l'amidon pur est représentée par de l'amidine, de l'amidin soluble et de l'amidin tégumentaire.

L'amidon pur a pour composition élémentaire  $C^{17} H^{20} O^{10}$ , qui donne lieu à l'égalité suivante :



3° L'action de l'eau bouillante sur l'amidon est tout-à-fait semblable à celle de l'eau à zéro.

Une température de 20° au dessous de zéro ne sépare pas complètement l'amidin soluble de l'amidine.

4° L'iode se comporte avec l'amidon au milieu de l'eau privée d'air comme il le fait quand elle n'en est pas purgée.

5° L'amidon chauffé seul, au milieu de l'eau pure ou salée, en vase clos distillatoire, donne un produit liquide distillé non susceptible de bleuir par l'iode.

6° L'amidon traité par la diastase et l'eau dans un appareil distillatoire, soit contenant de l'air, soit n'en

contenant pas, fournit une liqueur distillée qui ne bleuit point avec l'iode.

7° La diastase transforme l'amidin tégumentaire et l'amidin soluble *hydratés* en matière sucrée, et en une substance insoluble dans l'eau, qui ne bleuit plus avec l'iode.

Lorsque ces amidins ont été desséchés, soit dans le vide sous le récipient de la machine pneumatique, soit dans une étuve, la diastase n'a pas d'action sensible sur eux.

8° Ainsi que la diastase, l'acide sulfurique exerce une faible action sur ces amidins.

La composition élémentaire de la substance privée de la propriété de bleuir par l'iode, s'éloigne beaucoup de celle de l'amidin tégumentaire et de celle du ligneux.

9° La fécule pure exposée seule ou avec de l'eau pendant 48 h. entre 45 et 46°, n'a donné ni acide carbonique ni acide acétique; elle n'a pas paru altérée.

Il en résulte que la faculté de germer que perdent les graines de certaines céréales, même au bout de quelques heures de séjour dans un sol humide dont la température est de 45°, ne peut être attribuée en grande partie à l'altération qu'éprouve la fécule pure et humide.

10° En traitant l'amidon par l'acide sulfurique, comme l'indique M. Th. de Saussure, je n'ai pas obtenu de composé cristallisable.

11° Le pain de *dextrine* et celui qu'on fait avec le *sirop de dextrine* ne peuvent remplacer le pain ordinaire en raison de leur saveur peu agréable et de leur prix.

Les expériences fondamentales contenues dans ce

mémoire, par exemple l'analyse immédiate de l'amidon au moyen du broiement avec de l'eau à zéro et de la dessiccation dans le vide, ont été répétées par moi avec et devant M. Pelouze, dont l'Institut connaît la probité et le mérite.

---

### *Des Combinaisons du Chrome avec le Fluor et le Chlore ;*

PAR M. H. ROSE.

Les combinaisons d'un métal ou d'un autre corps simple avec le fluor ont le plus souvent une composition analogue à celle des combinaisons du même corps avec le chlore, le brome et l'iode, et ressemblent à ces dernières par leurs propriétés chimiques les plus importantes. Par cette raison, lorsqu'on traite un corps par des composés analogues de fluor, de chlore, de brome ou d'iode, on obtient des produits dont la composition est également analogue. Cette règle ne souffre que quelques exceptions particulières, qui tiennent à ce que le brome et surtout l'iode ont moins d'affinité pour la plupart des substances, que le fluor et le chlore.

L'action de l'acide chromique, ou plutôt des chromates, sur les combinaisons du fluor et du chlore, et surtout sur les combinaisons du brome et de l'iode, lorsqu'on les traite par l'acide sulfurique, est remarquable parce que les produits qui en résultent dans les dif-

férens cas n'ont aucune analogie quant à leur composition, bien que leurs propriétés chimiques soient en partie les mêmes.

### I. *Chróme et Fluor.*

Unverdorben a montré le premier que les combinaisons les plus oxigénées et acides de quelques corps sont transformées en fluorures volatils, lorsqu'on mêle leurs combinaisons salines avec du fluorure de calcium, et qu'on traite le mélange par un excès d'acide sulfurique concentré. Il a obtenu de cette manière un perfluorure gazeux de chrôme. Berzelius prépara également un perchlorure de chrôme en traitant par l'acide sulfurique un mélange de chrômate de potasse et de sel commun, mais il n'étudia pas les propriétés de ce chlorure (1).

Il se dégage beaucoup d'oxigène dans la préparation du fluorure gazeux, et quand on emploie un très grand excès de chrômate de potasse (j'ai employé le bichrômate dans toutes mes expériences), une grande partie de l'acide chrômique est transformée en oxide vert, et celui-ci reste dans la cornue, combiné en partie avec l'acide sulfurique et en partie avec l'acide chrômique, formant avec ce dernier le composé brun que quelques chimistes ont pris pour un oxide particulier du chrôme.

Le dégagement de gaz oxigène provient, du moins pour la plus grande partie, de l'action de l'acide sulfurique sur l'acide du chrômate. L'acide chrômique abandonne dans ce cas une partie de son oxigène, tout

---

(1) *Jahresbericht, LXI, 1848, p. 111.*

comme le peroxide de manganèse qu'on chauffe avec de l'acide sulfurique.

Des motifs que la suite de ce mémoire expliquera, me déterminèrent à rechercher si le fluorure gazeux était une simple combinaison de fluor et de chrome ou s'il ne contenait pas également de l'oxygène, si ce n'était pas une combinaison de fluorure de chrome avec l'acide chromique.

Je recueillis le prétendu fluorure de chrome, à mesure qu'il s'échappait de la cornue de platine, dans une capsule de platine pleine d'eau, et je fis dégager le gaz très lentement, afin que l'oxygène entraînant le moins possible de gaz soluble dans l'eau, d'acide hydrofluorique, par exemple. La dissolution ne contenait, comme Unverdorben l'avait déjà démontré, que de l'acide chromique et de l'acide hydrofluorique. J'y ajoutai un excès d'ammoniaque, et je la versai ensuite dans un flacon qui fermait parfaitement. Je la mêlai dans le flacon même avec de l'eau qui avait bouilli pendant long-temps pour l'étendre; j'y ajoutai une dissolution de chlorure de calcium, et je fermai ensuite le flacon. Le fluorure de calcium formé se déposa lentement. Je décantai la liqueur claire, et après avoir lavé le dépôt à plusieurs reprises par décantation, à l'eau chaude, je le versai sur un filtre et le lavai en le préservant autant que possible du contact de l'air.

Il me fut difficile de séparer complètement le chromate de chaux du fluorure de calcium par les lavages. Après que j'eus continué ces derniers pendant plusieurs jours, l'eau paraissait encore jaunâtre. J'interrompis alors les lavages, je fis sécher le fluorure de calcium, et

le chauffai au rouge. Il pesait alors gr. 2,1705. Cependant il était verdâtre après la calcination, parce que l'acide de la petite quantité de chromate de chaux avait été transformé en oxide vert de chrome lors de l'incinération du filtre. Je chauffai la matière pendant longtemps avec de l'acide sulfurique, je versai de l'alcool sur le sulfate calcaire, et je lavai ce dernier à l'alcool.

J'ajoutai de l'eau à la liqueur alcoolique que j'avais obtenue par filtration du sulfate de chaux, j'évaporai l'alcool et j'obtins par l'ammoniaque gr. 0,006 d'oxide vert de chrome. Cet oxide représentait une quantité d'acide chromique qui avait exigé 0,0042 de chaux pour former le chromate mêlé au fluorure, et la quantité de ce dernier ne s'élevait donc qu'à gr. 2,1603.

Après avoir ajouté un excès d'acide hydrochlorique à la liqueur ammoniacale séparée du fluorure de calcium, j'y fis passer un courant de gaz hydrogène sulfuré. Après l'avoir chauffée et séparée par la filtration du soufre qui s'était déposé, je précipitai avec précaution l'oxide de chrome par l'ammoniaque, et j'eus soin d'empêcher qu'il s'y mêlât du carbonate de chaux. Après la calcination, il pesait 0,478 gr.

La quantité de chrome de cet oxide et celle de l'oxide trouvé dans le fluorure de calcium, pesaient ensemble gr. 0,339; le fluorure de calcium contient gr. 1,031 de fluor; le chrome et le fluor sont donc, d'après cette analyse, dans le rapport suivant :

Chrôme .....	24,73
Fluor.....	75,27
	<hr/>
	100,00

Comme je ne m'étais point attendu à ce résultat, je répétai l'expérience absolument de la même manière. J'obtins cette fois gr. 3,030 de fluorure de calcium, qui était également vert après la calcination, et il me donna gr. 0,010 d'oxide de chrôme, lorsque je le traitai par l'acide sulfurique et l'alcool. La quantité d'oxide de chrôme obtenu de la dissolution de fluorure de calcium s'élevait à gr. 0,729. D'après cette expérience, le fluor et le chrôme sont dans les proportions suivantes :

Chrôme .....	26,41
Fluor.....	73,59
	<hr/>
	100,00

Cette analyse est telle, que, même lorsqu'on y met le plus grand soin, on ne peut en attendre un résultat qui s'approche de très près de la vérité. Cependant il résulte évidemment de ces expériences que le chrôme et le fluor n'existent pas dans le composé gazeux soumis à l'analyse dans les proportions voulues pour former un perfluorure dont la composition serait analogue à celle de l'acide chrômique, car ce fluorure serait composé de :

Chrôme .....	33,40
Fluor.....	66,60
	<hr/>
	100,00



Tout au contraire, d'après mon analyse, la composition se rapprocherait de celle que donne le calcul d'un atome de chrome pour 5, et non pour 3 atomes doubles de fluor. Ce composé contiendrait :

Chrome .....	23,13
Fluor.....	76,87
	100,00

Quand on considère d'ailleurs qu'il peut fort bien se dégager un peu d'acide hydrofluorique en même temps que l'oxygène de l'eau, pendant qu'on dissout le fluorure de chrome (et il y avait en effet certainement un dégagement d'acide), on attribuera à cette circonstance l'excès de chrome dans le composé.

Mais comment faudra-t-il considérer la combinaison gazeuse de chrome? Comme la dissolution aqueuse contient de l'acide chromique et de l'acide hydrofluorique, on peut la considérer comme un fluorure de chrome qui correspond à l'acide chromique uni à deux atomes doubles d'acide hydrofluorique, ou, comme il se dégage beaucoup d'oxygène pendant qu'on la dissout dans l'eau, on peut la considérer comme un fluorure contenant plus de fluor que le perfluorure, et que l'excès de fluor donne lieu au dégagement d'oxygène et à la formation d'acide hydrofluorique au moment où l'on opère la dissolution. On pourrait aussi admettre que quand on traite un mélange de spath fluor et de chromate de potasse par l'acide sulfurique, il se forme un fluorure correspondant à l'acide chromique et une quantité variable d'acide hydrofluorique.

Cette dernière supposition est peu vraisemblable, car mes deux analyses ont donné des résultats qui s'accordent assez bien entre eux, et j'ai employé un grand excès de bichromate de potasse. Cette dernière considération me porte également à croire que ce n'est pas un composé de perfluorure de chrome avec 2 atomes doubles d'acide hydrofluorique. Si le composé gazeux est en effet un fluorure de chrome contenant 5 doubles atomes de fluor pour un atome de chrome, ce qu'on ne saurait toutefois constater d'une manière certaine que si l'on parvenait à peser la quantité de composé employée pour l'analyse, alors l'existence d'une combinaison analogue de chrome et d'oxygène, d'un acide perchromique, contenant 5 atomes d'oxygène et un atome de chrome, deviendrait fort vraisemblable.

## II. *Chrome et Chlore.*

On sait qu'il se dégage un liquide volatil, d'un rouge de sang, quand on chauffe un mélange de bichromate de potasse, de sel marin et d'acide sulfurique. L'eau qui se forme est retenue par l'excès d'acide sulfurique : mais si l'on chauffe la cornue un peu plus long-temps, l'eau se volatilise; elle décompose le chlorure de chrome et donne lieu à la formation de chlorure de chrome, parce que l'acide hydrochlorique formé décompose une partie de l'acide chromique formé en même temps, et donne lieu à un dégagement de chlore. Mais il est très facile d'obtenir la liqueur rouge à l'état de pureté en la

séparant du liquide qu'on obtient dans la suite de l'opération.

Dans cette préparation, il se dégage une grande quantité de chlore dès le commencement de l'opération. Dumas réussit, en refroidissant le produit, à réunir le chlore à la liqueur rouge, et obtint ainsi un composé presque solide (1). Comme dans la préparation du perfluorure de chrome, une partie de l'acide chromique du bichromate en excès est transformée en oxide vert. La liqueur rouge donne de l'acide chromique et de l'acide hydrochlorique lorsqu'on la dissout dans l'eau, et ces acides peuvent rester assez long-temps sans se décomposer lorsque la quantité d'eau est très considérable. Si la quantité est moindre, et surtout si l'on chauffe la liqueur, une partie de l'acide chromique est transformée en oxide de chrome, et il se dégage du chlore.

On pourrait conclure de ces phénomènes, avec beaucoup de raison, que la liqueur rouge est un chlorure de chrome analogue, quant à sa composition, à l'acide chromique. Cependant l'analyse n'a confirmé cette conséquence qu'en partie, et elle a montré que cette liqueur a une composition toute particulière.

Gramm. 1,241 de la liqueur rouge furent dissous avec les précautions convenables dans de l'eau contenant une quantité d'ammoniaque telle que la liqueur était encore fortement alcaline après la dissolution. J'y ajoutai ensuite un excès d'acide nitrique et du nitrate d'argent,

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, t. XXXI, p. 436.

après avoir ajouté une quantité d'eau suffisante pour qu'il ne se précipitât point de chromate d'argent. J'obtins ainsi gr. 2,294 de chlorure d'argent. Je précipitai ensuite l'excès de nitrate d'argent à l'état de chlorure, par l'acide hydrochlorique, et après avoir séparé la liqueur du chlorure, je réduisis l'acide chromique à l'état d'oxide de chrome en faisant passer un courant de gaz hydrogène sulfuré à travers la liqueur, et enfin, celle-ci étant séparée du dépôt de soufre, je la portai à l'ébullition, et j'en précipitai l'oxide de chrome par l'ammoniaque. Celui-ci pesait gr. 0,629.

L'analyse donnait ainsi 45,60 pour cent de chlore, 35,53 de chrome, et une perte de 18,87. Abstraction faite de cette perte considérable, le chlore et le chrome sont dans des proportions qui diffèrent entièrement de celles qu'il faudrait pour former un chlorure de chrome correspondant à l'acide chromique. Ce dernier contiendrait pour 100 parties, 20,94 de chrome et 79,06 de chlore, tandis que dans la combinaison examinée le chrome et le chlore seraient dans le rapport de 43,79 à 56,22.

En répétant l'analyse sur une liqueur préparée à une autre époque, j'obtins gr. 3,330 de chlorure d'argent et gr. 0,975, de gr. 1,802 de liqueur. J'avais fait passer à travers la liqueur un courant d'air atmosphérique sec, afin de chasser autant que possible le chlore libre. J'obtins 45,59 de chlore et 37,95 de chrome, et ce résultat diffère du précédent par une plus grande proportion de chrome.

Puisqu'il n'y a que de l'acide chromique et de l'acide hydrochlorique dans la dissolution aqueuse du liquide,

et que l'analyse donne néanmoins une bien plus grande quantité de chrome qu'il n'y en a, d'après le calcul, dans le chlorure de chrome, il faut qu'une partie du chrome se soit trouvée à l'état d'acide chromique dans le composé, et que la perte dans les analyses tienne à la présence de l'oxygène. Ainsi, d'après la première analyse, la liqueur rouge serait une combinaison de deux atomes d'acide chromique et d'un atome de chlorure de chrome, et d'après le calcul, on aurait alors :

Chrome.....	35,38
Chlore.....	44,51
Oxygène.....	20,11
	10,000

Ce composé nous fournit ainsi le premier exemple connu d'une combinaison volatile d'acide chromique, et celui d'un composé volatil formé d'un oxyde et d'un chlorure. Parmi toutes les combinaisons analogues, qu'on nommait dans l'ancienne nomenclature chimique, hydrochlorates avec excès de base, aucune n'est volatile.

Thomson a analysé cette liqueur rouge il y a quelques années (1), et il a déduit de ses expériences une composition toute différente. Il dissolvait la liqueur dans l'eau et précipitait par une dissolution de carbonate de soude une petite quantité d'oxyde vert de chrome qui s'était formé. Il n'ajoutait de carbonate alcalin que la

---

(1) *Philosophical Transactions*, for 1827.

quantité nécessaire pour neutraliser l'acide chromique, ensuite il précipitait ce dernier par une dissolution de nitrate de baryte. Il déterminait la quantité d'acide chromique par la quantité de chromate de baryte obtenu. Il ajouta du nitrate d'argent à la liqueur filtrée, et détermina la quantité de chlore par le chlorure d'argent obtenu. Enfin, il regardait le composé comme formé d'acide chromique et de chlore et l'appela *chloro-chromic acid*. Il ne s'explique pas, du reste, sur la manière dont le chlore qu'il précipite par le nitrate d'argent, serait combiné avec l'acide chromique. Si l'on admet avec Thomson que la totalité du chrome est à l'état d'acide chromique, on trouvera un excès de 10 pour 100 en adoptant les résultats de mon analyse. Thomson obtint effectivement un excès, mais il l'attribue à ce que le carbonate de soude dont il s'est servi contenait du chlorure de sodium, et qu'il a employé un trop grand excès de ce carbonate à la précipitation de l'oxide de chrome, ce qui aurait été cause qu'il trouvait plus de chlorure d'argent et de chromate de baryte qu'il ne devait en obtenir.

Il me paraît douteux que le perchlorure de chrome puisse exister à l'état isolé sans acide chromique. J'ai mêlé intimement l'oxide vert de chrome avec du charbon, et j'ai fait passer pendant long-temps un courant de chlore abondant sur le mélange chauffé au rouge. Cependant, malgré le grand excès de gaz, je n'obtins que des cristaux violets de chlorure de chrome et point de composé volatil.

Il serait possible que le perchlorure de manganèse de

Dumas eût une composition analogue à celle du perchlore de chrome. En effet, je n'ai pu l'obtenir non plus en exposant long-temps un mélange de carbonate de manganèse et de charbon chauffé au rouge à un courant de chlore. Il ne se forma rien de volatil, et je n'obtins que du protochlorure de manganèse en cristaux aiguillés mêlés à l'excès de charbon.

J'ai essayé de préparer un composé de sélénium analogue au composé de chrome, en traitant des mélanges de séléniates et de sel marin par l'acide sulfurique, mais je n'ai pu obtenir que du chlore, du chlorure de sélénium correspondant à l'acide sélénieux, et, à la fin de l'opération, des vapeurs vertes qui se condensaient en un liquide huileux, composé d'acide sélénieux et d'acide sulfurique.

### *Chrome et Brome.*

Si l'on traite par l'acide sulfurique le bromure de potassium mêlé à un excès de bichromate de potasse, on obtient un liquide volatil, rouge, qui a beaucoup d'analogie, quant à sa couleur, avec le composé d'acide chromique et de perchlore de chrome, mais ce liquide n'est que du brome pur, sans la moindre trace de chrome. Il se produit donc des phénomènes analogues à ceux qui se passent quand on traite un mélange de peroxide de manganèse et de sel marin par l'acide sulfurique.

De même, je n'obtins que de l'iode en traitant un mélange d'iodure de potassium et de bichromate de potasse par l'acide sulfurique.

*Annales de Poggendorf.*

*Note sur l'Essai du Doré par la Voie Humide ;*

PAR P. H. BOUTIGNY,

Essayeur au bureau de garantie d'Evreux.

L'art d'essayer les métaux précieux ou de déterminer leur proportion dans les alliages, si long-temps stationnaire, a fait un progrès immense dans ces dernières années. M. Gay-Lussac, en formulant sa méthode d'essai par voie humide, a, pour ainsi dire, posé les bornes de cet art en ce qui concerne l'argent. Cependant ce procédé n'est point encore généralement adopté, malgré sa précision et ses autres avantages, par tous les essayeurs des départemens ; mais cela tient à des causes diverses qu'il est inutile de rechercher ici.

L'application de cette méthode à l'analyse du doré commence aussi à se répandre. Voici en quoi elle consiste : on fait bouillir l'alliage dans un matras avec de l'acide nitrique et l'on précipite l'argent par la solution normale. La proportion de l'argent étant connue, on dissout le chlorure d'argent dans l'ammoniaque, et l'or, qui est insoluble dans cet alcali, est recuit comme à l'ordinaire, et enfin pesé (1).

Ce procédé, qui est fort exact lorsque l'alliage ne con-

(1) Voyez *l'Instruction sur l'Essai des Matières d'argent*, par M. Gay-Lussac.



tient pas d'étain, paraît un peu compliqué aux essayeurs qui n'ont pas l'habitude des manipulations chimiques.

Celui que j'ai l'honneur de proposer est fondé sur les mêmes principes et paraîtra peut-être d'une exécution plus facile en ce qu'il ne demande point l'emploi de l'ammoniaque.

On pèse une quantité d'alliage contenant approximativement 1000 d'argent fin ; on le fait bouillir pendant 10 minutes dans un matras à l'émeri avec 30 grammes d'acide nitrique à 22° ; on décante avec soin dans un flacon à l'émeri de la capacité de 250 grammes environ ; on fait bouillir de nouveau l'alliage pendant 5 minutes dans 15 grammes d'acide nitrique à 36° et l'on décante avec le même soin cette même dissolution dans le flacon ; on verse dans le matras 30 grammes d'eau distillée, pour élever tout le nitrate, et on l'ajoute aux deux premières dissolutions. Le flacon qui les contient est bouché et mis à part.

Il est nécessaire d'examiner avec attention la circonférence de l'orifice du matras pour voir s'il ne s'y trouve point quelques parcelles de nitrate d'argent. Dans le cas où il en existerait, on les détacherait avec précaution, et on les ajouterait à la dissolution contenue dans le flacon à l'émeri.

On remplit le matras d'eau distillée et on le renverse dans un creuset à recuire pour recueillir l'or, que l'on pèse après l'avoir recuit. Ce poids est celui de la quantité d'or contenue dans l'alliage. On le ramènera à l'unité par une règle de proportion. Par exemple si l'on a pris 1114,82 d'alliage et que l'on ait obtenu 4 mill.

d'or, le poids de ce métal pour 1000 sera le quatrième terme de la proportion suivante :

$$1114,82 : 2 :: 1000 : x.$$

$$x = \frac{1000 \times 4}{1114,82} = 3,588.$$

Le flacon contenant la dissolution d'argent et de cuivre sera titré comme un essai d'argent, et l'opération sera terminée. •

Si l'alliage contenait de l'étain, ce que l'on reconnaîtrait à la présence d'une poudre blanche au fond du matras, ce procédé serait absolument mauvais. Il faudrait alors recourir à la coupellation et au départ.

En finissant cette note, je dois faire observer que ce procédé n'est applicable qu'au doré qui contient pour le maximum de l'or 150 pour 1000 d'alliage; et à plus forte raison lorsque la quantité d'or est inférieure à 150, ce qui est le cas qui se présente le plus souvent dans les bureaux de garantie.

---

### *Sur les Froids extraordinaires observés en Amérique dans le mois de janvier 1835.*

Des lettres de New-York et de Philadelphie nous apprirent, il y a quelques mois, qu'il avait régné en janvier 1835, tout le long de la côte orientale de l'Amé-

rique du nord, un froid vraiment extraordinaire. L'un des recueils que l'Académie vient de recevoir, l'*American journal of science and arts conducted by Benjamin SILLIMAN*, renferme à cet égard beaucoup de documens dont une partie a paru mériter d'être mise sous les yeux des météorologistes. Jadis, les observations des très grands froids pouvaient être considérées par des esprits inattentifs comme un objet de simple curiosité, mais depuis qu'on a compris que, tôt ou tard, ces opérations se rattacheront, par exemple, d'une manière plus ou moins directe, à la détermination de la température des espaces célestes, leur importance ne saurait plus être le sujet d'un doute pour personne.

*Minima de température, en degrés du thermomètre centigrade, observés les 4 ou 5 janvier 1835, dans divers points des Etats-Unis d'Amérique.*

PORTS DE MER.

	Latitude.	Température.
Portsmouth . . . . .	43°	— 28°9
Salem . . . . .	42° $\frac{1}{2}$	— 27,2
Boston . . . . .	42° $\frac{1}{3}$	— 26,1
New-Haven . . . . .	41° $\frac{1}{3}$	— 30,5 (le 5)
New-York . . . . .	40° $\frac{3}{4}$	— 20,5
Philadelphie . . . . .	40°	— 20,0
Baltimore . . . . .	39° $\frac{1}{4}$	— 23,3
Washington . . . . .	39°	— 26,6
Charlestown . . . . .	32° $\frac{3}{4}$	— 17,8

## VILLES DE L'INTÉRIEUR.

	Latitude.	Température.
Montréal . . . . .	$45^{\circ} \frac{1}{2}$	— 37,2
Bangor . . . . .	$45^{\circ}$	— 40,0
Montpellier . . . . .	$44^{\circ} \frac{1}{2}$	— 40,0
Rutland . . . . .	$43^{\circ} \frac{1}{2}$	— 34,4
Franconia . . . . .	$43^{\circ} \frac{1}{2}$	— 40,0
Windsor . . . . .	$43^{\circ} \frac{3}{5}$	— 36,7
Concord . . . . .	$43^{\circ} \frac{1}{4}$	— 37,2
Newport . . . . .	$43^{\circ}$	— 40,0
Saratoga . . . . .	$43^{\circ}$	— 36,1
Albany . . . . .	$42^{\circ} \frac{3}{4}$	— 35,6
Pittsfield . . . . .	$42^{\circ} \frac{1}{2}$	— 36,1

Il est possible qu'il y ait eu dans les thermomètres employés sur ces divers points, des erreurs de graduation de 3 à 4°, surtout sur les parties de l'échelle les plus éloignées de celles où se font habituellement les observations; ainsi, c'est dans ces limites d'exactitude qu'il faut adopter les froids de 40°. Nous devons dire, cependant, que — 40° est, à fort peu près, le terme de la congélation du mercure, et que là où ce degré a été noté, à Montpellier, à Bangor, par exemple, les observateurs annoncent que le mercure se gela!

En voyant, en janvier, des froids si extraordinaires près de l'Océan Atlantique, et par les latitudes de 44 à 45°, la pensée, naguère, se portait tristement sur le capitaine Back et ses compagnons de voyage, lesquels, à cette même époque, devaient se trouver aux confins de la mer Glaciale. Les journaux viennent heureusement

d'annoncer que cet intrépide officier est de retour. Si l'anomalie de température dont nous venons de donner un aperçu, s'est manifestée dans le continent américain jusqu'aux plus hautes latitudes, nous devons nous attendre, d'après les observations de sir John Franklin, que le capitaine Back aura enduré des froids de 70 à 75° centigrades au dessous du terme de la glace.

Pendant les froids du commencement de janvier 1835, les ports de *Boston*, de *Portland*, de *Newbury*, de *New-Haven*, de *Philadelphie*, de *Washington*, étaient entièrement gelés. Le 3 et le 4, les voitures traversaient le *Potomac* sur la glace.

Nous terminerons cette note en rappelant que dans le même mois de janvier 1835, pendant lequel le froid en Amérique atteignait le degré de la congélation du mercure, nous avons en Europe un hiver tempéré. A Paris, en janvier, le thermomètre n'est pas descendu au dessous de — 6°,8.

## OBSERVATIONS MÉTÉOROLOGIQUES. Janvier 1836.

JOURS.	9 HEURES DU MATIN.			MIDI.			3 HEURES DU SOIR.			9 HEURES DU SOIR.			THERMOMÈTRE.		ETAT DU CIEL à midi.	VENTS à midi.
	Barom. à 0°.	Therm. extér.	HÉR.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	HÉR.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	HÉR.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	HÉR.	maxim.	minim.		
1	766,78	- 2,0		766,61	- 0,5		766,75	- 0,8		769,24	- 1,7		- 0,5	- 3,7	Très-nuageux.	S. S. E.
2	774,85	- 9,0		775,20	- 6,9		775,51	- 6,2		776,81	- 7,5		- 5,9	- 10,0	Serein.	E. N. E.
3	773,96	- 4,1		773,05	- 3,4		772,29	- 1,6		771,40	- 0,4		- 0,8	- 7,8	Couvert.	O. S. O.
4	769,29	+ 2,8		769,00	+ 2,5		767,91	+ 2,4		767,06	+ 4,0		+ 5,0	- 1,7	Couvert.	S. S. O.
5	766,84	+ 5,6		766,14	+ 6,8		765,75	+ 6,1		765,38	+ 4,9		+ 7,0	+ 4,3	Couvert.	O.
6	764,29	+ 3,1		762,98	+ 4,8		761,69	+ 3,2		760,05	+ 2,3		+ 5,2	+ 2,3	Couvert.	O. S. O.
7	753,66	+ 1,8		758,40	+ 2,8		758,10	+ 3,0		758,82	+ 2,0		+ 3,0	0,0	Couvert.	S. E.
8	759,25	+ 2,2		758,39	+ 5,2		758,77	+ 4,8		759,32	+ 1,2		+ 5,7	+ 0,7	Beau ciel.	S. S. E.
9	758,81	+ 1,6		757,95	+ 0,1		756,83	+ 0,7		754,85	+ 0,4		+ 1,0	- 2,6	Couvert.	E. S. E.
10	747,53	+ 0,2		743,84	+ 0,3		741,74	+ 3,2		743,90	+ 5,4		+ 6,0	- 1,0	Couvert.	S. S. O. fort.
11	742,51	+ 5,8		743,12	+ 8,0		743,22	+ 8,7		744,40	+ 6,0		+ 8,7	+ 3,9	Couvert.	S.
12	746,52	+ 4,5		745,67	+ 6,3		745,52	+ 6,1		740,99	+ 1,8		+ 6,3	+ 3,2	Pluie.	S.
13	757,38	+ 2,1		755,87	+ 3,0		759,71	+ 4,8		759,47	+ 2,3		+ 5,2	+ 0,4	Très-nuageux.	S. S. E.
14	763,85	+ 3,0		763,44	+ 5,5		762,51	+ 5,3		761,15	+ 2,8		+ 5,7	+ 1,3	Très nuageux.	O.
15	754,23	+ 3,1		751,94	+ 3,6		749,05	+ 5,0		753,22	+ 4,1		+ 6,3	+ 1,4	Couvert.	O. S. O.
16	761,31	+ 1,6		762,55	+ 5,0		763,08	+ 4,0		765,11	+ 0,4		+ 5,0	+ 0,6	Nuageux.	O.
17	766,36	- 3,7		767,12	+ 1,4		766,46	+ 3,7		767,18	+ 1,0		+ 4,0	- 5,0	Beau ciel.	N. O.
18	767,58	- 0,5		766,30	+ 3,2		764,44	+ 4,2		765,60	+ 4,2		+ 4,5	- 3,0	Beau ciel.	N. O.
19	762,23	+ 4,7		764,36	+ 4,6		765,07	+ 4,1		767,22	+ 0,0		+ 5,0	+ 2,8	Nuageux.	E. N. E.
20	767,40	- 2,6		766,62	- 0,4		765,34	+ 0,6		763,12	- 2,3		+ 0,8	- 4,2	Serein.	S. S. E.
21	758,78	- 2,8		757,41	+ 1,8		756,07	+ 3,4		755,04	+ 1,0		+ 3,9	- 4,8	Nuageux.	S. S. E.
22	753,35	+ 5,1		753,37	+ 7,0		753,61	+ 7,7		755,39	+ 6,9		+ 7,9	+ 0,5	Couvert.	S.
23	756,04	+ 9,2		757,19	+ 10,9		757,65	+ 12,1		760,28	+ 11,0		+ 12,3	+ 4,9	Couvert.	S. S. O.
24	763,27	+ 9,0		765,31	+ 9,8		763,28	+ 9,8		763,75	+ 7,6		+ 10,0	+ 8,9	Couvert.	S. O.
25	766,17	+ 6,8		766,70	+ 8,3		766,93	+ 8,0		767,95	+ 6,4		+ 8,4	+ 4,9	Couvert.	S. O.
26	767,55	+ 0,7		766,03	+ 1,5		764,72	+ 1,9		763,91	+ 2,2		+ 2,8	0,0	Rouillard épais.	S. S. E.
27	764,02	+ 1,0		763,10	+ 5,1		762,09	+ 5,4		761,91	+ 1,6		+ 6,0	- 0,2	Serein.	S. S. O.
28	758,65	+ 4,5		756,08	+ 6,9		754,73	+ 8,6		752,14	+ 7,8		+ 8,7	+ 0,5	Couvert.	S. O.
29	750,29	+ 4,9		750,19	+ 7,1		748,12	+ 6,7		740,89	+ 5,9		+ 7,8	+ 3,9	Nuageux.	O. fort.
30	738,25	+ 1,7		739,67	+ 4,9		740,80	+ 3,7		746,43	+ 3,7		+ 4,9	+ 0,9	Très nuageux.	O. fort.
31	751,38	+ 3,2		749,09	+ 3,3		745,53	+ 5,6		745,51	+ 7,5		+ 9,0	+ 0,7	Couvert.	S.
1	764,02	- 0,1		765,21	+ 1,2		762,51	+ 1,2		762,58	+ 1,1		+ 2,6	- 2,0	Moyennes du 1 au 10.	Pluie, en cent.
2	758,94	+ 1,8		759,98	+ 3,7		753,44	+ 5,0		759,85	+ 2,5		+ 5,1	+ 0,1	Moyennes du 11 au 20.	Cour. 5,619
3	757,05	+ 4,3		756,64	+ 6,6		755,78	+ 7,3		755,74	+ 6,2		+ 7,4	+ 1,9	Moyennes du 21 au 31.	Terrasse 4,846
	759,90			751,51			758,81	+ 4,6		759,27	+ 3,4		+ 5,1	+ 0,1	Moyenne du mois	+ 2,6.

*Sur l'Acide Naphtalique et ses Combinaisons ;*

PAR M. AUG. LAURENT.

*Préparation de l'acide naphalique.*

On introduit dans une cornue de l'hydrochlorate de chloronaphtalèse, et on y verse 4 à 5 fois son poids d'acide nitrique ordinaire; on porte le tout à l'ébullition, il se dégage des vapeurs nitreuses. La réaction est très lente; elle exige au moins une journée en opérant sur 15 à 20 grammes. On évapore la dissolution jusqu'à siccité afin de chasser la plus grande partie de l'acide nitrique. On obtient une masse cristalline, confuse, plus ou moins colorée en jaune.

On verse ensuite dans la cornue une assez grande quantité d'eau, et on fait bouillir jusqu'à ce que la majeure partie du résidu soit dissoute. Il reste ordinairement une petite quantité d'une matière brune qui peut être mêlée avec un peu d'hydrochlorate de chloronaphtalèse non attaqué; on filtre la dissolution bouillante. Par le refroidissement, elle laisse déposer des lamelles nacrées, qui se réunissent ordinairement en groupes concentriques et arrondis.

On décante l'eau-mère, on l'évapore, et par le refroidissement, on obtient de nouveaux cristaux. On peut mêler les dernières eaux-mères avec le résidu insoluble, traiter par l'acide nitrique bouillant, et obtenir encore quelques cristaux.

L'acide naphthalique ainsi obtenu est un peu coloré en rouge jaunâtre ; pour le purifier il faut le dissoudre de nouveau et faire cristalliser ou bien le sublimer. Pour cela on met l'acide dans une capsule de porcelaine, on recouvre celle-ci avec une capsule en verre dans laquelle on verse de l'eau froide ; on chauffe légèrement la capsule inférieure, l'acide se volatilise et vient cristalliser après la capsule supérieure sous forme de belles aiguilles blanches éclatantes ; mais comme celles-ci retombent sans cesse dans la capsule inférieure, il faut les retirer de temps en temps. Cette opération est longue ; il vaudrait peut-être mieux distiller l'acide dans une cornue.

#### *Acide naphthalique sublimé.*

Cet acide est blanc, éclatant, et se présente sous la forme de longues aiguilles semblables à des barbes de plume ; ce sont des prismes à quatre pans, dont la section est un rhombe ou un parallélogramme obliquangle. Il ressemble beaucoup à l'acide benzoïque, dont il est difficile de le distinguer sans le faire entrer dans quelques combinaisons. Chauffé, il entre en fusion à la température de 105°. Par le refroidissement, il se prend en une masse fibreuse ; chauffé plus fortement, il se volatilise sans se décomposer en répandant des fumées blanches légèrement piquantes ; si on en approche un corps en combustion, elles s'enflamment, et l'acide continue à brûler avec une flamme blanche fuligineuse.

Il est inaltérable à l'air ; conservé dans des flacons bouchés, il se volatilise un peu, car les parois de ceux-ci



se recouvrent, au bout de quelques mois, d'une légère poudre cristalline. Il est inodore; il possède une saveur très faible qui n'a rien de désagréable.

Sec, il n'altère pas le papier de tournesol; humide, il le rougit fortement.

Il est excessivement peu soluble dans l'eau froide, assez dans l'eau bouillante.

L'alcool et l'éther le dissolvent facilement.

Le chlore ne l'attaque pas.

Les acides hydrochlorique, nitrique et sulfurique bouillans le dissolvent, mais sans l'altérer.

Soumis à l'analyse, il m'a donné les résultats suivans :

3,400 d'acide.

0,936 d'ac. carbonique renferm. carbone. : 0,25881

0,086 d'eau hydrogène 0,00954

oxigène... 0,13165

---

0,40000

		Calculé.	Trouvé.
$C^{10}$ . . . . .	765,37	64,26	64,70
$H^4$ . . . . .	24,94	2,10	2,38
$O^4$ . . . . .	400,00	33,64	32,92
	<hr/>		
	1189,31	100,00	100,00

Cet acide est anhydre.

### *Acide naphthalique hydraté.*

Cet acide s'obtient en faisant évaporer une dissolution aqueuse d'acide naphthalique.

A l'analyse, il m'a donné sur :

0,500 d'acide.

1,070 d'ac. carbonique renferm.	carbone...	0,29586
0,140 d'eau	hydrogène.	0,01554
	oxigène...	0,18860
		<hr/>
		0,50000

		Calculé.	Trouvé.
$C^{20}$ .....	764,57	58,72	59,172
$H^6$ .....	37,43	2,87	3,108
$O^5$ .....	500,00	38,41	37,720
	<hr/>		
	1301,80	100,00	100,000

C'est-à-dire un atome d'acide anhydre et deux atomes d'eau, ou  $C^{20} H^4 O^4 + H^2 O$ .

### *Naphtalates.*

Les naphtalates alcalins sont très solubles dans l'eau, un peu moins dans l'acool ; les alcalins terreux sont peu solubles. Ceux de plomb et d'argent sont insolubles, cependant l'eau de lavage est troublée par les acides sulfurique et hydrochlorique.

La plupart possèdent la propriété singulière, lorsqu'on les chauffe, de s'allonger extraordinairement sous la forme d'un ver noir ; il se dégage en même temps une matière cristalline particulière. S'ils sont solubles et en dissolution, même peu concentrée, on peut les reconnaître en y versant de l'acide hydrochlorique ou nitrique : il se forme un précipité blanc, cristallisé en aiguilles, d'acide naphtalique.

S'ils sont insolubles, on les chauffe dans un tube avec

quelques gouttes d'acide sulfurique concentré; il se sublime des aiguilles d'acide naphthalique. Comme celui-ci ressemble beaucoup à l'acide benzoïque, on peut l'en distinguer très facilement en le combinant avec l'ammoniaque, avec lequel il forme un sel doué de propriétés particulières et très caractéristiques.

On les prépare soit directement, soit par double déposition.

#### *Naphtalate de potasse.*

Ce sel est excessivement soluble dans l'eau. Il est difficile de l'obtenir cristallisé; il faut évaporer la dissolution jusqu'à siccité, y verser de l'éther; il reste sous la forme de paillettes nacrées.

Desséché, il renferme une proportion d'acide et une proportion de base, ou  $C^{20} H^4 O^4 + O K$ .

#### *Naphtalate de soude.*

Ce sel est très soluble dans l'eau. Sa dissolution, abandonnée à une évaporation spontanée, se recouvre d'une croûte cristalline, qui empêche le reste de la dissolution de s'évaporer.

Dissous dans l'alcool bouillant, il cristallise en paillettes par le refroidissement.

Il renferme une proportion d'acide et une de base.

#### *Naphtalate de barium.*

On obtient ce sel en versant une dissolution neutre et concentrée de naphtalate d'ammoniaque dans une disso-

lution également concentrée de chlorure de barium. Il se précipite au bout de quelques instans sous la forme de paillettes blanches, solubles dans un excès d'eau.

### *Naphtalate de chaux.*

Semblable à celui de barium.

Le sulfate de magnésie n'est pas précipité par le naphtalate d'ammoniaque.

### *Naphtalate de zinc.*

Ce sel est peu soluble dans l'eau. A mesure qu'on évapore sa dissolution, il se dépose sous la forme d'une poudre cristalline. Chauffé, il se décompose en s'allongeant et laisse en même temps dégager une huile qui cristallise par le refroidissement. On le prépare avec l'acide naphtalique et le carbonate de zinc.

### *Naphtalate de plomb.*

En versant une dissolution bouillante d'un sel de plomb dans une dissolution également bouillante et assez étendue de naphtalate d'ammoniaque, on obtient un beau précipité cristallisé en paillettes d'un blanc d'argent.

Il renferme une proportion d'acide et une de base.

### *Naphtalate d'argent*

On prépare ce sel en versant deux dissolutions bouillantes de naphtalate d'ammoniaque et de nitrate d'argent l'une dans l'autre; il se précipite sous la forme de paillettes blanches éclatantes.

J'ai essayé deux fois de le chauffer dans une capsule de porcelaine, et les deux fois il s'est décomposé avec rapidité et en s'allongeant en tous sens sous la forme d'un ver blanc et en débordant la capsule, de sorte que je n'ai pu prendre exactement par ce moyen le poids atomique de l'acide naphthalique.

*Naphtalate  $\frac{3}{4}$  d'ammoniaque.*

Lorsqu'on abandonne à l'évaporation spontanée une dissolution neutre et même alcaline de naphtalate d'ammoniaque, la base se dégage peu à peu, et on obtient toujours un sel acide, remarquable par la beauté de sa cristallisation. Il dérive d'un prisme droit à base rhomboïdale; il possède un clivage parfait parallèlement à ses bases. On peut, à l'aide d'un canif, en détacher des lames aussi minces qu'avec le sulfate de chaux. On le rencontre tantôt sous la forme de lames hexagonales, tantôt sous celle de prismes plats, dont les arêtes des bases sont remplacées par des troncatures qui font disparaître les pans du prisme. Il se présente d'autres fois sous la forme d'octaèdres parfaits dont les trois bases sont rhomboïdales.

Il est inaltérable à l'air; il rougit fortement le tournesol. Chauffé dans un tube, il entre en fusion, puis il se décompose sans laisser de résidu; il se convertit entièrement en eau, en ammoniaque et en une nouvelle amide qui se sublime en donnant des lamelles blanches.

Ce sel soumis à l'analyse m'a donné sur :

I. 0,400

0,754 d'ac. carbon. renferm. carbone . . . 0,20845

0,176 d'eau » hydrogène . . 0,01953

oxig. et azote 0,17202

---

0,40000

II. 0,500

0,925 d'ac. carbon. renferm. carbone . . . 0,25577

0,223 d'eau » hydrogène . . 0,02475

oxig. et azote 0,21948

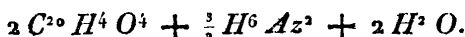
---

0,50000

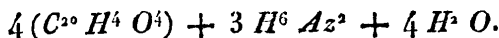
0,315 de naphtalate d'ammoniaque brûlés avec l'oxide de cuivre, m'ont donné 25 centimètres cubes de gaz azote, à la température de 20° et sous la pression de 0<sup>m</sup>,753. Ce qui correspond à 22<sup>cc</sup>,5 à 0° et 0<sup>m</sup>,760, et à 0<sup>gr</sup>,0285 d'azote, ou enfin à 9,06 pour cent.

	Calculé.	II.	I.	Trouvé.
C <sup>40</sup> . . . . .	1528,74	52,20	52,11	51,16
H <sup>21</sup> . . . . .	131,04	4,48	4,88	4,95
O <sup>10</sup> . . . . .	1000,00	34,30	33,95	34,33
Az <sup>3</sup> . . . . .	265,53	9,03	9,06	9,06
	<hr/> 2925,31	100,00	100,00	100,00

Ce qui conduit à la formule :



ou :



Elle représente du naphtalate neutre d'ammoniaque qui aurait perdu le quart de sa base. Ce mode de division

pourrait s'expliquer en considérant qu'il correspond au quart de l'oxygène de l'acide.

### *Naphtalimide.*

On la prépare en chauffant dans une cornue du naphtalate d'ammoniaque; il se dégage de l'eau et de l'ammoniaque, il se sublime de la naphtalimide, et il ne reste rien dans le fond de la cornue.

Cette substance est incolore, inodore, insipide; chauffée, elle entre en fusion; par le refroidissement elle se solidifie en une masse fibreuse. Chauffée plus fortement elle entre en ébullition en répandant des vapeurs qui se condensent sous la forme de lamelles cristallines très légères; elle est presque insoluble dans l'eau froide; l'eau bouillante en dissout un peu; par le refroidissement, elle cristallise sous la forme d'aiguilles très fines et soyeuses.

Les acides faibles et étendus paraissent sans action sur elle. Le chlore ne l'attaque pas. L'acide sulfurique concentré la dissout à l'aide de la chaleur; si on étend la dissolution avec un peu d'eau, et si on laisse refroidir, il se dépose des cristaux d'acide naphtalique hydraté.

La potasse en dissolution très concentrée dans l'alcool, en dégage de l'ammoniaque à l'aide de l'ébullition; si on sature ensuite la potasse avec de l'acide sulfurique, et si on évapore à sec, il se sublime de l'acide naphtalique.

La naphtalimide soumise à l'analyse m'a donné sur :

I. 0<sup>gr</sup>,400

0,933 d'ac. carboniq. renferm.	carbone...	0,2580
0,120 d'eau	» hydrogène.	0,0135

II. 0,400

0,935 d'ac. carbonique renferm. carbone... 0,2585

0,100 d'eau » . hydrogène. 0,0111

III. 0,400

0,938 d'ac. carb. renferm. carbone... 0,2593

0,115 » hydrogène... 0,0127

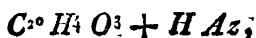
La troisième analyse a été faite avec de la naphthalimide cristallisée dans l'eau, présumant qu'elle était hydratée.

Pour déterminer l'azote, je me suis servi de mes instrumens, qui sont trop imparfaits pour que je puisse entièrement compter sur les résultats qu'ils m'ont donnés; tandis que pour analyser le naphthalate d'ammoniaque, je me suis servi de ceux de M. Dumas, qui a bien voulu les mettre à ma disposition.

Deux analyses m'ont donné, l'une 8,80, et l'autre 9,00 pour cent d'azote.

		Trouvé.			
		Calculé.	I.	II.	III.
$C^{20}$ ....	764,37	64,55	64,50	64,63	64,82
$H^5$ ....	31,20	2,64	3,37	2,77	3,17
$O^3$ ....	300,00	25,34	23,23	23,70	23,11
$Az$ ....	88,52	7,47	8,90	8,90	8,90
<hr/>					
	1184,09	100,00	100,00	100,00	100,00

Ces nombres conduisent à la formule suivante :

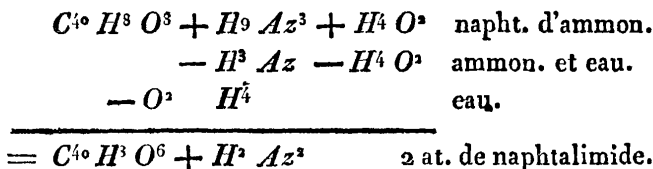


qui est celle d'une imide analogue à la benzimide et



à la succinimide. Elle correspond au binaphtalate d'ammoniaque.

Cette formule explique très bien les résultats qu'on obtient en distillant le naphtalate d'ammoniaque; il se dégage de l'eau, de l'ammoniaque et de la naphtalimide, comme l'indique l'équation suivante :



Sous l'influence des acides et des bases, elle décompose l'eau en régénérant l'acide naphtalique et l'ammoniaque.

### *Ether naphtalique.*

En faisant bouillir dans une cornue un mélange d'alcool, d'acide hydrochlorique et d'acide naphtalique, on obtient vers la fin de la distillation une matière huileuse qui reste dans la cornue; elle est plus pesante que l'eau. Je n'en ai pas eu assez pour examiner ses propriétés, mais je présume que c'est de l'éther naphtalique.

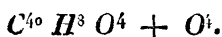
### *Théorie de la préparation de l'acide naphtalique.*

L'acide naphtalique s'obtient en traitant par l'acide nitrique l'hydrochlorate de chloronaphtalèse; celui-ci a pour formule :

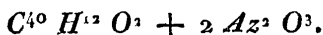


Si on enlève  $H^8 Cl^8$ , et si on le remplace par son équivalent  $O^8$ , on aura l'acide naphthalique anhydre. Celui-ci vient encore confirmer d'une manière très remarquable la théorie des radicaux dérivés que j'ai donnée dans un autre mémoire. On voit que puisque  $H^4 Cl^4$  est enlevé dans le radical, il faut remettre à sa place son équivalent  $O^4$ , qui formera ainsi le radical de l'acide naphthalique, ou  $C^{40} H^8 O^4$ .

Quant à l'acide hydrochlorique qui est au delà du radical, il faut le remplacer par son équivalent  $O^4$ , mais en plaçant celui-ci hors du radical. Par conséquent la formule de l'acide naphthalique doit être représentée par :



L'hydrochlorate de chloronaphthalèse renferme deux équivalens d'acide, il est donc bien probable que son radical  $C^{40}$  renferme aussi 2 équivalens. Cette probabilité est appuyée par la composition d'une combinaison analogue, la nitronaphthalèse, qui renferme aussi deux équivalens d'acide, ou :



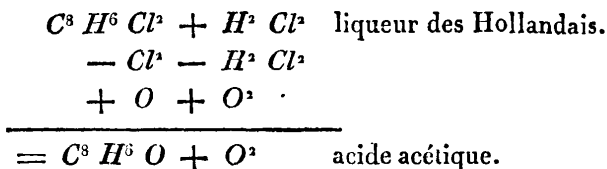
Mais cette probabilité devient une certitude par la transformation de l'hydrochlorate de chloronaphthalèse en acide naphthalique, puisque celui-ci, sous la forme  $C^{40}$ , sature 2 atomes de base.

Donc, toutes les combinaisons de la naphthaline qui renferme  $C^{40} + H^{12}$  et au dessous doivent être divisées en 2, et être représentées sous la forme  $C^{20}$ .

Par conséquent les composés suivans doivent avoir pour formule :

L'hydroch. de chloronaphtalèse.	$C^{20} H^6 Cl^2 + H^2 Cl^2$
La nitronaphtalèse.....	$C^{20} H^6 O + A^2 O^3$
L'acide naphtalique.....	$C^{20} H^4 O^2 + O^2$

La préparation de l'acide naphtalique est semblable à celle de l'acide acétique obtenu en exposant la liqueur des Hollandais à l'influence de l'eau et de la lumière solaire, car :



En remplaçant équivalent par équivalent.

Elle est encore semblable à la transformation du chloroforme en acide formique. Le chloroforme ( $C^4 Cl^4 + H^2 Cl^2$ ) change  $Cl^4$  contre son équivalent  $H^2 O$ , et  $H^2 Cl^2$  contre son équivalent  $O^2$ , et donne  $C^4 H^2 O + O^2$  de l'acide formique.

## *Théorie des Combinaisons Organiques ;*

PAR M. AUG. LAURENT.

En comparant les formules des combinaisons auxquelles l'hydrogène bicarboné et la naphtaline donnent naissance, j'ai été conduit à une théorie qui me paraît être l'expression exacte des faits observés. La dé-

couverte de l'acide naphthalique est venue non seulement la confirmer, mais elle m'a indiqué le moyen à l'appliquer aux combinaisons organiques les mieux connues. Je vais la développer dans une suite de propositions j'en ferai ensuite quelques applications, puis je donner à la fin un tableau des combinaisons organiques dressé d'après ces idées.

### *Première proposition.*

Les atomes ou les molécules en se combinant pour former des composés organiques, suivent des lois aussi simples que celles que M. Gay-Lussac a établies pour le gaz, c'est-à-dire que 1, 2, 3, 4, etc., atomes, molécules ou volumes d'un corps simple ou composé se combinent avec 1, 2, 3, 4, 5, atomes, molécules ou volumes d'un autre corps simple ou composé.

### *Deuxième.*

Toutes les combinaisons organiques dérivent d'un hydrogène carboné, *radical fondamental*, qui souvent n'existe plus dans ces combinaisons, mais y est représenté par un *radical dérivé* renfermant autant d'équivalens que lui.

### *Troisième.*

Dans ces hydrogènes carbonés, le rapport du nombre des atomes du carbone est à celui des atomes de l'hydrogène comme  $\frac{1}{1}$ ,  $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{3}$ ,  $\frac{2}{3}$ ,  $\frac{2}{5}$ , etc., c'est-à-dire dans un rapport simple.

### *Quatrième.*

Si on fait autant de séries qu'il y aura de rapports

différens, tous les hydrogènes carbonés viendront s'y ranger; mais dans une même série il y aura plusieurs hydrogènes carbonés qui différeront les uns des autres, parce que le rapport qui les exprime sera multiplié par 2, 3, 4, 10, etc.

#### *Cinquième.*

Ces hydrogènes carbonés soumis à une action déshydrogénante, perdront peu à peu leur hydrogène, mais gagneront toujours en échange autant d'équivalens du corps déshydrogénant qu'ils auront perdu d'équivalens d'hydrogène; de sorte que, si à une époque quelconque on fait la somme des équivalens de l'hydrogène restant et du corps substituant, elle sera toujours à celle des équivalens du carbone dans le même rapport qu'avant; c'est-à-dire dans un rapport simple.

#### *Sixième.*

Une partie du corps déshydrogénant passant à l'état d'eau, ou d'acide nitreux, ou d'acide hydrochlorique, etc., se dégagera ou restera combinée avec le nouveau radical formé.

#### *Septième.*

Le radical fondamental et ses radicaux dérivés seront des corps neutres ou capables de s'unir aux acides, quelle que soit d'ailleurs la quantité d'hydrogène, d'oxygène, de chlore, etc., entrant dans le radical; et le volume de celui-ci sera au volume du corps qui le salifie dans un rapport simple.

#### *Huitième.*

Lorsque le corps déshydrogénant, l'oxygène par exem-

ple, entrera dans la combinaison, mais hors du radical, il la rendra acide, quelque grande que soit la quantité de carbone, d'hydrogène et d'oxygène entrant dans le radical, et quelque petite que soit la quantité d'oxygène hors du radical, l'acidité ne dépendant nullement du rapport du carbone et de l'hydrogène à l'oxygène, mais seulement de la place de celui-ci.

#### *Neuvième.*

Le chlore et le brome dans les mêmes circonstances formeront des chlorures et des bromures acides.

L'hydrogène entrant dans la combinaison, mais seul et hors du radical, formera un hydracide ou une hydrobase.

#### *Dixième.*

Si on fait alors (8 et 9) la somme des équivalens de l'oxygène ou du chlore et de l'hydrogène total existant dans l'acide, elle sera à celle des équivalens du carbone dans un rapport quelconque. Mais si on compare les équivalens du carbone à la somme des équivalens de l'hydrogène et de l'oxygène, ou du chlore existant dans le radical, ces deux nombres seront toujours dans un rapport simple, et de plus, le volume du radical sera au volume de l'oxygène, ou du chlore, ou de l'hydrogène qui l'acidifie, dans un rapport simple, semblable à ceux qui existent dans les combinaisons du soufre, de l'azote, etc., avec l'oxygène ou l'hydrogène.

#### *Onzième.*

Le chlore, l'oxygène, etc., en augmentant, soit dans le radical comme tel, soit hors du radical, le chlore à l'é-

tat d'acide hydrochlorique, l'oxigène pour l'acidifier, forcent le radical à se diviser en deux, puis en quatre, etc., afin que la capacité de saturation du nouveau radical soit semblable à celle des oxides dans les sels neutres, soit afin que le rapport du volume du radical au volume de l'oxigène qui l'acidifie reste toujours dans la limite des nombres simples.

### *Douzième.*

Le chlore, le brôme, etc., existant dans une combinaison, mais hors du radical, on pourra les enlever à l'aide de la chaleur, des alcalis ou d'autres agens, et non s'ils existent dans le radical.

En général, on pourra enlever tous les corps existant hors du radical, ou une partie seulement, sans les remplacer, ou en les remplaçant tous ou partiellement par des équivalens.

### *Treizième.*

Si on enlève du carbone à une combinaison, elle sortira de la série, et renfermera un nouveau radical; celui-ci appartiendra à une autre série et n'aura plus de rapports avec les combinaisons de la première. Si on le détruit de même en lui enlevant du carbone, il sortira de sa nouvelle série pour entrer dans une troisième, et même quelquefois dans la première, mais dans une place inférieure, par exemple dédoublé.

### *Quatorzième.*

Un corps étant donné et ne renfermant plus son radical fondamental, on pourra cependant le découvrir en

remplaçant, par la pensée, le corps déshydrogénant entrant dans le radical, par l'hydrogène primitivement enlevé, ou supposé tel.

### Quinzième.

Il résulte des propositions 11 et 13, qu'en général les moyens employés par les chimistes pour transformer les corps les uns dans les autres tendent à les faire converger vers des combinaisons de plus en plus simples; tandis que la nature opère en sens inverse dans les végétaux qui ont la propriété de décomposer l'acide carbonique en retenant le carbone.

---

### *Hydrogène bicarboné (Éthérène).*

Ce composé appartient à la série la plus simple,  $CH$ . Pour avoir son volume, il faut multiplier ce rapport par 2; son équivalent est représenté par 4 volumes ou  $C^3 H^3$ . Il peut se combiner avec l'eau ou les acides en formant des sels dans lesquels il y a ordinairement 1 vol. de radical et 1 vol. d'acide. Dans l'alcool, ainsi que M. Gay-Lussac l'a fait voir depuis long-temps, on trouve les rapports les plus simples; car  $C^3 : H^3 :: 1 : 1$ , et  $C^3 H^3 : H^4 O^2 :: 1 : 1$ ; il en est de même de tous les éthers.

L'alcool soumis à l'action de l'oxygène donne de l'acétal, corps neutre, dont j'écris la formule ainsi :  $C^3 H^7 O^{17} + H^2 O$ . Elle fait voir que le radical fondamental  $C^3 H^3$  a perdu un demi-équivalent d'hydrogène et gagné un demi-équivalent d'oxygène; et puisque ce dernier



existe dans le radical, la combinaison ne doit pas être acide.

L'acétal offre les mêmes rapports que l'éther ordinaire, par  $C^3 : H^7 + O^{1/2} :: 1 : 1$ , et  $C^3 H^7 O^{1/2} : H^1 O :: 2 : 1$ .

L'acétal soumis à l'action de l'oxygène perd un demi-équivalent d'hydrogène et gagne un demi-équivalent d'oxygène pour donner naissance à l'aldéhyde, dont je représente la formule par  $C^3 H^6 O + H^1 O$ ; elle fait voir que cette combinaison doit être neutre. On y retrouve les mêmes rapports que dans l'acétal.

L'aldéhyde mise en contact avec l'oxide d'argent prend de l'oxygène, mais sans perdre d'hydrogène; donc la nouvelle combinaison doit être acide; c'est en effet ce qui a lieu, car on obtient par ce moyen l'acide aldehydique, dont la formule doit être représentée par  $C^3 H^6 O + O$ .

Les composés précédens en s'oxidant davantage donnent de l'acide acétique, qui a pour formule  $C^3 H^6 O + O^2$ . Les acides aldehydique et acétique nous offrent également des rapports simples, car  $C^3 : H^6 + O :: 1 : 1$ , et  $C^3 H^6 O : O : O^2 :: 4 : 1 : 2$ .

L'hydrogène bicarboné se combine avec le chlore et donne de la liqueur des Hollandais, dont je représente la formule par  $C^3 H^6 Cl^2 + H^2 Cl^2$ , qui offre les rapports les plus simples, car  $C^3 : H^6 + Cl^2 :: 1 : 1$ , et  $C^3 H^6 Cl^2 : H^2 Cl^2 :: 1 : 1$ .

La place que  $H^2 Cl^2$  occupe dans la combinaison fait voir qu'on peut l'enlever par la potasse, tandis que le chlore qui est dans le radical résiste à cet agent.

L'hydrogène carboné soumis à une oxidation ou à une chloruration plus énergique, donne de l'acide formique ou du chloroforme, que je représente par :



Mais ici l'oxygène ou le chlore, en augmentant dans la combinaison, ont forcé le radical à se diviser en deux ; car d'après leur capacité de saturation et la densité de leurs vapeurs, les deux corps précédens doivent être représentés ainsi :



Ils offrent toujours les rapports les plus simples.

Ces deux composés rentrent dans les combinaisons d'un autre hydrogène carboné de la même série, mais dont l'équivalent est la moitié de celui de l'hydrogène bicarboné, c'est le méthylène. L'acide formique correspond à l'acide acétique, et l'analogie conduit à espérer qu'on découvrira avec le méthylène deux corps correspondant à l'aldehyde et à l'acide aldehydique.

MM. Dumas et Péligot ont fait voir que le méthylène soumis à l'action du chlore ou de l'oxygène, donnait de l'acide formique et du chloroforme.

Enfin tous les corps oxigénés précédens peuvent en se suroxydant donner de l'acide oxalique et de l'acide carbonique. L'un et l'autre renferment un radical oxydé neutre : c'est l'oxide de carbone. Leur formule est représentée par  $C^4 O^2 + O$  et  $C^4 O^2 + O^2$ . Mais cette dernière prouve encore que l'oxygène en augmentant dans la combinaison a forcé le radical à se diviser de nouveau en deux, car  $C^4 O^2 + O^2$  sature deux atomes de base.

Le radical primitif, outre ses substitutions, se trouve donc en définitive divisé en quatre, et ramené à la combinaison la plus simple possible, l'acide carbonique  $CO$ .

Le cétène, la benzine, le bicarbure gazeux de Faraday, la naphthaline, la paranaphthaline donnent exactement le même genre de combinaisons. Pour leur développement, je renvoie au mémoire que j'ai publié sur ce sujet ; on y verra facilement l'application de toutes les propositions que j'ai établies.

### *Benzoyle.*

Nous voici arrivés à une série de composés dont on ne connaît pas le radical fondamental ; c'est le cas d'appliquer la proposition quatorze.

Le benzoyle, comme je l'ai fait voir, est un corps neutre. Il a pour formule  $C^{28} H^{10} O^2$ , et, ainsi que l'ont démontré MM. Wœhler et Liebig, c'est le radical des combinaisons benzoïques. Si on remplace  $O^2$  par son équivalent  $H^4$ , supposé primitivement enlevé, on obtient  $C^{28} H^{14}$  pour le radical fondamental, dans lequel  $C^{28} : H^{14} :: 2 : 1$ .

Le benzoyle est un radical dérivé qui, en se combinant avec l'oxygène, forme l'acide benzoïque, et avec l'hydrogène, l'hydrure de benzoyle, ou mieux, l'acide hydrobenzoïque, comme j'espère le faire voir plus tard.

Dans ces deux acides, on a les rapports suivans :

Ac. benzoïque  $C^{28} : H^{10} + O^2 :: 2 : 1$ , et  $C^{28} H^{10} O^2 : O :: 4 : 1$   
 Hydrure. . . .  $C^{28} H^{10} O^2 : H^2 :: 2 : 1$

Les autres combinaisons du benzoyle présentent les mêmes rapports.

### *Cinnamyle.*

Avec ce composé, les raisonnemens sont les mêmes qu'avec le benzoyle. M. Dumas a fait voir que le cinn-

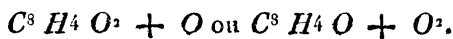
myle était un radical analogue au benzoyle, et qu'il avait pour formule  $C^{36} H^{14} O^2$ .

Si on remplace  $O^2$  par  $H^2$ , supposé primitivement enlevé, on obtient  $C^{36} H^{18}$  pour radical fondamental ; celui appartient à la même série que le benzoyle  $C^2 H$ .

Il donne naissance à l'acide cinnamique, qui a pour formule  $C^{36} H^{14} O^2 + O$ , et à l'hydrure de cinnamyle, qui est représenté par  $C^{36} H^{14} O^2 + H^2$ . Cet hydrure peut être placé entre l'acide hydrocyanique et l'ammoniaque, car il se combine indifféremment avec les acides et avec les bases.

Beaucoup de combinaisons n'ont pas donné jusqu'à présent assez de nouveaux corps par leurs transformations, pour qu'il soit possible de déterminer avec certitude quels sont les radicaux qu'elles renferment ; je vais cependant essayer de faire voir comment dans quelques cas on peut espérer les trouver.

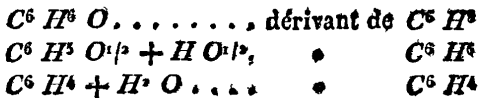
Prenons l'acide succinique comme exemple ; il a pour formule  $C^8 H^4 O^3$ , que l'on peut écrire ainsi :



Il n'y a aucun motif pour adopter un radical plutôt que l'autre. Mais comme l'oxalate, le benzoate et le bibenzoate d'ammoniaque donnent trois amides qui renferment les radicaux, on serait porté à admettre pour radical de l'acide succinique celui qui se trouve dans la succinimide, ou  $C^8 H^6 O$ , et par conséquent pour radical fondamental  $C^8 H^8$ . Cependant l'analogie n'est pas sûre, car la naphthalimide renferme plus d'oxygène que le radical.

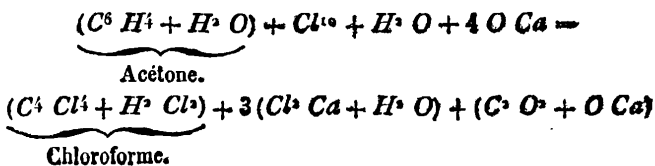
L'acide acétique, en perdant du carbone, donne de l'a-

cétone; donc ce dernier corps n'appartient plus à la série de l'hydrogène bicarboné (proposition 13), et on ne doit pas le représenter par un carbonate bibasique d'hydrogène bicarboné. Puisque l'acétone est un corps neutre, sa composition ne peut être représentée que par une des formules suivantes :



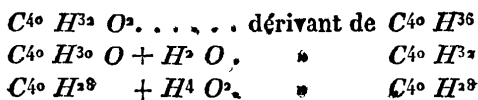
Déjà M. Frémy a prouvé qu'on pouvait lui enlever la moitié de son oxygène à l'état d'eau; c'est donc à l'expérience à prononcer entre la seconde et la troisième formule.

L'acétone traitée par le chlorite de chaux perd du carbone à l'état d'acide carbonique (proposition 13); elle doit donc sortir de sa nouvelle série, et l'expérience prouve qu'elle rentre dans son ancienne, celle de l'hydrogène bicarboné, mais dans un rang plus bas de l'échelle, dans la série  $C^4 H^4$ ; car elle donne du chloroforme en perdant du carbone qui passe à l'état de carbonate de chaux, comme le fait voir l'équation suivante.



Le camphre a pour formule  $C^{40} H^{32} O^2$ ; c'est un corps neutre que l'on regarde comme un oxide de camphogène. Si cela était, le camphre devrait être acide, puisque la formule serait  $C^{39} H^{32} O^2 + O$ . Mais puisqu'il se combine

avec les acides, on ne peut le regarder que comme un radical ou un radical hydraté, et le représenter par une des trois formules suivantes :

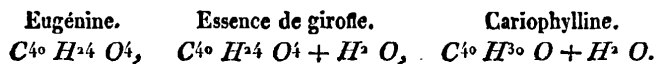


La dernière paraît plus probable, puisque M. Frémy, en distillant le camphre avec la chaux, est parvenu à lui enlever plus d'un atome d'eau, et a obtenu la camphrone, qui a pour formule  $C^{40} H^{28} + \frac{2}{3} H^2 O$ .

Il est si difficile d'obtenir de la camphrone pure, qu'on pourrait bien admettre que la formule est  $C^{40} H^{28} + H^2 O$ , ou  $C^{40} H^{30} O$ , et par conséquent hésiter à représenter le camphre par la seconde ou la troisième formule.

Mais le camphre est isomère avec la cariophylline, et je vais faire voir que cette dernière a pour formule  $C^{40} H^{30} O + H^2 O$ . Dans le camphre, les atomes doivent être disposés autrement, et il ne reste plus que la troisième formule à admettre pour lui.

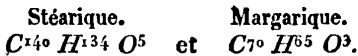
Dans l'essence de girofle, on trouve l'eugénine et la cariophylline; ces trois substances dérivent d'un hydrogène carboné qui a pour formule  $C^{40} H^{32}$ . Celui-ci, qui est peut-être l'essence de térébenthine, peut leur donner naissance en perdant de l'hydrogène et en gagnant en échange de l'oxygène; je représente leurs formules de la manière suivante;



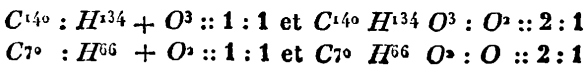
Avant de terminer, je ferai encore les remarques sui-

vantes : il est assez étonnant de voir que l'oxigène, à qui on attribue le pouvoir acidifiant, puisse entrer en forte proportion dans des combinaisons neutres, et au contraire en très petites proportions dans des combinaisons acides : comme dans le sucre, les gommes, l'oxide de carbone d'une part, et les acides stéarique et margarique de l'autre. Cela tient, je crois, comme je l'ai annoncé plus haut, à la place que l'oxigène occupe dans la combinaison. Si le sucre est représenté par un éther carbonique, on voit de suite, à la place que l'oxigène y occupe, que la combinaison ne doit pas être acide, à moins que par son excès d'acide carbonique elle ne puisse jouer un rôle analogue à celui de l'acide sulfovinique; alors les saccharates seraient des carbovinates.

Les acides stéarique et margarique ont pour formule :



Le premier peut s'écrire ainsi :  $C^{140} H^{134} O^3 + O^2$ , et le second, si on admet 66 au lieu de 65, peut se représenter par  $C^{70} H^{66} O^2 + O$ . Les deux radicaux dériveraient d'un même radical fondamental de la série la plus simple  $C^{35} H^{35} O^2$  en excès dans le premier, et  $O$  en excès dans le second font voir que la combinaison doit être acide. Il en résulte que les deux acides stéarique et margarique, dont les formules sont en apparence si compliquées, sont cependant formés par la rétion de volumes en rapport excessivement simple; car :



On peut, par les mêmes raisons, expliquer pourquoi les acides croconique, mellitique et oxalique, quoique moins oxigénés que l'acide carbonique, sont cependant plus puissans; ce qui est contraire aux règles générales.

L'acide mellitique a pour formule  $C^8 O^3$

L'acide croconique . . . . .  $C^{10} O^4$

On peut écrire les formules de ces quatre acides de la manière suivante :

Acide carbonique . .	$C^2 O + O$	dérivant de	$C^2 H^2$
— oxalique . . .	$C^4 O^2 + O$	»	$C^4 H^4$
— mellitique . .	$C^8 O^2 + O$	»	$C^8 H^4$
— croconique . .	$\left\{ C^{10} O^3 + O \right.$	»	$C^{10} H^6$
	$\left\{ C^{10} O^2 + O^2 \right.$		

Ces formules font immédiatement voir que ces quatre acides n'ont pas les mêmes radicaux. La seconde formule de l'acide croconique montre que ce corps pourrait être obtenu en oxidant davantage l'acide naphthalique en même temps que le radical de ce dernier se diviserait en deux. La réaction serait entièrement semblable à celle qui a lieu dans la transformation de l'acide formique en acide carbonique; car une proportion d'acide naphthalique ( $C^{20} H^4 O^2 + O^2$ ) donnerait avec l'oxigène ( $C^{20} O^4 + O^2$ ), c'est-à-dire deux proportions d'acide croconique; tout comme une proportion d'acide formique ( $C^4 H^2 O + O^2$ ) donne avec l'oxigène ( $C^4 O^2 + O^2$ ), c'est-à-dire deux proportions d'acide carbonique.

Il me resterait à expliquer pourquoi, dans les tableaux que je donne, j'adopte pour quelques composés certaines formules plutôt que d'autres; je l'indiquerai dans des notes à la fin. En tout cas, elles ont été faites en satisfaisant à la question suivante :



Quelle doit être la formule d'un composé pour qu'on puisse expliquer sa transformation en un autre d'après la théorie des radicaux dérivés, ou pour qu'on puisse expliquer sa formation à l'aide de celui qui lui a donné naissance, d'après la même théorie ?

SÉRIE  $\frac{1}{2}$  C H.

NOMS DES COMPOSÉS.	RADICAUX.	ACIDIFIANT.	EAU, ACIDES OU BASES.	RAPPORT en volume.			NOTES.
				R.	A.	E.	
<b>CÉTÈNE</b>	$C^{64} H^{64}$		Radical fondamental	4			
Hydrate	$C^{64} H^{64}$		$H^4 O^2$	1		1	
Acide sulfocétique	$C^{64} H^{64}$		$2 S O^3 + H^2 O$				
Ethers	$C^{64} H^{64}$		Ac.	1		1	
<b>TETRÈNE</b>	$C^{16} H^{16}$		Radical fondamental	4			(1)
Sulfate	$C^{16} H^{16}$		$2 S O^3 ?$				
Chlorure	$C^{16} H^{14} Cl^2$		$H^2 Cl^2$	1		1	
<b>ÉTHÉRÈNE</b>	$C^8 H^8$		Radical fondamental	4			
Hydrate	$C^8 H^8$		$H^2 O$	2		1	
Bihydrate	$C^8 H^8$		$2 H^2 O$	1		1	
Acide sulfovinique	$C^8 H^8$		$2 S O^3 + H^2 O$				
Ethers à hydracides	$C^8 H^8$		$H^2 Cl^2, H^2 Br^2, etc.$	1		1	
Ethers à oxacides	$C^8 H^8$		$A + H^2 O$	1		1:1/2	
Sucre de cannes	$C^8 H^8$		$C^4 O^4 + H^3 O^3 ?$	4		4:3	carbonaté (2)
Sucre de raisins	$C^8 H^8$		$C^4 O^4 + H^6 O^3$	2		2:3	id. (2)
Mannite	$C^8 H^8$		$C^4 O^3 + H^6 O^3$	2		2:3	oxalate (2)
Salicine	$C^8 H^8$		$C^3 H^6 O^3 + H^2 O$	1		1:1/2	acétate (2)
Arabine	$C^8 H^8$		$C^4 O^4 + H^2 O$	2		2:1	carbonaté (2)
Lactine	$C^8 H^8$		$C^{12} H^6 O^3 + 2 H^2 O$				mucate (2)
Olivile	$C^8 H^8$		$C^8 H^{10} O^3 + 3 H^2 O$	2		2:3	benzoate (2)
Acétal	$C^8 H^7 O^1 ?$		$H^2 O$	2		1	neutre
Aldehyde	$C^8 H^6 O$		$H^2 O$	2		1	neutre
Acide aldehydique	$C^8 H^6 O$	O		4	1		
Acide acétique	$C^8 H^6 O$	O <sup>2</sup>		2	1		
Ether hydrochlorique	$C^8 H^8$		$H^2 Cl^2$	1		1	
Chlorétherase	$C^8 H^6 Cl^2$			4		1	
Hydrochlorate id.	$C^8 H^6 Cl^2$		$H^2 Cl^2$	1		1	
Brômétherase	$C^8 H^6 Br^2$			4		1	
Hydrobrômate id.	$C^8 H^6 Br^2$		$H^2 Br^2$	1		1	
Iodétherase	$C^8 H^6 I^2$			4		1	
Hydriodate id.	$C^8 H^6 I^2$		$H^2 I^2$	1		1	
Chlorétherèse	$C^8 H^6 Cl^2$			4		1	

NOMS DES COMPOSÉS.	RADICAUX.	ACIDIFIANT.	EAU, ACIDES OU BASES.	RAPPORT en volume.		NOTES. 6
				R.	A. E.	
Brômetherèse	$C^3 H^4 Br^4$		$H^2 Br^2$	1		
Hydrobrômate <i>id.</i>	$C^3 H^4 Br^4$				1	
Sesquichl. de carb.	$C^3 Cl^3$	$Cl^2$		1	1	
Chlorure	$C^3 Cl^3$					
Chloral	$C^3 Cl^3$		$C^3 H^2 Cl^4 O^3 + H^2 O$			(5)
Brômial	$C^3 Br^3$		$C^3 H^2 Br^4 O^3 + H^2 O$			(5)
Iodal	$C^3 I^3$		$C^3 H^2 I^4 O^3 + H^2 O$			(5)
Acide chloracétique	$C^3 H^4 Cl^2 O$	$O^2$	$H^2 O$			(3)
MÉTHYLÈNE	$C^4 H^4$		Radical fondamental	4		
Hydrate	$C^4 H^4$		$H^2 O$	2	1	
Bihydrate	$C^4 H^4$		$2 H^2 O$	1	1	
Acide sulfométhylque	$C^4 H^4$		$2 S O^3 + H^2 O$			
Ethers à hydracides	$C^4 H^4$		$H^2 Cl^2, H^2 Br^2$	1	1	
Ethers à oxacides	$C^4 H^4$		$Ac + H^2 O$	2	2:1	
Méthylide	$C^4 H^2 O$		$H^2 O$			Inconnu.
Acide formique	$C^4 H^2 O$	$O^2$		2	1	
Hydrochl. de méthylène	$C^4 H^4$		$H^2 Cl^2$	1	1	
Chloroforme	$C^4 Cl^4$		$H^2 Cl^2$	1	1	
Brômoforme	$C^4 Br^4$		$H^2 Br^2$	1	1	
Iodoforme	$C^4 I^4$		$H^2 I^2$	1	1	
Radical oxalique	$C^4 O^2$					ox. carb. ?
Acide oxalique	$C^4 O^2$	$O$		4	L	
Oxamide	$C^4 O^2$		$H^4 Az^2$			
Cyanogène	$C^4 Az^2$					
Acide hydrocyanique	$C^4 Az^2$	$H^2$				
Acide cyanique	$C^4 Az^2$	$O$				
Oxide de carbone	$C^2 O$					
Acide carbonique	$C^2 O$	$Q$		2	1	
Urée (carbonamide)	$C^2 O$		$H^4 Az^2$			
Acide chloroxicarbonique	$C^2 O$	$Cl^2$				

## Appendix.

Paraffine	$C H$					
Essence de rose	$C H$					
Huile douce légère	$C H$					
Huile douce pesante	$C H$					
Acide stéarique	$C^{140} H^{134} O^3$	$O^2$		2	1	
Acide margarique	$C^{70} H^{66} O^2$	$O$		2	1	
Acide rocellique	$C^{34} H^{32} O^2$	$O^2$				
Acide caproïque	$C^{24} H^{20} O^2$	$O$				
Essence de pommes de terre	$C^{20} H^{20}$		$H^4 O^2$			
Essence de menthe poivrée	$C^{20} H^{18} O$	$H^2$				hydrure ?
Acide valérique	$C^{20} H^{18} O$	$O^2$				
Acide phocénique	$C^{20} H^{14} O^2$	$O^2$				

SÉRIE  $\frac{5}{2}$  C<sup>5</sup> H<sup>2</sup>.

NOMS DES COMPOSÉS.	RADICAUX.	ACIDIIFIANT.	EAU, ACIDES OU BASES.	RAPPORT en volume.			NOTES.
				R.	A.	E.	
PARANAPHTALÈNE Paranaphtalèse	C <sup>60</sup> H <sup>24</sup> C <sup>60</sup> H <sup>16</sup> O <sup>4</sup>		Radical fondamental	4			neutre
NAPHTALÈNE Acide sulfonaphtalique Chloronaphtalase Hydrochlorate de chloronapht. Brémonaphtalase Naphtalase Nitronaphtalase	C <sup>40</sup> H <sup>16</sup> C <sup>40</sup> H <sup>16</sup> C <sup>40</sup> H <sup>14</sup> Cl <sup>2</sup> C <sup>40</sup> H <sup>14</sup> Cl <sup>2</sup> C <sup>40</sup> H <sup>14</sup> Br <sup>2</sup> C <sup>40</sup> H <sup>14</sup> O C <sup>40</sup> H <sup>14</sup> O C <sup>20</sup> H <sup>8</sup>		Radical fondamental 2 S O <sup>3</sup> H <sup>2</sup> Cl <sup>2</sup> Az <sup>2</sup> O <sup>3</sup> Radical fondamental	4 4 1 4		1	neutre inconnu
Chloronaphtalèse Parachlorure (èse) Hydrochlorate de chloronapht. Brémonaphtalèse Nitronaphtalèse Chloronaphtalose Perchloronaphtalose (ose) Hydrochlorat. de brémonapht. Acide naphtalique Naphtalimide	C <sup>20</sup> H <sup>6</sup> Cl <sup>2</sup> C <sup>20</sup> H <sup>6</sup> Cl <sup>2</sup> C <sup>20</sup> H <sup>6</sup> Br <sup>2</sup> C <sup>20</sup> H <sup>6</sup> O C <sup>20</sup> H <sup>4</sup> Cl <sup>4</sup> C <sup>20</sup> H <sup>4</sup> Cl <sup>4</sup> C <sup>20</sup> H <sup>4</sup> Br <sup>4</sup> C <sup>20</sup> H <sup>4</sup> O <sup>2</sup> C <sup>20</sup> H <sup>4</sup> O <sup>2</sup>	Cl <sup>4</sup> O <sup>2</sup> O	H <sup>2</sup> Cl <sup>2</sup> Az <sup>2</sup> O <sup>3</sup> H <sup>2</sup> Cl <sup>2</sup> H <sup>2</sup> Cl <sup>2</sup> H Az	1 1 1 1 1 1 1 2		1 1	
Acide croconique	C <sup>10</sup> O <sup>2</sup>	O					?

SÉRIE  $\frac{2}{1}$  C<sup>2</sup> H.

NOMS DES COMPOSÉS.	RADICAUX.	ACIDIIFIANT.	EAU, ACIDES OU BASES.	RAPPORT en volume.			NOTES.
				R.	A.	E.	
CINNAMÈNE Cinnamyle Essence de cannelle Acide cinnamique Chlorocinnose Nitrate d'essence Hydrochlorate d'essence Hydrocinnamate d'alcool	C <sup>36</sup> H <sup>12</sup> C <sup>36</sup> H <sup>14</sup> O <sup>2</sup> C <sup>36</sup> H <sup>14</sup> O <sup>2</sup> C <sup>36</sup> H <sup>14</sup> O <sup>2</sup> C <sup>3</sup> H <sup>2</sup> Cl <sup>2</sup> O <sup>2</sup> C <sup>36</sup> H <sup>14</sup> O <sup>2</sup> C <sup>33</sup> H <sup>14</sup> O <sup>2</sup> C <sup>33</sup> H <sup>14</sup> O <sup>2</sup>	H <sup>2</sup> O Cl <sup>2</sup> H <sup>2</sup> H <sup>2</sup>	Radical fondamental H <sup>2</sup> O <sup>5</sup> H <sup>2</sup> Cl <sup>2</sup>	4 2 4 2 2 2 2		L L L	inconnu id.

NOMS DES COMPOSÉS.	RADICAUX.	ACIDIFIANT.	EAU, ACIDES OU BASES.	RAPPORT en volume.			NOTES.
				R.	A.	E.	
BENZOGÈNE	$C^{28} H^{14}$		Radical fondamental	4			inconnu neutre
Columbine	$C^{28} H^{12} O$		$H^2 O$	2		1	
Benzoyle	$C^{28} H^{18} O^2$						
Essence d'amandes amères	$C^{28} H^{10} O^2$	$H^2$		2	1		
Acide benzoïque	$C^{28} H^{10} O^2$	$O$		4	1		
Chlorure de benzoyle	$C^{28} H^{18} O^2$	$Cl^2$		2	1		
Brômure de benzoyle	$C^{28} H^{10} O^2$	$Br^2$		2	1		
Iodure	$C^{28} H^{10} O^2$	$I^2$		2	1		
Cyanure	$C^{28} H^{10} O^2$	$Cy^2$		2	1		
Sulfure	$C^{28} H^{10} O^2$	$S$		4	1		
Benzamide	$C^{28} H^{10} O^2$		$H^4 A^2$				
Benzimide	$C^{28} H^{10} O^2$		$H A$				
BENZÈNE	$C^{24} H^{12}$		Radical fondamental	4			
Nitrobenzide	$C^{24} H^{10} O$		$A^2 O^3$				
Sulfobenzide	$C^{24} H^{10} O$		$S O^2 + H^2 O$				
Chlorobenzone	$C^{24} H^6 Cl^2$		$H^6 Cl^6$	2		3	

## Appendix.

Essence d'anis |  $C^{40} H^{20}$  | |  $H^4 O^4$  | | | 1

SÉRIE  $\frac{3}{2} C^3 H^2$ .

NOMS DES COMPOSÉS.	RADICAUX.	ACIDIFIANT.	EAU, ACIDES OU BASES.	RAPPORT en volume.			NOTES.
				R.	A.	E.	
Acétone	$C^3 H^4$		Radical fondamental				inconnu
Métacétone	$C^6 H^4$		$H^2 O$				
Chloracétone	$C^6 H^4$		$H O^{1/2}$				
	$C^6 H^2 Cl^2$		$H^2 O$				

SÉRIE  $\frac{5}{4}$  C<sup>5</sup> H<sup>4</sup>.

NOMS DES COMPOSÉS.	RADICAUX.	ACIDIFIANT.	EAU, ACIDES OU BASES,	RAPPORT en volume.			NOTES.
				R.	A.	E.	
Acide copahuviqne	C <sup>80</sup> H <sup>64</sup>	O <sup>4</sup>	Radical fondamental	4			inconnu (4) (4) (4)
Acide pinique	C <sup>80</sup> H <sup>64</sup>	O <sup>3</sup>		4	1		
Acide sylvique	C <sup>80</sup> H <sup>62</sup> O	O <sup>3</sup>		4	3		
CAMPHÈNE	C <sup>10</sup> H <sup>8</sup>		Radical fondamental	4			
Hydrate de camphène	C <sup>10</sup> H <sup>8</sup>		4 H <sup>2</sup> O	1		2	
Sesquihydrate de camphène	C <sup>10</sup> H <sup>8</sup>		6 H <sup>2</sup> O	4		3	
Hydrochlorate	C <sup>10</sup> H <sup>8</sup>		H <sup>2</sup> Cl <sup>2</sup>	1		1	
Cariophylline	C <sup>10</sup> H <sup>8</sup> O		H <sup>2</sup> O	2		1	
Eugénine	C <sup>10</sup> H <sup>8</sup> O <sup>4</sup>						
Essence de girofle	C <sup>10</sup> H <sup>8</sup> O <sup>4</sup>		H <sup>2</sup> O	2		1	
CITRÈNE	C <sup>20</sup> H <sup>16</sup>						
Hydrochlorate	C <sup>20</sup> H <sup>16</sup>		H <sup>2</sup> Cl <sup>2</sup>	1		1	
HUILE DE COPAHU	C <sup>20</sup> H <sup>16</sup>						
Hydrochlorate	C <sup>20</sup> H <sup>16</sup>		H <sup>2</sup> Cl <sup>2</sup>	1		1	

SÉRIE  $\frac{2}{7}$  C<sup>14</sup> H<sup>11</sup>.

NOMS DES COMPOSÉS.	RADICAUX.	ACIDIFIANT.	EAU, ACIDES OU BASES,	RAPPORT en volume.			NOTES.
				R.	A.	E.	
Camphre	C <sup>10</sup> H <sup>8</sup>		H <sup>2</sup> O <sup>2</sup>	1		1	
Camphrone	C <sup>10</sup> H <sup>8</sup>		2/3 H <sup>2</sup> O	3		1	
Hydrochlorate de camphre	C <sup>10</sup> H <sup>8</sup>		H <sup>2</sup> Cl <sup>2</sup> + H <sup>2</sup> O <sup>2</sup>	1		1; 1	
Nitrate de camphre	2 C <sup>10</sup> H <sup>8</sup>		4x O <sup>2</sup> + H <sup>2</sup> O <sup>4</sup>				
Oxalate de camphre	2 C <sup>10</sup> H <sup>8</sup>						

## NOTES.

(1) Bicarbure gazeux de Faraday. Tétrène, parce que son équivalent est égal à  $4 \times 4$ .

(2) M. Thenard range dans une même classe les corps suivants d'après leurs propriétés et leur composition : sucre de canne, sucre de raisin, mannite, arabine, lactine, olivile et salicine. On sait déjà que quelques uns d'entre eux peuvent se représenter par des combinaisons d'hydrogène carboné et d'acides ; j'ai vu que les autres le pouvaient également. Les formules que j'ai données ne sont pas seulement un jeu du hasard, car ces corps ont des propriétés analogues, et la plupart d'entre eux peuvent se transformer les uns dans les autres. Ainsi l'arabine et le sucre de canne donnent du sucre de raisin, celui-ci peut se changer en mannite, et tous donnent de l'acide oxalique lorsqu'on les traite par l'acide nitrique.

J'ai représenté la lactine par de l'éther mucique, ce qui explique facilement la conversion de cette substance en acide mucique lorsqu'on la traite par l'acide nitrique. Il est vrai que j'ai supposé que la formule ordinaire de la lactine renfermait 2 at. d'hydrogène de trop, mais les résultats calculés ne diffèrent pas sensiblement dans les deux hypothèses :

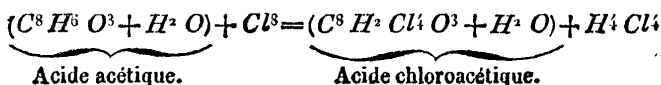
Car  $C^{28} H^{18} O^{10}$  et  $C^{28} H^{20} O^{10}$  donnent :

Carbone. . . . .	40,7	40,5
Hydrogène . . . . .	6,0	6,5
Oxigène. . . . .	53,3	53,0
	100,0	100,0

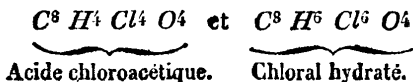
Je représente l'olivile par de l'éther benzoïque, et il est à remarquer que cette substance se trouve dans la gomme d'olivier avec de l'acide benzoïque. La formule que j'ai adoptée donne un centième de différence avec l'analyse de M. Pelletier.

(3) Malgré la complication apparente des formules du chloral, du bromal et de l'iodal, je vais faire voir qu'elles sont très simples, et qu'elles s'accordent parfaitement avec la théorie des substitutions et celle des radicaux dérivés, ainsi qu'avec leurs préparations et leurs propriétés.

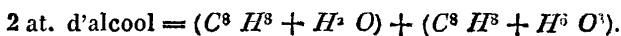
Je représente le chloral par une combinaison de chlorure de carbone et d'un acide inconnu, que j'appelle chloroacétique; celui-ci se représente en effet par de l'acide acétique qui aurait perdu 4 at. d'hydrogène et gagné 4 at. de chlore. Or, M. Dumas, en étudiant l'action du chlore sur l'acide acétique, a vu qu'il se dégagait de l'acide hydrochlorique, et a obtenu un nouveau corps cristallisé, dont la composition se rapproche de celle du chloral hydraté. Le chlore peut donner avec l'acide acétique la réaction suivante :



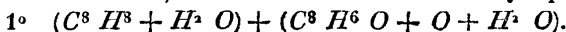
Si on compare la formule de l'acide chloroacétique avec celle du chloral hydraté, on trouve qu'il y a un rapprochement :



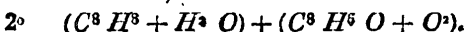
Le chloral s'obtient avec le chlore et l'alcool, mais il se forme d'abord de l'éther acétique; on peut, si l'on veut, supposer qu'il se forme aussi de l'éther aldehydique; je divise la réaction comme il suit, en plusieurs temps :



Avec le chlore, on a d'abord de l'éther aldehydique;



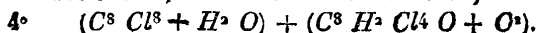
Avec le chlore, on a ensuite de l'éther acétique;



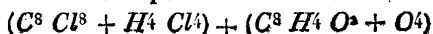
Avec le chlore, on peut avoir de l'éther chloroacétique;



Avec le chlore, on obtient enfin le chloral ;



Le chloral avec la potasse et l'eau donne :



c'est-à-dire 2 at. de chloroforme et 2 at. d'acide formique en remplaçant équivalent par équivalent. Enfin le chloroforme,  $C^4 Cl^4 + H^3 Cl^2$ , donne de l'acide formique en changeant  $Cl^4$  contre son équivalent  $H^2 O$ , et  $H^3 Cl^2$  contre son équivalent  $O^2$ .

(4) Les acides copahuvique, pinique et sylvique ont la même formule et la même capacité de saturation,  $C^{80} H^{64} O^4$ . J'ai adopté les formules que j'ai données pour éviter cette isomérisie, sans prétendre que l'une d'elles soit plutôt celle de l'acide pinique que celle de l'acide sylvique, etc.

Les trois analyses calculées d'après ces trois formules, donnent les nombres suivans, qui diffèrent moins entre eux que n'ont dû différer les résultats de l'expérience :

$C^{80}$ . . . .	79,2	$C^{80}$ . . . .	79,5	$C^{80}$ . . . .	79,7
$H^{64}$ . . . .	10,3	$H^{64}$ . . . .	10,0	$H^{64}$ . . . .	9,8
$O^4$ . . . .	10,2	$O^4$ . . . .	10,4	$O^4$ . . . .	10,5
	130,0		100,0		100,0

### *Quelques Idées sur une nouvelle Force agissant dans les Combinaisons des Corps Organiques ;*

PAR M. BERZÉLIUS.

Dans la nature inorganique, il se forme de nouvelles combinaisons entre différens corps qui sont en présence, parce que ces corps ont une plus grande tendance à se



combinaison entre eux qu'avec d'autres corps. Les corps qui ont une grande affinité les uns pour les autres, se combinent entre eux en repoussant ceux pour lesquels ils ont une affinité plus faible et auxquels ils étaient combinés d'abord, et ces derniers se combinent également entre eux. Jusqu'à l'année 1800, on ne connaissait, outre cette tendance des corps à se réunir, que la chaleur, et dans quelques cas la lumière, qui pussent agir dans la combinaison des corps. Plus tard, on reconnut l'influence de l'électricité, mais on vit bientôt aussi que les affinités chimiques et électriques étaient la même chose, et que la chaleur et la lumière n'avaient d'autre action que celle d'augmenter ou de diminuer ces affinités. Lorsqu'on passe à l'étude de la chimie organique, on trouve des corps très différens entre eux, tirés d'une même matière brute par les différens organes. Dans les animaux, cette matière brute, qui est le sang, coule dans des vaisseaux non interrompus, et donne naissance à toutes les différentes sécrétions : telles que le lait, la bile, l'urine, etc., sans la présence d'aucun corps étranger qui aurait pu servir à former de nouvelles combinaisons.

Kirchhof découvrit que de l'amidon dissous dans des acides étendus d'eau se transformait, à une certaine température, en gomme, puis en sucre de raisin ; et cependant il n'y avait là aucune combinaison entre les élémens de l'acide et ceux de l'amidon, car on ne trouva jamais aucun dégagement de gaz. En traitant la dissolution par des bases, on retrouva tout l'acide employé ; la dissolution ne contenait que du sucre dont le poids dépassait légèrement celui de l'amidon employé. Quelque temps après, Thenard découvrit une nouvelle substance, le

peroxide d'hydrogène, dont les élémens ne sont retenus entre eux que par une affinité très faible. Sous l'influence des acides, ce corps ne se décomposait pas ; mais sous l'influence des alcalis, on voyait une tendance de ses élémens à se séparer ; il se formait une fermentation lente avec un dégagement d'oxigène, et il y avait formation d'eau. On vit bientôt que non seulement des corps solubles dans cette substance produisaient cet effet, mais même que d'autres corps organiques et inorganiques, tels que le manganèse, l'argent, le platine, l'or, la fibrine, etc., agissaient de la même manière sur cette substance. Cette décomposition a lieu par la seule présence du corps étranger, en vertu d'une force qui nous est encore inconnue, sans que ce corps soit entré pour la plus petite partie dans la nouvelle combinaison, car les recherches les plus minutieuses ne pouvaient faire découvrir en lui la plus petite altération.

Edm. Davy reconnut que si on humecte du platine excessivement divisé avec de l'alcool, celui-ci en s'allumant rend le platine incandescent, et que l'alcool est transformé en acide acétique s'il contient de l'eau. Tout ceci mena à la grande découverte de Doebereiner, qui consiste en ce que l'éponge de platine a la propriété d'allumer un courant d'hydrogène dirigé sur elle. Cette découverte fut suivie de près par celle de Dulong et Thenard, qui trouvèrent que le platine ne possède pas seul cette propriété ; que d'autres corps, tels que l'or, l'argent, le verre agissent de même, mais seulement lorsqu'ils sont exposés à une assez haute température, tandis que pour le platine, l'iridium et les autres métaux qui accompagnent le platine, cet effet a lieu même beaucoup au des-

sous de la température de la glace fondante. On reconnut l'analogie entre le phénomène de la transformation du sucre en alcool par la présence d'un corps étranger insoluble, et celui de la décomposition du peroxide d'hydrogène en eau et en oxigène par la présence du platine, de l'argent, de la fibrine et de quelques autres corps également insolubles. On ne connaissait aucun cas analogue à celui de la décomposition du peroxide d'hydrogène par la présence d'alcalis dissous dans cette substance, car à cette époque on n'avait pas encore reconnu l'analogie de ce phénomène avec celui de la formation du sucre au moyen d'amidon et d'acide sulfurique. On retrouve quelque chose de semblable dans une des hypothèses sur la formation de l'éther. Suivant cette hypothèse, l'acide sulfurique s'emparerait d'une partie de l'eau contenue dans l'alcool, et formerait ainsi l'éther; mais on ne pouvait pas expliquer pourquoi d'autres corps, tels que la potasse, le chlorure de calcium, la chaux vive, etc., qui ont une très grande affinité pour l'eau, ne produisaient pas le même effet. Mitscherlich montra que si on verse de l'alcool sur de l'acide sulfurique à une température supérieure à celle de l'ébullition de l'eau, l'eau et l'éther sont distillés ensemble, et forment un mélange dont le poids est parfaitement égal à celui de l'alcool employé. Ainsi l'acide sulfurique n'agit pas là en vertu de son affinité pour l'eau; son action est analogue à celle des alcalis sur le peroxide d'hydrogène; elle est, de même, analogue à celle de l'acide sulfurique sur l'amidon dans la formation du sucre.

Il est donc prouvé que plusieurs corps simples et composés, solubles et insolubles, ont la propriété

d'exercer sur d'autres corps une action très différente de l'affinité chimique. Au moyen de cette action, ils produisent dans ces corps des décompositions de leurs élémens et des recompositions différentes de ces mêmes élémens auxquelles ils restent étrangers.

Cette nouvelle force, qui était inconnue jusqu'ici, est commune à la nature organique et inorganique. Je ne crois pas qu'elle soit une force tout-à-fait indépendante des affinités électro-chimiques de la matière; je crois, au contraire, qu'elle n'en est qu'une nouvelle manifestation; mais tant que nous ne pourrons pas voir leur liaison et leur dépendance mutuelle, il sera plus commode de la désigner par un nom séparé. J'appellerai donc cette force, *force catalytique*. J'appellerai de même *catalyse* la décomposition des corps par cette force, de même qu'on désigne par analyse la décomposition des corps par l'affinité chimique. Voici maintenant les questions relatives à cette force catalytique qui se présentent d'abord. Cette force catalytique peut-elle produire des différences dans les produits catalytiques suivant qu'elle est plus ou moins intense?

Des corps différens doués de force catalytique, peuvent-ils engendrer des produits catalytiques différens aux dépens d'un même corps composé?

Les corps doués de force catalytique, peuvent-ils exercer cette action sur un grand nombre de corps composés différens, ou cette action est-elle restreinte à un petit nombre de corps?

Ces questions ne pourront être résolues que par des recherches ultérieures; il suffit pour le moment d'avoir établi l'existence de cette force par un nombre suf-

fisant d'exemples. Cette force donne lieu à des applications nombreuses dans la nature organique; ainsi ce n'est qu'autour des yeux de la pomme de terre qu'on trouve de la diastase; c'est au moyen de la force catalytique de la diastase, que l'amidon, qui est insoluble, est transformé en sucre et en gomme, qui étant solubles forment la sève qui monte dans les germes de la pomme de terre. Cet exemple si évident de l'action de la force catalytique dans une sécrétion organique, n'est vraisemblablement pas le seul dans le règne animal et dans le règne végétal, et l'on pourra peut-être trouver par la suite que c'est par une action analogue à celle de la force catalytique que se produit la sécrétion de corps si différens, qui tous cependant sont tirés d'une même matière : la sève dans les plantes, et le sang dans les animaux.

---

*Mémoire sur la Phloridzine;*

PAR L. KONINCK,

Agrégé à l'Université de Gand, etc.

(EXTRAIT.)

La phloridzine, dont le nom a été tiré de deux mots grecs, φλοιος, écorce, et ρίζα, racine, à cause qu'elle a été extraite de l'écorce des racines de poirier, de prunier, de cerisier et surtout de pommier, y existe toute formée

et constitue la matière astringente en même temps qu'amer que l'on y décèle en les dégustant à l'état frais. Elle y est probablement en combinaison avec une matière colorante rouge, dont nous aurons occasion de parler plus loin (1).

Elle se trouve également, mais en quantité infiniment plus faible, dans l'écorce du tronc et des branches, même dans les feuilles. Elle disparaît à mesure que les écorces se dessèchent, de sorte qu'après dessiccation complète on ne peut plus en retirer que des traces.

Plusieurs autres circonstances peuvent encore, ou bien totalement empêcher son extraction, même de l'écorce fraîche, ou du moins faire éprouver de grandes pertes, comme nous le ferons observer en traitant de son extraction.

M. Geiger, professeur de pharmacie à l'Université de Heidelberg, qui joint à une profonde érudition un esprit d'observation peu commun, avait déjà remarqué que l'écorce de jeunes branches de pommier avait un goût très amer et très astringent, goût qui, comme nous allons le voir, est celui de la phloridzine.

La phloridzine est une matière cristalline, d'un blanc mat, tant soit peu jaunâtre (2), ordinairement en cristaux disposés en houppes soyeuses, dont les aiguilles

(1) Cette matière présente de remarquable qu'elle se trouve dans les écorces en rapport inverse à la quantité de phloridzine y contenue. Celle de cerisier en contient le plus, celle de pommier le moins c'est donc de cette dernière que l'on peut extraire la phloridzine avec le plus d'avantage.

(2) Dans une note publiée dans le Journal de Pharmacie de M. Geiger et Liebig, de pommier de cerisier ne semble pas vou-

partent d'un centre commun, de sorte que dans l'eau-mère, où l'on peut le mieux observer cet état, elle semble former un grand nombre de mamelons qui se confondent. On peut également l'obtenir sous la forme de longues aiguilles plates et larges, douées de l'éclat de la nacre, se distinguant par une couleur jaune plus foncée que celle des cristaux de la première forme.

Sa saveur est d'abord légèrement douceâtre, se change bientôt en amère, et devient astringente à la fin.

Sa pesanteur spécifique a été trouvée à 19° C. de 1,4298.

A la température ordinaire elle est très peu soluble dans l'eau, puisque de 0° à 22° il faut 1000 parties de ce liquide pour dissoudre 1,2 parties de phloridzine. De 22° à 100°, la quantité dissoute varie avec chaque degré de température, de sorte qu'à 50°, l'eau en dissout déjà une quantité assez considérable, et qu'à 100°, elle la dissout en toute proportion.

Si l'on fait une solution assez concentrée de phloridzine à 100°, et qu'on la laisse refroidir, on l'obtient cristallisée sous la première forme; lorsque la solution a repris sa température ordinaire, les cristaux remplissent tellement le vase qu'on peut le renverser sans crainte de voir l'eau s'en échapper, à moins d'exprimer. On peut obtenir cet effet au bout de 2 à 3 heures. Trois grammes de phloridzine suffisent, non point pour produire le phé-

loir convenir de cette teinte jaunâtre, qui cependant est évidente, lorsqu'on la compare à une autre matière d'une blancheur réelle. On peut encore le prouver par la fonte et par des cristaux d'un plus grand volume. IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

nomène que je viens de citer, mais pour remplir de cristaux un vase pouvant contenir deux livres d'eau, de manière à rendre le liquide, quoique très limpide à une température de 80° à 100°, complètement opaque à la température ordinaire.

Elle se dissout mieux à la température ordinaire dans l'alcool que dans l'eau, et à plus forte raison à une température plus élevée, aussi long-temps que celle-ci n'atteint pas 100°, point auquel les deux liquides la dissolvent en toute proportion. L'eau la précipite de cette solution sous forme cristalline.

Elle est très peu soluble dans l'éther, même bouillant, qui à cette température n'en dissout pas plus qu'à la température ordinaire.

Ces trois solutions ne changent nullement la couleur des papiers réactifs, ni celle du sirop de violettes.

Séchée à la température ordinaire, la phloridzine retient encore environ 7 pour 100 d'eau, qu'elle abandonne à une température de 100° ou au dessus.

Chauffée, elle commence à se fondre à 100° après avoir préalablement abandonné son eau de cristallisation, si on l'expose pendant quelque temps à cette température. A 108°, la fonte est déjà plus sensible, et ce n'est qu'à 173° qu'elle est complète. A 177°, elle bout, et à 197° elle se décompose et donne naissance à une petite quantité d'acide benzoïque qui se sublime.

Si l'on continue à élever la température, il se dégage de l'esprit pyroacétique parfaitement incolore et de l'acide carbonique. A la fin de l'opération, il se produit un liquide oléagineux, d'une couleur brune foncée, et qui se



sépare en deux couches, dont l'une surnage sur l'esprit pyroacétique et est en quantité beaucoup moindre, et dont l'autre se rend au fond. La quantité en est beaucoup plus considérable que celle de la première. Le résidu est du charbon.

Distillée avec un excès de chaux, les phénomènes sont les mêmes, à l'exception que dans ce cas il ne se produit point d'acide benzoïque, et que l'acide carbonique est absorbé par la chaux.

Lorsqu'on expose la phloridzine subitement à une température de 200° à 300°, par exemple à celle d'une lampe à alcool, elle se fond d'abord en partie, se boursouffle, et donne lieu à une fonte jaunâtre et transparente.

Si l'on s'arrête à ce point et qu'on examine la fonte obtenue, on trouve que ses propriétés physiques ont en grande partie éprouvé des altérations. Ainsi cette fonte est moins soluble dans l'eau à 100° que la phloridzine cristallisée; mais une fois dissoute, elle ne cristallise plus à la température ordinaire, forme un dépôt d'une substance floconneuse possédant encore toutes les propriétés chimiques de la phloridzine. Le liquide en retient également une quantité beaucoup plus considérable que de la phloridzine ordinaire. C'est donc un corps isomère que l'on obtient par ce simple traitement.

Continue-t-on à échauffer, la fonte se brunit peu à peu en répandant une odeur aromatique semblable à celle de l'acide benzoïque, sans cependant perdre de sa transparence. A cet état elle n'est plus soluble, même dans l'eau bouillante, mais seulement dans l'alcool et dans l'éther; je n'ai pu parvenir à la faire cristalliser.

Les propriétés chimiques ont changé alors avec les propriétés physiques. Je ne l'ai point examinée davantage.

L'acide sulfurique concentré ordinaire la dissout d'abord sans altération lorsqu'elle est humide, et ne l'attaque qu'après un certain temps ; sèche, il la décompose instantanément en la charbonnant et en formant une dissolution rouge moins foncée que celle qu'il forme avec la salicine.

Traitée avec  $\frac{1}{10}$  d'acide sulfurique et avec une quantité d'eau convenable, ses propriétés chimiques ne furent point changées après une ébullition continue de 7 à 8 heures. Je n'obtins point de sucre, et, après le refroidissement de la liqueur, la phloridzine s'y trouva cristallisée sous forme de cristaux grenus d'une couleur verte pâle, qui, redissous dans l'eau, reprirent toutes les propriétés de la phloridzine ordinaire.

L'acide nitrique faible la dissout en lui communiquant une légère couleur jaune, et en donnant un précipité jaunâtre le lendemain. . .

L'acide nitrique concentré agit au contraire avec énergie sur elle ; après concentration convenable on trouve que toute la phloridzine a été changée en acide oxalique, qui cristallise.

Dans une solution aqueuse de phloridzine on a versé une petite quantité d'acide nitrique faible. Cette addition ne sembla d'abord nullement altérer la couleur du liquide, qui peu à peu brunit. Le lendemain la masse était devenue gélatineuse et avait pris une couleur brune foncée. Ces deux effets dépendaient d'une petite quantité d'une matière particulière brune qui s'était formée, et qu'il fut facile de séparer avec un peu de filtre. La liqueur

filtrée était claire et n'était colorée qu'en jaune pâle. Le précipité resté sur le filtre et séché, ressemblait bien à la matière colorante rouge, également contenue dans les écorces.

L'acide hydrochlorique faible la dissout sans altération. L'acide concentré au contraire ne la dissout point, mais la change en une matière insoluble de couleur rose sale, incristallisable.

L'acide acétique concentré la dissout très facilement sans lui faire éprouver le moindre changement; les alcalis la précipitent de cette dissolution.

L'eau de chlore donne avec la solution de phloridzine un précipité blanchâtre.

L'ammoniaque et les autres alcalis caustiques, de même que l'eau de chaux, de baryte, etc., dissolvent la phloridzine sans altération. Un acide quelconque l'en précipite par la saturation de la base.

Le deutosulfate de fer, de même que le chlorure du même métal, colore la solution de phloridzine en brun foncé. Le premier y produit en même temps un précipité d'un jaune d'ocre (sesquioxide), tandis que le second favorise seulement la solution de la phloridzine et empêche même entièrement sa cristallisation.

Le sous-acétate de plomb y occasionne un précipité blanc très abondant; il est un peu soluble dans l'eau, et y reste suspendu pendant long-temps avant de se déposer complètement; il faut même plusieurs jours pour obtenir une liqueur parfaitement claire; on avance très peu par la filtration. Ce précipité, après entière dessiccation, est jaune pâle. Il consiste uniquement en oxide de plomb et en phloridzine qui agit comme acide et enlève

à l'acide acétique son excès d'oxide en transformant le sous-sel en sel neutre. Je l'ai nommé *phloridzate de plomb*.

L'acétate neutre de plomb, le chlorure de mercure, de même que le nitrate neutre d'argent, sont sans action sur elle et la laissent cristalliser de leur mélange avec elle.

Une solution de gélatine ou de blanc d'œuf ne le précipite pas.

En même temps que j'ai étudié les propriétés de la phloridzine, j'ai été conduit à étudier celles de la salicine, sur la préparation de laquelle j'ai fait connaître depuis long-temps mes résultats, et qui a tant de rapports avec la phloridzine.

J'ai trouvé que le chlore, le brôme, l'iode, produisent par leur action sur elle un corps résineux entièrement semblable à celui que donne la phloridzine. L'action est plus vive et donne lieu à un plus grand dégagement de chaleur.

Le sous-acétate de plomb ne la précipite pas, de même que tous les autres sels métalliques à la température ordinaire.

Le chlorure de chaux ne la jaunit pas.

Cependant le deutosulfate et le chlorure de fer colorent sa solution froide en brun sans produire aucun précipité. Dès que l'on porte à l'ébullition le mélange de deutosulfate de fer et de salicine dissoute, les phénomènes changent, la liqueur est subitement et complètement décolorée, et l'on obtient un précipité abondant de jaune d'ocre.

Ce fait pourra peut-être devenir de quelque impor-

tance s'il peut servir à faire déterminer le véritable atome de la salicine.

Si l'on reprend par de l'alcool absolu la liqueur filtrée et évaporée jusqu'à une certaine consistance, du protosulfate de fer se dépose sous forme cristalline, et par l'évaporation spontanée, on obtient de la liqueur alcoolique de beaux cristaux blancs cubiques, qui ne sont point de la salicine, et qui, décomposés au feu dans une petite capsule de porcelaine, donnent une coloration pourpre qui va recouvrir tout le bord interne de la capsule, à l'instar de l'acide purpurique. Je n'ai pas encore eu le temps de les examiner mieux.

J'ai cru devoir rapporter ces observations parce qu'elles ne se trouvent citées nulle part, et qu'elles fournissent un exemple de l'influence qu'exercent les différens degrés de température sur la combinaison et la décomposition des corps.

Je ne suis pas parvenu aux mêmes résultats au moyen du chloride.

### *Analyse de la phloridzine.*

L'analyse de la phloridzine a été faite d'après la méthode de M. Liebig, modifiée par M. Mitscherlich, au moyen de l'oxide de cuivre.

I. 0,5135 gr. de phloridzine séchée à 100° ont donné 0,9455 gr. acide carbonique et 0,258 gr. eau, qui contiennent, le premier, 0,2614 gr. de carbone, et le second, 0,0286 gr. d'hydrogène; d'où l'on déduit pour 100 :

( 160 )

50,905 carbone,  
5,569 hydrogène,  
43,526 oxygène.

II. 0,812 gr. ont fourni 1,503 gr. acide carbonique et 0,423 gr. eau, contenant, le premier 0,4156 gr. de carbone, et le second 0,0469 gr. d'hydrogène. Donc sur 100 :

51,19 carbone,  
5,77 hydrogène,  
43,04 oxygène.

D'un autre côté, j'ai déterminé le nombre atomique de la phloridzine en décomposant, d'après la méthode de M. Berzelius, le phloridzate de plomb, préalablement séché à une température de 120°.

0,471 gr. de cette substance produisirent 0,1279 gr. oxide de plomb, plus 0,132 gr. plomb réduit, correspondant à 0,1422 d'oxide, qui, ajouté à la première quantité, donne 0,2701; donc les 0,471 gr. de phloridzate de plomb sont formés de 0,2701 gr. d'oxide et de 0,2009 gr. de phloridzine, ou, sur 100, de :

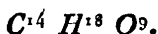
57,26 oxide de plomb,  
42,74 phloridzine:

En calculant d'après cela le nombre atomique de la phloridzine, on le trouve = 1040,88.

L'atome lui-même peut être représenté par :



Ou l'atome double par :



En effet, cette composition de l'atome correspond parfaitement à celle obtenue par expérience, puisque le nombre atomique obtenu par calcul, qui, comme on le verra plus bas, est de  $\frac{2082,48}{2}$ , ne s'éloigne pas beaucoup de 1040,88 obtenu par expérience :

$$\begin{array}{r} C^{14} = 1070,16 \\ H^{18} = 112,32 \\ O^9 = 900,00 \\ \hline 2082,48 \end{array}$$

Si l'on compare ensuite les résultats obtenus dans les deux analyses précédentes avec ceux que donne le calcul, on trouve sur 100 :

Par expérience.		
I.	II.	Par calcul.
50,905	51,19	51,388 carbone,
5,569	5,77	5,393 hydrogène,
43,526	43,04	43,219 oxygène.

Nombres qui tous trois diffèrent peu entre eux (1).

(1) Au moment de mettre mon mémoire sous presse, j'apprends que M. Petersen a également analysé la phloridzine, et qu'il a obtenu des résultats différens des miens. Cette différence, à ce que je pense ne peut dépendre que de l'impureté du produit qu'il a analysé ; et en effet l'échantillon qui a servi à ses expériences était bien loin d'avoir toute la pureté convenable pour le soumettre à l'analyse. C'était un échantillon qui provenait de M. le prof. Geiger à qui je l'avais moi-même

*Extraction.*

L'extraction de la phloridzine est si simple qu'il est étonnant que cette substance n'ait point été isolée plus tôt.

Deux procédés se présentent pour l'obtenir, suivant que l'on préfère employer, soit l'eau, soit l'alcool.

Quel que soit celui que l'on mette en usage, il est nécessaire qu'on se procure des écorces fraîches de racines, ou à leur défaut de tronc ou de branches en les enlevant au moyen d'un couteau ordinaire. Cette opération est très facile, surtout pour les racines de pommier, dont les écorces sont beaucoup plus épaisses que celles des autres arbres dont on peut également extraire la phloridzine. Il faut, en outre, comme je l'ai déjà observé plus haut, que les racines soient fraîches et autant que possible récemment extraites de terre, puisque l'expérience m'a démontré qu'il est impossible de pouvoir se procurer de la phloridzine au moyen d'écorces sèches. Tout au plus peut-on en extraire des quantités fort minimes.

Le premier procédé, qui, comme nous le ferons remarquer plus loin, n'est ni le meilleur ni le plus économique, consiste à introduire les écorces dans une chaudière ordinaire et d'y verser autant d'eau qu'il est nécessaire pour les recouvrir. On laisse bouillir le tout pendant 4

---

adressé, et qui n'avait subi que sa deuxième cristallisation. (Voyez *Annalen der Pharmacie von J. Liebig, Geiger und Trommsdorff*, 6. 27, p. 73.)



à 5 heures, on décante (1), puis on verse sur le résidu une nouvelle quantité d'eau égale à la première; on fait bouillir de nouveau pendant 1 à 2 heures, on décante une seconde fois à chaud, en ayant soin de ne pas réunir les liqueurs. On laisse le tout en repos pendant 24 ou 36 heures (2), temps après lequel une très grande quantité de phloridzine s'est déposée sur le fond et contre les parois du vase sous forme de cristaux grenus d'une couleur plus ou moins foncée. Il suffit de les recueillir, de les dissoudre à chaud, de les traiter au charbon animal, et de les laisser cristalliser à plusieurs reprises, pour les obtenir parfaitement purs et avec les caractères que nous avons décrits plus haut. En évaporant les eaux-mères rénnies jusqu'à  $\frac{1}{2}$  ou  $\frac{1}{4}$  de leur volume primitif, on en retire une nouvelle quantité de phloridzine par le refroidissement, mais qui est moins pure que la première. On en extrait de cette manière jusqu'à 3 p. 100

(1) Il convient de décanter et non de filtrer, même à travers une toile, puisqu'il se trouve dans la liqueur une matière tellement astringente qu'elle resserre le tissu de la toile au point de ne plus laisser passer le liquide que par gouttes. Cet inconvénient ne paraît point provenir de la phloridzine qui, pure, ne présente pas ce caractère. Il est probable qu'il est causé par la matière colorante ou par un autre principe astringent que je ne suis pas encore parvenu à isoler.

(2) Il est indispensable de laisser le liquide en repos pendant ce laps de temps, parce que les matières étrangères qui se sont dissoutes en même temps que la phloridzine empêchent sa cristallisation. C'est surtout l'amidon contenu dans l'écorce et dissous par l'action de la chaleur qui en est cause. Il ne convient pas non plus d'abandonner le liquide pendant plus de temps à lui-même, parce que le troisième ou le quatrième jour il peut devenir acide, ce qui expose à de grandes pertes de phloridzine.

des écorces fraîches, correspondant à 9 pour 100. les écorces étant supposées sèches.

Dans la seconde méthode, on verse sur les écorces autant d'alcool faible qu'il est nécessaire pour les couvrir, et l'on expose le tout pendant 7 à 8 heures à une température de 50 à 60°. On réitère cette opération une, ou même deux fois, on réunit les liqueurs et on les soumet à la distillation. Par là, on en retire la plus grande quantité de l'alcool employé; on laisse refroidir le résidu, qui, du jour au lendemain, laisse déposer une grande partie de la phloridzine qu'il contient; sous la même forme cristalline que dans le premier procédé, mais beaucoup plus blanche. L'eau-mère évaporée en fournit une nouvelle quantité. Le mode de purification est le même que celui indiqué pour la première méthode.

Les avantages qui résultent de la préparation de la phloridzine d'après cette dernière méthode, consistent d'abord dans l'économie du combustible et dans celle du temps, puisque l'emploi du premier procédé exige constamment la présence d'une personne; en outre, on a encore l'avantage de pouvoir agir sur des masses moins considérables de liquide, d'obtenir dès la première cristallisation des cristaux plus blancs, et enfin d'extraire 5 pour 100 d'écorces fraîches, équivalant à 15 pour 100 de phloridzine d'écorces supposées sèches.

Pour obtenir de grandes aiguilles, on doit se procurer 5 à 6 litres de liqueur saturée à froid, que l'on évapore à peu près d'un tiers. Après cela, on laisse refroidir aussi lentement que possible dans un lieu où le vase puisse rester en repos pendant 4 à 5 jours.

Cette opération ne réussit pas toujours aussi bien

qu'on pourrait le désirer : sur une dizaine de fois que je l'ai répétée, je n'ai pu bien réussir que trois fois.

### Observations.

Il faut avoir soin que l'eau ou l'alcool que l'on emploie pour extraire la phloridzine ne soit ni acide, ni alcaline, ce qui pourrait faire éprouver de grandes pertes. On doit également éviter autant que possible de se servir d'instrumens en fer ou en plomb, et se garder d'opérer dans des vases de ces métaux, dont le premier colorerait fortement la liqueur, tandis que l'autre précipiterait une grande quantité de phloridzine par son oxide hydraté, qui, comme viennent de le prouver les belles expériences de M. Bonsdorff, se forme au bout de deux minutes lorsque le plomb est décapé, et se produit plus rapidement encore dès que l'action a commencé. Une autre précaution à prendre est celle de verser de l'eau ou de l'alcool sur les écorces à mesure qu'on les détache, pour empêcher l'action de l'air qui les colore en rouge.

Les propriétés et la composition atomique de la phloridzine nous démontrent qu'elle appartient à la classe des corps que l'on nomme généralement *indifférens*, et qu'elle doit être placée à côté de la salicine.

Je ferai remarquer en passant que l'atome du carbone de la phloridzine est le même que celui de la salicine, qui, d'après la dernière analyse de MM. Gay-Lussac et Pelouze, serait composée de  $C_7 H^{10} O_4$ , composition qui se rapproche beaucoup de celle de la phloridzine exprimée par  $\frac{C^{14} H^{18} O^9}{2}$ . Je ne puis cependant en tirer aucune conséquence.

La phloridzine, par son bas prix et par la propriété qu'elle paraît posséder, du moins à en juger d'après un grand nombre d'expériences que j'ai faites ou qui m'ont été communiquées par divers praticiens, d'être fébrifuge à un plus haut degré que le sulfate de quinine et les autres préparations de quinquina, pourra peut-être un jour mériter l'attention des médecins.

Au moment d'achever ce Mémoire, j'apprends que M. Van Mons, médecin en chef de l'hôpital civil de Bruxelles, a également obtenu des succès par l'emploi de cette substance.

### *Matière colorante rouge.*

Elle est pulvérulente, d'un rouge brun très foncé, peu soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool, précipitable en vert clair par le chlorure de fer. M. Geiger avait déjà obtenu ce précipité d'une décoction d'écorces de jeunes branches de pommier avant que la phloridzine et la matière colorante n'eussent été isolées. Ce même savant croit trouver quelque analogie entre la matière colorante et le tanningène. Je n'ai pas examiné jusqu'où sa supposition peut être vraie, n'ayant pu parvenir à faire cristalliser la matière colorante, qui présente de remarquable d'être la même dans les quatre racines dont nous avons extrait la phloridzine, ce qui pourrait en quelque sorte faire supposer qu'elle est le résultat de l'oxidation à l'air de la phloridzine, si les quantités relatives contenues dans les quatre racines différentes étaient les mêmes pour le même procédé.

Ayant été conduit à examiner des écorces d'autres ra-

cines pour m'assurer si elles ne contenaient pas de phloridzine ou une substance analogue, mes recherches furent inutiles sous ce rapport, mais je me convainquis que les écorces de la plupart des racines différentes possèdent une matière colorante particulière, se distinguant chacune par la propriété générale d'être très peu soluble dans l'eau et très soluble dans l'alcool.

Cette matière colorante, qui est rouge, comme nous l'avons vu pour le pommier, le poirier, le prunier et le cerisier, l'est également pour le pêcher et l'abricotier, et d'un vert foncé pour le noyer, jaune pour l'amandier et le mûrier blanc, etc.

### *Observations relatives à la Pluie des Tropiques ;*

PAR M. BOUSSINGAULT.

Les observations relatives à la quantité annuelle de pluie qui tombe entre les tropiques sont très peu nombreuses. Les voyageurs ne séjournent pas assez longtemps sur un même point pour se livrer à des travaux météorologiques qui exigent quelque suite. Tout ce qu'on est en droit d'exiger d'eux, c'est de recueillir les observations toutes faites qu'ils peuvent rencontrer sur leur chemin, et de provoquer ces mêmes observations.

C'est ainsi que j'ai été assez heureux pour contribuer à faire établir un udomètre aux mines de Marmato, dans la province de Popayan. Je viens de recevoir

deux années d'observations faites dans cette localité, et tout me porte à croire qu'elles seront continuées. L'administration des mines est vivement intéressée à connaître la quantité annuelle d'eau qui tombe sur ses établissemens; c'est un contrôle qu'elle exerce d'une manière indirecte sur les agens chargés de la direction des machines mues par l'eau. Ces observations permettront aussi de résoudre un jour une question utile pour l'industrie minérale du district de la Vega de Zupia : c'est de savoir si, comme le prétendent les habitans de ces montagnes, les cours d'eau diminuent à mesure que les défrichemens se multiplient. Il y a beaucoup de faits qui tendent à faire penser que les défrichemens rendent en effet une contrée moins pluvieuse. Ainsi, dans la vallée du Cauca, il est constant que tel terrain dont le sol et la température moyenne conviennent à la culture du cacaotier, ne donne néanmoins aucun résultat favorable s'il est placé trop près des forêts. Vient-on à défricher et à transformer ces forêts en champs de yuca, de canne à sucre, de maïs, le cacao prospère alors d'une manière remarquable (1).

On a reconnu en Europe que la pluie tombe en plus grande abondance le jour que la nuit. Aux régions équinoxiales, du moins dans les parties que j'ai visitées, il

(1) Voici un fait que je tiens de don Sebastien Marisausena, habitant de Cartago. Ayant obtenu le titre de *capitan poblador* pour fonder un village à la Balsà, au pied de la chaîne de Quindiù, il commença par établir un immense cacaotier (*cacagual*). Pendant les dix premières années, les récoltes furent à peu près nulles, les pluies étant trop fréquentes. L'hacienda ne commença à devenir productif que lorsque les habitans de la Vallée furent assez nombreux pour que

semblerait que c'est le contraire qui a lieu. Tout le monde admet qu'il y pleut principalement pendant la nuit.

Durant un séjour dans les environs de Marmato (al Rodeo), j'ai mesuré pendant trois mois, et séparément, la pluie qui est tombée le jour et la nuit.

Voici les résultats :

*Pluie en centimètres.*

Année 1827.	Le jour.	La nuit.	Pluie totale.
Octobre.....	3,4	15,1	18,5
Novembre.....	1,8	20,8	22,6
Décembre.....	0,2	15,9	16,1

En groupant un grand nombre d'observations, les météorologistes en ont tiré cette conséquence, que la quantité annuelle de pluie augmente à mesure qu'on s'approche de l'équateur, ce qui revient à dire que cette quantité croît avec la température. Les deux séries d'observations que je vais rapporter ont été faites sur deux points assez voisins, mais placés à des élévations différentes. Elles confirment, pour la zone équatoriale, la conclusion des météorologistes européens, en ce sens que la quantité annuelle de pluie diminue en même temps que la hauteur au dessus du niveau de la mer augmente. Elles montrent que sous des latitudes très peu diffé-

le défrichement prit une extension considérable; le soleil pouvait alors mûrir le cacao. Vers 1816, les circonstances politiques firent émigrer la majeure partie des habitans; il ne restait plus que les nègres de l'hacienda. Six ans après, les champs environnans étaient déjà transformés en forêts; la récolte du cacao diminua de plus en plus; enfin, en 1827, lorsque je passai à la Balsa, il y avait trois ans qu'on ne recueillait plus de cacao.

rentes, il pleut davantage là où la température moyenne est de  $20^{\circ},4$ , que là où cette température est de  $14^{\circ},5$ .

Les mines de Marmato sont situées par  $5^{\circ} 27'$  de latitude nord, et par  $5^{\circ} 11'$  de long. O (de Paris). Leur hauteur au dessus de la mer est de 1426 mètres. Température moyenne  $20^{\circ},4$ . Les observations ont été faites par MM. les Officiers des mines.

*Pluie en centimètres.*

	1833.	1834.
Janvier.....	8,1	1,8
Février.....	12,2	5,4
Mars.....	22,1	5,5
Avril.....	10,2	17,9
Mai.....	27,9	22,4
Juin.....	23,6	33,4
Juillet.....	0,0	7,8
Août.....	0,0	2,5
Septembre..	5,1	13,2
Octobre.....	9,4	25,7
Novembre...	33,3	17,8
Décembre...	2,5	17,8
	<hr/>	<hr/>
	154,4	171,2

Pendant l'année 1807, Caldas a mesuré la pluie tombée à Santa-Fé de Bogotà. Latitude nord  $4^{\circ} 36'$ , long. O. 5 h. 6'. Hauteur 2641 mètres.



*Pluie en centimètres,*

	1807.	1808.
Janvier.....	6,6	7,5
Février.....	1,7	
Mars.....	0,6	
Avril.....	6,0	
Mai.....	15,3	14,0
Juin.....	7,9	4,4
Juillet.....	9,5	
Août.....	12,3	
Septembre..	1,8	
Octobre....	12,7	
Novembre...	9,5	
Décembre..	16,4	
	<hr/>	
	100,3	

La plupart des observations de 1808 sont perdues.

Durant l'année 1807, Caldas a compté à Santa-Fé 136 jours pluvieux.

*Extrait d'un Mémoire du colonel Sobrero sur  
l'Analyse du Bronze.*

Le procédé généralement adopté jusqu'à ce jour, consiste à traiter l'alliage par l'acide nitrique à 22°; le cuivre est dissous et l'étain reste à l'état de peroxide, dont le poids fait connaître celui du métal qu'il contient. Mais

ce procédé n'est pas très exact; l'oxide d'étain entraîne avec lui une certaine quantité de cuivre qu'il est très difficile d'en séparer, et qui varie suivant que l'acide est plus ou moins concentré, et probablement d'après des circonstances de manipulation. Le colonel Sobrero, au lieu de traiter le bronze par l'acide nitrique, le traite par le chlore sec. Les deux métaux sont convertis en chlorides; celui d'étain, qui est très volatil, est reçu dans un récipient, et celui de cuivre reste dans l'appareil. La manière d'opérer est d'ailleurs très simple: l'alliage, du poids de deux à trois grammes, est mis dans une boule soufflée sur un tube d'environ six millimètres de diamètre; l'un des bouts du tube communique avec un tube rempli de chlorure de calcium destiné à dessécher le chlore; l'autre bout, dont la longueur doit être au moins de 15 centimètres, est effilé et s'engage dans un petit ballon à tubulure où doit se condenser le chlorure d'étain. L'excès de chlore se dégage par la tubulure du ballon au moyen d'un tube qui le conduit dans un lait de chaux. Si le dégagement du chlore était trop rapide, la boule renfermant l'alliage s'échaufferait trop; il y aurait ébullition, et du chlorure de cuivre serait projeté. Il convient, pour éviter cet inconvénient, de tenir la boule froide en l'enveloppant d'un linge mouillé; mais vers la fin de l'opération, où l'action est beaucoup ralentie, il faut au contraire l'échauffer. L'opération terminée, on sépare la boule de ses deux tubes, et on la plonge dans de l'acide nitrique affaibli. Lorsque tout le chlorure de cuivre est dissous, on fait évaporer la dissolution presque à sec; on ajoute une nouvelle quantité d'acide, et on évapore encore. Le but de ces opérations est d'expulser

l'acide hydrochlorique et de séparer le peu d'étain qui reste ordinairement dans la boule avec le chlorure de cuivre. Après la séparation de cet oxide et les lavages convenables, on concentre la dissolution cuivreuse et on précipite le métal, non pas avec la potasse, comme c'est l'usage, mais avec le carbonate de potasse ou de soude, en le mettant goutte à goutte, particulièrement vers la fin, pour ne pas dépasser le point de saturation. On obtient ainsi, au lieu d'un oxide adhérent au filtre et difficile à laver, son carbonate, qui se lave très facilement, et duquel une température d'un rouge obscur sépare complètement l'acide carbonique. L'étain peut être connu directement d'après le poids du chlorure d'étain, mais cela suppose que l'on a eu soin de le condenser exactement dans son récipient (1).

Ce procédé d'analyse est applicable aux alliages de cuivre et d'étain qui contiendraient de l'antimoine, du plomb, du zinc et même du fer. Il serait bon d'avoir deux boules soufflées sur le même tube, l'une pour contenir l'alliage et l'autre pour y recevoir le chlorure de fer. Le chlorure d'antimoine serait entraîné avec celui d'étain; mais en délayant dans l'eau, l'antimoine se précipiterait en acide antimonique.

Le colonel Sobrero a préparé de l'étain parfaitement pur en faisant du chlorure et le décomposant par l'ammoniaque, après l'avoir dissous dans l'eau. L'oxide d'étain obtenu a été réduit avec de la résine et un peu de borax. En composant un bronze avec 11 de cet étain et

---

(1) Ne vaudrait-il pas mieux recevoir le chlorure d'étain dans l'eau et le décomposer par l'ammoniaque? (Trad.)

100 de cuivre, et l'analysant au moyen de l'acide nitrique, par le procédé ordinaire, il a trouvé que la quantité à retrancher de l'étain donné par l'analyse, pour en avoir l'exacte proportion, est de 1; c'est-à-dire que si on trouve 12 d'étain, il faudra seulement prendre 11. Mais cette correction ne varierait-elle pas pour différentes manipulations?

(*Mémoires de l'Acad. roy. de Turin, t. XXXVIII.*)

---

*Description d'une Trombe, par M. Pellis, professeur de mathématiques au collège Sainte-Foy (Gironde) (tirée d'une lettre à M. Arago).*

Le 28 juillet 1835, le ciel était orageux, le tonnerre grondait avec force, mais il ne tombait pas de pluie. Vers midi, on vit au dessus de Flaujagues (hameau situé à une lieue de Sainte-Foy, en suivant le cours de la Dordogne) un gros nuage noir vers lequel les autres se précipitaient en tourbillonnant; ceux-ci s'engloutissaient tous dans le premier, qui peu à peu prit une forme allongée vers la terre, et se transforma enfin en une colonne inclinée, très noire et très nette, qui communiquait avec le sol. Cette colonne fit un excavation à l'endroit même où elle joignit la terre. Poussés par le vent, le nuage et la colonne cheminèrent d'abord dans la direction du sud-ouest au nord-est, le bas de la colonne

passa sur le hameau de Flaujagues, traversa la Dordogne, atteignit l'extrémité de Lamothe; de là se dirigeant du sud au nord, il traversa la commune de Saint-Seurin de Prast, et enfin repassa de nouveau sur la Dordogne qui fait un détour. Arrivée au milieu de la rivière, la colonne, dont le diamètre avait été toujours en diminuant, se rompit dans son milieu; la partie inférieure se répandit sur l'eau et la terre en fumée très noire, et la partie supérieure remonta dans les nuages.

Cette colonne parcourut une lieue, et cela dans l'espace de vingt minutes; elle ne produisit pas d'eau, mais l'on voyait distinctement dans son intérieur deux courans tournans, l'un ascendant et l'autre descendant. Elle renversa tout sur son passage. A Flaujagues, elle enleva vingt-quatre gerbes de blé amoncelées: on ne put rien en retrouver. Sur la rivière, elle saisit le moulin retenu par des chaînes contre l'action du courant, et le retourna bout par bout. Dans la commune de Saint-Seurin, la plaine est ravagée sur une longueur de 50 à 60 mètres; mais dans le milieu de cet espace et sur une largeur de 8 à 10 mètres, tout a été enlevé. J'ai vu des arbres de la grosseur d'un homme dont il ne reste absolument rien là où ils végétaient; plusieurs d'entre eux, que leur force empêcha d'être brisés, furent tordus et tellement qu'un point de la partie supérieure du tronc avait décrit une circonférence presque entière. Dans sa route, la colonne passa sur une petite maison attenant à une plus grande. Sur cette dernière, quelques tuiles furent enlevées; mais la plus petite eut sa toiture entière emportée à plus de cent pas au delà d'un ravin et totalement dispersée. Plus loin encore, elle enleva une partie de la

toiture d'une autre maison ; puis, en aspirant, elle souleva le plancher de 5 à 6 pouces.

La colonne s'élargissait à la surface de la terre et laissait échapper une fumée très noire qui couvrit toute la plaine et l'obscurcit tellement que les habitans des collines environnantes annoncèrent que la commune de Saint-Seurin était engloutie et avait tout-à-fait disparu.

Les habitans des collines assurent que le bas de la colonne était lumineux ; les habitans de la plaine disent au contraire n'avoir vu dans toute son étendue qu'une obscurité profonde.

Le tonnerre qui se faisait entendre avec violence depuis onze heures du matin, cessa complètement dès que la colonne atteignit la terre ; il ne recommença qu'après la disparition du météore,

Il ne plut pas jusqu'au soir. La trombe ne laissa aucune trace d'eau, et la fumée qu'elle répandait n'était pas même humide, d'après ce que disent les habitans du lieu ; aucune odeur sensible ne s'en dégagait.

---

### *Sur les Étoiles filantes.*

Depuis qu'on s'est avisé d'observer quelques étoiles filantes avec exactitude, on a pu voir combien ces phénomènes si long-temps dédaignés, combien ces prétendus météores atmosphériques, ces soi-disant traînées de gaz hydrogène enflammé, méritent d'attention. Leur paralaxe les a déjà placées beaucoup plus haut que, dans les

théories adoptées, les limites sensibles de notre atmosphère ne semblaient le comporter (1). En cherchant la direction apparente suivant laquelle les étoiles filantes se meuvent *le plus ordinairement*, on a reconnu, par une autre voie, que si elles s'enflamment dans notre atmosphère, elles n'y prennent pas du moins naissance, qu'elles viennent du dehors. Cette direction *la plus habituelle* des étoiles filantes, *semble diamétralement opposée au mouvement de translation de la terre dans son orbite!*

Il serait désirable que ce résultat fût établi sur la discussion d'une grande quantité d'observations. Nous croyons donc que les officiers de quart, sur tous les bâtimens, devront être invités à noter l'heure de l'apparition de chaque étoile filante, sa hauteur angulaire approchée au dessus de l'horizon, et surtout *la direction de son mouvement*. En rapportant ces météores aux principales étoiles des constellations qu'ils traversent, les diverses questions que nous venons d'indiquer peuvent être résolues d'un coup d'œil. Voilà donc un sujet de recherches qui n'occasionera aucune fatigue. En tout cas, pour

(1) Des observations comparatives faites en 1823 à Breslau, à Dresde, à Leipe, à Brieg, à Gleiwitz, etc., par le professeur Brandes et plusieurs de ses élèves, ont donné jusqu'à 500 milles anglais (environ 200 lieues de poste) pour la hauteur de certaines étoiles filantes.

La vitesse apparente de ces météores s'est trouvée quelquefois de 36 milles (12 lieues) par seconde. C'est à peu près le double de la vitesse de translation de la terre autour du soleil. Ainsi, alors même qu'on voudrait prendre la moitié de cette vitesse apparente pour une illusion, pour un effet du mouvement de translation de la terre dans son orbite, il resterait 6 lieues à la seconde pour la vitesse réelle de l'étoile. Six lieues à la seconde est une vitesse plus grande que celle de toutes les planètes supérieures, la terre exceptée.

qu'on s'y attache, il nous suffira de faire remarquer combien il serait piquant d'établir que la terre est une planète, par des preuves puisées dans des phénomènes tels que les étoiles filantes, dont l'inconstance était devenue proverbiale. Nous ajouterions encore, s'il était nécessaire, qu'on n'entrevoit guère aujourd'hui la possibilité d'expliquer l'étonnante apparition de bolides observés en Amérique dans la nuit du 12 au 13 novembre 1833, si ce n'est en supposant qu'outre les grandes planètes, il circule autour du soleil des milliards de petits corps qui ne deviennent visibles qu'au moment où ils pénètrent dans notre atmosphère et s'y enflamment; que ces *astéroïdes* (pour nous servir de l'expression qu'Herschel père appliqua jadis à Cérès, Pallas, Junon et Vesta) se meuvent en quelque sorte par groupes; qu'il en existe cependant d'isolés, et que l'observation assidue des étoiles filantes sera, à tout jamais, le seul moyen de nous éclairer sur ces curieux phénomènes.

Nous venons de faire mention de l'apparition d'étoiles filantes observée en Amérique en 1833. Ces météores se succédaient à de si courts intervalles qu'on n'aurait pas pu les compter; des évaluations modérées portent leur nombre à des centaines de mille (1). On les aperçut le

(1) Les étoiles étaient si nombreuses, elles se montraient dans tant de régions du ciel à la fois, qu'en essayant de les compter on ne pouvait guère espérer d'arriver qu'à de grossières approximations. L'observateur de Boston les assimilait, au moment du maximum, à la moitié du nombre de flocons qu'on aperçoit dans l'air pendant une averse ordinaire de neige. Lorsque le phénomène se fut considérablement affaibli, il compta 650 étoiles en 15 minutes, quoiqu'il circonscrivit ses remarques à une zone qui n'était pas le dixième de l'horizon.



long de la côte orientale de l'Amérique, depuis le golfe du Mexique jusqu'à Halifax, depuis 9 heures du soir jusqu'au lever du soleil, et même, dans quelques endroits, en plein jour, à 8 heures du matin. *Tous ces météores partaient d'un même point du ciel* situé près de  $\gamma$  du Lion, et cela, quelle que fût d'ailleurs, par l'effet du mouvement diurne de la sphère, la position de cette étoile. Voilà assurément un résultat fort étrange; eh bien! citons-en un second qui ne l'est pas moins.

La pluie d'étoiles filantes de 1833 eut lieu, nous l'avons déjà dit, dans la nuit du 12 ou 13 novembre.

En 1799, une pluie semblable fut observée en Amérique par M. de Humboldt; au Groënland par les Frères Moraves; en Allemagne par diverses personnes.

La date est la nuit du 11 au 12 novembre.

L'Europe, l'Arabie, etc., en 1832, furent témoins du même phénomène, mais sur une moindre échelle.

La date est encore la nuit du 12 au 13 novembre.

Cette presque identité de dates nous autorise d'autant plus à inviter les navigateurs à veiller attentivement à tout ce qui pourra apparaître dans le firmament du 10 au 15 novembre, que les observateurs qui, favorisés par une atmosphère sereine, ont attendu le phénomène

zon visible. Ce nombre, suivant lui, n'était que les deux tiers du total; ainsi il aurait dû trouver 866, et, pour tout l'hémisphère visible, 8660. Ce dernier chiffre donnerait 34640 étoiles par heure. Or le phénomène dura plus de 7 heures; donc le nombre de celles qui se montrèrent à Boston dépasse 240000, car, on ne doit pas l'oublier, les bases de ce calcul furent recueillies à une époque où le phénomène était déjà notablement dans son déclin.

l'année dernière (1834), en ont aperçu des traces manifestes, dans la nuit du 12 au 13 novembre (1).

---

(1) Depuis que cette note a été lue à l'Académie, M. Bérard, l'un des officiers les plus instruits de la marine française, m'a fait l'amitié de m'adresser l'extrait ci-après du journal du brick *le Loiret*. M. Bérard était le commandant de ce navire.

« Le 13 novembre 1831, à 4 heures du matin, le ciel était parfaitement pur, la rosée très abondante; nous avons vu un nombre considérable d'étoiles filantes et de météores lumineux d'une grande dimension: pendant plus de 3 heures, il s'en est montré, terme moyen, deux par minute. Un de ces météores qui a paru au zénith en faisant une énorme traînée dirigée de l'est à l'ouest, nous a présenté une bande lumineuse très large (égale à la moitié du diamètre de la lune), et où l'on a très bien distingué plusieurs des couleurs de l'arc-en-ciel. Sa trace est restée visible pendant plus de six minutes.

« Nous étions alors sur la côte d'Espagne, près de Carthagène :

« Thermomètre dans l'air. . . 17°

« Baromètre . . . . . 28 po. 5 lig.

« Température de la mer . . . 18°,5 centigr. »

Le 13 novembre 1835, un éclatant et large météore est tombé près de Belley (département de l'Ain) et a incendié une grange. (Observation de M. Millet-Daubenton.)

Dans la même nuit du 13 novembre 1835, une étoile filante plus grande et plus brillante que Jupiter, fut observée à Lille par M. Delezenne. Elle laissa sur sa route une traînée d'étincelles semblable en tout point à celle qui suit une fusée à la baguette.

Voici enfin l'extrait d'une lettre de M. Herschel datée du cap de Bonne-Espérance.

« Pendant toutes mes explorations du ciel en novembre, j'ai été aux aguets des étoiles filantes. J'avais aussi recommandé à mon aide, M. Stone, d'épier soigneusement ces météores pendant le temps que j'aurais l'œil au télescope. Le 13 novembre 1835, il ne vit rien; le 14, je lui fis la même recommandation, et à 0 h. de temps sidéral nous commençâmes nos explorations ordinaires en nous relevant successivement; celui de nous deux qui n'était pas à la lunette continuant

toujours à chercher des étoiles filantes. Jusqu'à 4 h. 8' de temps sidéral, ni lui ni moi n'en avons encore vu une seule. A ce moment M. Stone me cria : Voilà la plus grande que j'aie vue de ma vie ! Elle tomba perpendiculairement dans l'azimuth du nord, un demi-point (de la boussole) ouest environ. A 4 h. 42' 59", il m'en annonça encore une grande. Celle-ci tomba au nord, deux points est. Sa chute ne fut pas perpendiculaire ; la ligne de descente penchait un peu vers l'est. Celle-ci, suivant M. Stone, était aussi grande que Jupiter. A 4 h. 46' 39", il en vit tomber une troisième à l'est de Jupiter, et encore plus obliquement que la précédente. Enfin, à 4 h. 53' 59", l'éclat que jeta une quatrième étoile m'excita à quitter la lunette. Cette dernière était la plus belle de toutes ; elle tomba obliquement dans l'azimuth 20° ouest. Stone, qui tournait le dos à ce côté du ciel, lequel d'ailleurs était caché pour lui par des arbres, crut qu'il venait de faire un éclair. L'étoile laissa une trace lumineuse très étroite et sensiblement tordue, qui resta visible pendant 20 secondes environ. Ce météore avait une intensité égale au plus grand éclat de Vénus dans ce pays. Je dois rappeler qu'au Cap la lumière de cette planète est assez vive pour occasioner des ombres bien marquées et qui accusent distinctement la forme des corps interposés, non seulement quand elles se projettent sur une muraille blanche, mais même quand elles tombent sur le sol. Vous pouvez être sûr que si je suis encore au Cap au mois de novembre prochain, je ne manquerai pas de faire attention aux étoiles filantes dans les nuits du 13 et du 14, quoique jusqu'à présent je sois porté à ne voir dans tout ceci qu'une coïncidence fortuite. J'ajouterai cependant que depuis le 14 je n'ai vu aucun météore un peu considérable. »

Ainsi se confirme de plus en plus l'existence d'une zone composée de millions de petits corps dont les orbites rencontrent le plan de l'écliptique vers le point que la terre va occuper tous les ans du 11 au 15 novembre. C'est un nouveau monde planétaire qui commence à se révéler à nous.

Je n'ai sans doute pas besoin de dire combien aujourd'hui il sera important de rechercher si d'autres *trainées d'astéroïdes* ne rencontrent pas l'écliptique dans des points différens de celui où la terre va se placer vers le 13 novembre. Cette recherche, il faudra la faire par exemple du 20 au 24 avril, car en 1803 (je crois que ce fut le 22 avril),

*Sur un nouvel Acide Citrique-Pyrogéné, et sur la Nomenclature des Corps Pyrogénés en général (1);*

PAR S. BAUP.

En préparant de l'acide pyro-citrique, j'ai eu l'occasion de m'assurer que l'action de la chaleur sur l'acide citrique n'est point aussi simple qu'on l'a supposée et qu'outre un liquide spiritueux et une huile bitumineuse, le produit de cette décomposition ne consiste pas uniquement dans l'acide pyro-citrique découvert par M. Lassaigne (*Ann. de Chim. et de phys.*, 1822, XXI, 100), mais qu'il se produit en même temps un acide particulier, en petite quantité il est vrai, mais bien différent par ses propriétés physiques et chimiques de l'acide pyro-citrique et de tous les autres acides. Me proposant de revenir plus tard sur l'examen de quelques uns des produits de cette décomposition, je me bornerai aujourd'hui à faire connaître ce nouvel acide pyrogéné.

Pour l'obtenir, on fait évaporer à une très douce cha-

depuis 1 heure jusqu'à 3 heures du matin, on vit en Virginie et dans le Massachussets, des étoiles filantes tomber en si grand nombre dans toutes les directions, qu'on aurait cru assister à une pluie de fusées.

Messier rapporte que le 17 juin 1777, vers midi, il vit passer sur le soleil, pendant cinq minutes, un nombre prodigieux de globules noirs. Ces globules n'étaient-ils pas aussi des astéroïdes? ●

(1) Mémoire lu à la Société vaudoise des Sciences naturelles, en avril 1835. IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

leur, le liquide provenant de la distillation destructive de l'acide citrique; après le refroidissement, on recueille les cristaux d'acide pyro-citrique déposés, et on continue de faire évaporer et cristalliser jusqu'à ce qu'on aperçoive de très petits cristaux aiguillés; dès ce moment, on met à part tout l'acide cristallisé qu'on peut récolter, pour en retirer le nouvel acide, qu'il est facile de séparer de l'autre par des solutions et des cristallisations répétées, vu la grande différence de leur solubilité.

D'après les raisons présentées ci-après, je propose de nommer l'acide pyro-citrique de M. Lassaigne, *acide citribique*, et le nouveau, *acide citricique*, dénominations que, pour abrégé, j'emploierai dès à présent.

L'acide citricique est sans odeur, sa saveur est fortement acide.

La forme qu'il prend habituellement, quand on l'a fait cristalliser dans de l'eau pure, est un octaèdre rhomboïdal, dans lequel l'inclinaison des faces adjacentes aux arêtes de la base est de  $136^{\circ} 50'$  et celle des faces pyramidales entre elles de  $124^{\circ}$  et de  $73^{\circ} 15'$ . Sa forme primitive est un prisme droit rhomboïdal.

Tous les cristaux d'acide citricique sont facilement clivables, en lames brillantes, parallèlement à un plan passant par les arêtes pyramidales obtuses de l'octaèdre, correspondant à la petite diagonale d'un prisme rhomboïdal; un second clivage, bien moins net que le premier, a lieu dans quelques cristaux suivant la grande diagonale d'un même prisme. Les arêtes de la base de l'octaèdre sont souvent remplacées par un plan tangent, ainsi que les angles solides latéraux aigus et les angles

solides des sommets ; cette dernière modification a lieu quelquefois seule, mais tellement prononcée, qu' alors les cristaux ne consistent plus qu'en une lame rhomboïdale à bords biselés.

L'acide citricque est soluble à 10° dans 17 parties d'eau, et à 20° dans 12 parties seulement ; sa solubilité augmente beaucoup avec la température, aussi cristallise-t-il abondamment par le refroidissement d'une solution faite à chaud. A 15°, il se dissout dans 4 parties d'alcool à 88 centièmes. Il est soluble aussi dans l'éther.

Exposé à la température de 100 à 120 degrés, il ne perd point d'eau de cristallisation. A 161°, il se fond en un liquide incolore, qui cristallise en lamelles par le refroidissement. Il exhale, déjà un peu avant de se fondre, des vapeurs blanches, irritantes, d'une odeur particulière ; ces vapeurs se condensent en cristaux blancs aiguillés ; en continuant de chauffer, tout l'acide finit par être volatilisé, sans laisser aucun résidu carbonneux si la quantité employée avait été peu considérable et la chaleur bien ménagée.

Cet acide analysé à l'état anhydre, comme citricatè argentique (sel qui m'a donné en moyenne 0,6273 d'argent, 0,6412 d'acide carbonique et 0,1120 d'eau), est composé comme suit :

10 at. vol. carbone. . . . .	3,750	53,572
4 » hydrogène ..	0,250	3,571
3 » oxigène. . . . .	3,000	42,857
	<hr/>	
	7,000	100,000

L'acide cristallisé est un hydrate renfermant un équivalent ou une dose d'eau ;

10 at. vol. carboné.....	3,750	46,154
6 » hydrogène...	0,375	4,615
4 » oxigène.....	4,000	49,231
	<hr/>	
	8,125	100,000

ou

Acide.....	86,154
Eau.....	13,846
	<hr/>
	100,000

On voit, par la composition de l'acide citricique anhydre, qu'il est isomère avec l'acide citribique (pyrocitrique) dont M. Dumas a donné l'analyse (*Ann. de Chim. et Phys.*, LII, 295). Ces acides hydratés renferment l'un et l'autre une même quantité d'eau, comme je m'en suis assuré en examinant l'acide citribique cristallisé, dont l'eau n'avait pas encore été déterminée.

L'acide citricique précipite les acétate et sous-acétate plombiques, et communique aux sels ferriques une teinte rougeâtre. Les citricates précipitent, en outre, les nitrates plombique, argentique et mercureux en blanc, et les sels ferriques en rouge.

Dans les citricates neutres, ainsi que dans les citribates, l'oxigène de la base est le tiers de celui de l'acide; la capacité de saturation de ce dernier est 14,285. On remarque chez les citricates une disposition à former des sels avec excès d'acide, mais moins prononcée cependant que dans les citribates. Voici quelques uns des sels que j'ai examinés.

*Citricates de potasse.* Le citricate potassique neutre ne peut être obtenu cristallisé; amené par l'évaporation

à l'état concret, il se résout bientôt en un liquide, en attirant l'humidité de l'air. Il est insoluble dans l'alcool.

Le bicitricate potassique cristallise en petits prismes, inaltérables à l'air.

*Citricates de soude.* Le sel neutre est déliquescent. Le bicitricate sodique est en cristaux opaques, fibreux ; il est très soluble.

*Citricates d'ammoniaque.* Le citricate neutre, ainsi que plusieurs autres sels ammoniacaux neutres, ne cristallise pas, ou s'il le fait, ce n'est qu'après avoir perdu de l'ammoniaque par l'évaporation, soit au moyen de la chaleur, soit par une exposition plus ou moins prolongée à l'air ; les cristaux obtenus sont un sur-sel.

Le *bicitricate ammonique* peut cristalliser avec des quantités d'eau différentes, et constituer ainsi deux hydrates distincts. Le premier s'obtient en faisant cristalliser ce bi-sel à une température d'environ 20°, et même un peu inférieure, pourvu que la solution soit très concentrée, ou qu'on ait placé un cristal au fond du vase pour hâter la cristallisation. Cet hydrate ne renferme que deux doses d'eau, il est en cristaux tabulaires ou prismatiques, transparens, inaltérables à l'air, solubles dans 1  $\frac{1}{4}$  fois leur poids d'eau à 12°.

Le second hydrate se dépose à la température ordinaire ou à une basse température ; il contient  $\frac{1}{4}$  doses d'eau. Il cristallise en longs prismes, amincis à leurs extrémités, ou en longues aiguilles, qui s'effleurissent assez promptement à l'air en perdant la moitié de leur eau de cristallisation ; en sorte que, dans ce dernier état, leur composition revient à celle du premier hydrate.



( 187 )

	Premier hydrate.	Second hydrate.
Ammoniaque..	1 d. 11,565	1 d. 10,303
Acide.....	2 d. 76,190	2 d. 67,879
Eau.....	2 d. 12,245	4 d. 21,818
	<hr/>	<hr/>
	100,000	100,000

*Citricates de baryte.* Obtenu par l'évaporation, le sel neutre est en croûtes cristallines; il est plus soluble que le citricate calcique.

Le bicitricate barytique est soluble dans quelques parties d'eau, plus à chaud qu'à froid; par le refroidissement il cristallise en petites tables rhomboïdales, dont les arêtes obtuses sont arrondies; ces cristaux sont inaltérables à l'air; leur composition est :

Baryte.....	1 d. 36,893
Acide.....	2 d. 54,369
Eau.....	2 d. 8,738
	<hr/>
	100,000

*Citricates de strontiane.* Le sel neutre est soluble dans quelques parties d'eau; il cristallise par l'évaporation en croûtes formées de petits cristaux aciculaires. Le bicitricate est en cristaux lamelleux, inaltérables à l'air, solubles dans quelques parties d'eau.

*Citricates de chaux.* Le citricate calcique cristallise par l'évaporation en petits prismes aciculaires entrelacés. A 18°, il se dissout dans 45 parties d'eau; il n'est pas sensiblement plus soluble à chaud qu'à froid; il est insoluble dans l'alcool.

Le bicitricate calcique se présente sous la forme de petits cristaux lamellaires, inaltérables à l'air, solubles dans 13 à 14 parties d'eau à 15°.

	Sel neutre.	Bi-sel.
Chaux.....	1 d. 30,107	1 d. 16,767
Acide.....	1 d. 60,216	2 d. 67,066
Eau.....	1 d. 9,677	3 d. 16,167
	100,000	100,000

*Citricates de magnésie.* Le sel neutre ne cristallise pas, il se dessèche à l'air en prenant l'aspect de la gomme. Le bicitricaté magnésique est très soluble; il cristallise en lames brillantes.

*Citricaté plombique;* obtenu au moyen de l'acétate plombique et du bicitricaté ammonique; précipité blanc, pulvérulent, soluble dans un excès de l'un des deux sels employés à sa formation, il est composé de :

Oxide plombique...	1 d. 63,277
Acide.....	1 d. 31,638
Eau.....	1 d. 5,085
	100,000

*Citricaté manganeux;* en croûtes cristallines rosâtres; soluble dans quelques parties d'eau.

*Citricaté nikellique;* poudre très peu soluble, vert-bleuâtre très pâle.

*Citricaté cuivrique;* cristaux aciculaires, microscopiques, bleu-verdâtre, peu solubles.

*Citricaté argentique;* poudre blanche, cristalline, composée de :

Oxide argentique...	1 d. 67,442
Acide.....	1 d. 32,558
	100,000

Lors de la grande réforme de la nomenclature chimique, on était convenu de désigner les acides pyrogénés par le mot grec *pyro*, joint par un tiret au nom de l'acide qui lui avait donné naissance. Plus tard, on a ajouté au nom du second de deux corps reconnus isomères le mot grec *para*. On est venu ainsi à avoir des acides *pyro-....iques* et *para-pyro-....iques*; et comme le nouvel acide est isomère avec le para-citrique, il aurait pu, en conséquence, être appelé *para-pyro-citrique*; mais des noms pareils sont trop longs, et trop incommodes pour pouvoir être conservés. D'ailleurs, comme il y a des acides carbonifères qui peuvent donner naissance à plusieurs acides pyrogénés, le seul mot *pyro* est devenu insuffisant. Les essais qui ont été faits de réunir sans tirets ces noms grecs *para* et *pyro* à des noms pour la plupart d'origine latine, ne devraient pas être suivis, l'hybridité qui en résulte étant contraire aux règles sur la formation des mots composés. Je rappellerai qu'à l'occasion de l'analyse des acides malique-pyrogénés, M. Pelouze changea le nom de l'acide pyro-malique en maléique; il est à regretter que ce chimiste n'ait point fait connaître si c'était ensuite d'un système, et dans ce cas, quel il était.

J'ai fait quelques tentatives pour remplacer le mode actuel de nomenclature des corps pyrogénés; voici celui auquel je me suis arrêté comme étant à la fois simple, facile à employer, répondant à un grand nombre de cas, conservant aux diverses modifications l'indice de leur origine, etc. : c'est de désigner par des lettres consonnes les modifications d'un même corps, en combinant l'ordre alphabétique des consonnes avec l'ordre chronologique de la découverte de ces modifications. La première con-

sonne *b* serait le signe caractéristique de la première modification observée ou connue; *c*, le serait de la seconde; *d*, de la troisième; *f*, de la quatrième; *g*, de la cinquième (*j*, *k*, *q*, *s*, sont exclus par le *g* et le *c*); *l*, de la sixième, et ainsi de suite. Par exemple, le premier acide pyro-tartrique découvert, s'appellerait acide *tartribique* (acidum tartribicum); le second, acide *tartrique* (ac. tartricum), etc. Le premier acide pyro-malique connu serait le *malibique*; le second, le *malicique*, etc. Le premier acide pyro-citrique, celui de M. Lassaigne, serait l'acide *citribique*; le second, celui qui fait le sujet de cet article, l'acide *citricique*; un troisième, que je ferai connaître dans un prochain mémoire, l'acide *citridique*; un quatrième, l'acide *citrifique*, etc.

Il pourrait paraître au premier abord plus naturel de suivre, au lieu de l'ordre chronologique de la découverte des corps pyrogénés, celui de leur formation ou production relatives; mais il est évident qu'on ne pourrait suivre ce dernier ordre sans y introduire beaucoup de confusion, car chaque fois qu'on découvrirait de nouveaux corps pyrogénés, intermédiaires, ou même antérieurs, selon l'ordre de formation à ceux déjà connus, il faudrait non seulement changer les noms de ces derniers, mais encore donner aux nouveaux corps les noms qui avaient été déjà portés par les autres.

Relativement à l'isomérisie, si l'usage devait être conservé de donner à un second corps isomère (acide ou non, pyrogéné ou autre), le nom du premier avec l'addition d'un mot indiquant cette isomérisie, je proposerais, au lieu du grec *para*, le mot latin *ut, uti* (comme) qui aurait sur l'autre l'avantage d'être plus court et de

pouvoir faire corps, ou être employé sans tiret, avec des noms latins, ou qu'on est convenu de pouvoir latiniser. Et par exemple, l'acide para-tartrique (racémique, uvique), deviendrait l'acide *utitartrique* (*acidum utitartricum*). Un acide qui serait isomère avec l'acide tartribique (pyro-tartrique) devrait en conséquence s'appeler *utitartribique* (*ac. utitartribicum*), etc. L'acide para-pyro-citrique, nommé plus haut citricique, quoiqu'isomère avec l'acide citribique, deviendrait alors acide *uicitribique*.

Cependant s'il y a quelques avantages à conserver aux noms l'indication de l'isomérisation, les inconvénients qui en résultent sont plus nombreux encore. Je signalerai, entre autres, la difficulté croissante de nommer des troisième, des quatrième, etc., corps isomères; et l'on ne peut douter que ces cas ne se présentent. Les corps isomères ne sont pas toujours fournis ni formés dans les mêmes substances, mais dans des matières ou dans des familles d'êtres organisés très diverses, et pour leur donner le nom isomérique d'un autre corps, on sera souvent obligé d'abandonner ceux, précieux aussi à conserver, qui rappellent leur origine ou les matières qui les ont fournis. Ayant adopté ce mode, il faudrait bien le suivre partout, et cependant il y aurait à distinguer des corps isomères à l'état anhydre seulement, et qui ne le sont plus à l'état d'hydrates cristallisés, comme par exemple, les acides citrique et malique, qu'on devrait appeler, au moins dans le premier de ces états, acide *utimalique* ou *uticitrique*, etc.. Ensuite, on ne pourrait point donner de nom à un corps nouveau, quoique bien déterminé par ses propriétés physiques et

chimiques, avant de l'avoir analysé ; car l'analyse seule peut prononcer s'il est isomère avec un autre corps, dont il devrait nécessairement prendre le nom. Mais ce nom changé, ou si l'on veut, donné seulement après l'analyse, ne pourra-t-il pas changer plusieurs fois encore à mesure que de nouvelles expériences viendront infirmer ou confirmer les résultats précédens ; un jour le faire isomère avec tel corps, un autre jour avec tel autre, ou ensuite plus avec aucun ; c'est ce qui pourra très facilement arriver pour les corps composés d'un grand nombre d'atomes, ainsi que pour ceux dont il n'est pas facile de déterminer le nombre.

Je crois donc, par les raisons énoncées ci-dessus, et par d'autres encore, qu'il serait mieux d'abandonner, au moins pour les corps carbonifères, toute indication isomérique dans la formation des noms ; et d'adopter pour la nomenclature des corps pyrogénés, acides ou autres, le mode simple proposé plus haut.

Du reste, en faisant ces propositions, si je ne me suis point dissimulé la difficulté du sujet, et combien je suis loin de l'avoir vaincue, je ne crois pas non plus à la possibilité de faire, dans l'état actuel de la science, une nomenclature irréprochable, ou telle que je la conçois, c'est-à-dire dont les noms, sans être trop longs ou difficiles à prononcer, indiqueraient en même temps la composition et la constitution des corps. Je n'ai cherché qu'à remplir, en attendant mieux, une lacune que M. Berzélius lui-même, dans son dernier rapport annuel, a reconnue, en exprimant le vœu d'une réforme de la nomenclature des acides pyrogénés. Quoi qu'il en soit, mon but sera rempli si cette note sert seulement à provoquer une réforme meilleure et plus complète.

*Nouvelles Combinaisons du Méthylène;*

PAR MM. J. DUMAS ET E. PÉLIGOT.

Communiqué à l'Académie des Sciences le 13 avril 1836.

*Fluorhydrate de méthylène.* On ne connaît pas encore l'éther fluorhydrique, et il semble même qu'il ne s'en produise point dans les circonstances bien connues qui donnent naissance à l'éther chlorhydrique. On devait donc attacher quelque importance à se procurer le fluorhydrate de méthylène.

Après quelques tentatives infructueuses, nous avons parfaitement réussi à le produire en chauffant doucement un mélange de fluorure de potassium et de sulfate de méthylène. L'opération réussit très bien dans des vases de verre. Il se forme du sulfate de potasse, et l'on obtient un gaz qui, recueilli sur l'eau, s'y dépouille de tout corps étranger, et qui constitue le fluorhydrate de méthylène.

Il est incolore, d'une odeur éthérée, agréable. Il brûle avec une flamme analogue à celle de l'alcool, mais un peu plus teintée de bleu. Sa combustion développe de l'acide fluorhydrique qui répand des fumées dans l'air.

Il est peu soluble dans l'eau. 100 parties d'eau à 15°, en prennent 166 de ce gaz.

Voici son analyse eudiométrique :

Fluorhydrate de méthylène.....	2	seule
Oxigène.....	48	00
Résidu après la détonation.....	38	44
Résidu après l'action de la potasse..	17	9
Acide carbonique formé.....	21	35
Hydrogène brûlé.....	20	4

Ce gaz forme donc un volume d'acide carbonique égal au sien, en absorbant trois demi-volumes d'oxigène; ce qui indique qu'il renferme son propre volume de méthylène.

Pour connaître la proportion d'acide fluorhydrique, il fallait recourir nécessairement à la densité du gaz éthéré. Voici les données de l'expérience :

Poids du ballon vide....	A
Id. plein d'air sec.....	A + 1,046
Id. plein de gaz éthéré...	A + 1,241
Id. plein d'air sec.....	A + 1,045

Densité du fluorhydrate de méthylène.. 1,186

D'après ces divers résultats, on peut représenter ce gaz comme étant formé de :

Un volume méthylène.....	0,4904
Un volume acide fluorhydrique..	0,6788
	<hr/>
	1,1692

D'après cela, le fluorhydrate de méthylène, comme le chlorhydrate de cette base, renferme, ainsi que l'éther chlorhydrique, un volume d'acide et un volume du carbure d'hydrogène condensés en un seul.



montrera que la densité calculée de cet éther est obtenue, en supposant que l'acide fluorhydrique soit formé de volumes égaux de fluor et d'hydrogène, sans condensation, conformément à la théorie de M. Ampère, qui se trouve parfaitement vérifiée par l'accord de l'expérience et du calcul. L'analogie du chlorhydrate et du nitrate de méthylène ne peut laisser du reste aucun doute sur la véritable constitution de l'acide fluorhydrique gazeux.

*Action des nitrates d'argent et de mercure sur l'esprit de bois.*

On voit dans notre Mémoire sur l'esprit de bois, qu'en traitant ce corps à la manière de l'alcool, dans l'espoir d'obtenir l'argent fulminant ou quelque composé analogue, il s'est formé un dépôt blanc, qui nous a paru exiger une étude spéciale, et qui prenait naissance, du reste, sans aucune réaction vive.

Depuis la publication de notre travail, nous avons repris ce sujet, et bien que les résultats que nous avons obtenus soient, en quelque sorte, négatifs, nous croyons devoir les publier; ils épargneront d'inutiles essais aux chimistes, qui, guidés par l'analogie si grande qui existe entre l'esprit de bois et l'alcool, voudront s'occuper de la recherche des composés correspondans aux fulminates d'argent ou de mercure, si tant est que l'esprit de bois puisse les fournir.

Quand on fait bouillir un mélange d'esprit de bois, d'acide nitrique et de nitrate d'argent, dans les proportions usitées pour préparer l'argent fulminant, ou dans

toute autre proportion , on ne remarque par suite par suite sensible avant l'évaporation des  $\frac{9}{10}$  de liqueur : c'est de ment, si l'acide nitrique est très concentré, et si on opère dans un appareil distillatoire, on trouve dans les produits volatils une quantité assez considérable de nitrate de méthylène.

A la fin de l'opération, lorsque les liqueurs sont tellement concentrées que le nitrate acide d'argent se prend en masse par le refroidissement, il se manifeste, en continuant l'ébullition, une réaction vive; une grande quantité d'acide hypoazotique se dégage, et il se produit un dépôt blanc pulvérulent. Ce dépôt, qui détonne, quoique difficilement, par le choc, et qui produit une déflagration faible par le contact des charbons incandescens, avait été considéré d'abord par nous comme renfermant du fulminate d'argent. Un examen plus attentif nous a montré qu'il consistait en oxalate d'argent.

La réaction est d'ailleurs si difficile à produire, que nous avons été long-temps sans pouvoir en obtenir assez pour en essayer une analyse.

Il est nécessaire d'employer de l'acide nitrique fumant et de l'esprit de bois absolu, et d'en rajouter à diverses reprises à la fin de l'opération; autrement, on n'obtient qu'une quantité insignifiante d'oxalate.

Voici les détails de l'analyse de cette substance :

0,166 ont donné 0,155 de chlorure d'argent ;

0,305 ont fourni 0,087 acide carbonique et 0,012

eau.

D'où l'on tire les résultats suivans :

		Obtenu.	Calculé.
NITRATE	Carbone . . . . .	7,8	8,0
	Oxigène . . . . .	21,9	21,0
	Argent . . . . .	69,9	71,0
	Hydrogène . . . . .	0,4	0,0
		<hr/>	
		100,0	100,0

Réfléchissant à la facilité avec laquelle le fulminate de mercure prend naissance au moyen de l'alcool, nous avons été portés naturellement à essayer la production de cette substance au moyen de l'esprit de bois et du nitrate acide de mercure. Quand on ajoute de l'esprit de bois à ce nitrate, il se dépose sur-le-champ une quantité considérable d'une matière d'un blanc jaunâtre, d'apparence résineuse, qui augmente quand on chauffe la liqueur. En épuisant sur elle l'action de l'acide nitrique, c'est-à-dire, en la faisant bouillir pendant longtemps avec de l'acide nitrique concentré, il se produit une poudre blanche assez abondante, qui consiste en oxalate de mercure parfaitement pur, comme le prouve l'analyse suivante :

0,806 de matière ont donné 0,014 eau et 0,242 acide carbonique.

	Obtenu.	Calculé.
Carbone . . . . .	8,3	8,4
Hydrogène . . . . .	0,1	0,0
Mercure . . . . .	0,0	69,6
Oxigène . . . . .	0,0	22,0
		<hr/>
		100,0

Avant d'obtenir ce dernier produit, nous avons fait

des analyses assez répétées de celui qui s'obtient par la réaction immédiate de l'esprit de bois sur le nitrate de mercure. Celui-ci est bien plus compliqué ; il contient de l'azote, qui diminue et disparaît à mesure que l'on prolonge l'action de l'acide nitrique ; il renferme de l'hydrogène que l'on voit aussi diminuer et disparaître sous la même influence.

Voici l'analyse complète d'un produit obtenu par une ébullition de quelques minutes seulement :

1,025 matière donnent 0,042 eau et 0,180 acide carbonique.

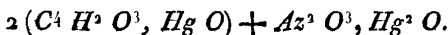
0,600 id. fournissent par le protochlorure d'étain et l'acide chlorhydrique 0,452 de mercure.

0,700 id. produisent 18 centim. cub. azote humide à 12° et 075.

Ces résultats représentent :

Carbone....	4,80	$C^4$ .....	4,53
Hydrogène..	0,45	$H^2$ .....	0,37
Mercure....	75,30	$Hg^2$ ....	74,80
Azote.....	2,70	$Az$ ....	2,60
Oxigène....	16,75	$O^6$ .....	17,70
	100,00		100,00

Ce qui conduirait à une formule tellement compliquée, que nous nous bornerons à l'énoncer sans y insister davantage.



Elle indiquerait l'existence d'un composé formé de

deux atomes de formiate de mercure et d'un atome de nitrate de mercure.

Cette combinaison aurait exigé un examen plus approfondi ; mais d'autres recherches nous ayant distraits de cette étude et ne pouvant prévoir à quelle époque nous serions libres d'y revenir , nous donnons nos résultats sans autre prétention que celle de faciliter les expériences d'autrui.

*Sulfométhylate de baryte isomérique.* En faisant arriver de l'acide sulfurique anhydre dans l'esprit de bois , étendant la liqueur d'eau et la sursaturant par la baryte, on obtient du sulfate de baryte qui se dépose et un sulfométhylate qui reste en dissolution. Ce dernier étant débarrassé de l'excès de baryte par l'acide carbonique , étant concentré à une basse température et abandonné à une lente cristallisation , fournit des prismes tronqués très minces et assez longs , qui paraissent à base rhomboïdale. Dans les mêmes circonstances , le sulfométhylate ordinaire donne naissance à des cristaux tout différens.

Cependant , la composition du sel que produit l'acide anhydre , ne diffère en rien de celle du sel que l'acide ordinaire avait donné.

En effet , le sel desséché dans le vide fournit les résultats suivans :

1,188 matière donnent 0,768 sulfate de baryte.

1,500 id. produisent 0,237 eau et 0,377 acide carbonique. D'où l'on tire :

	Expér.	Calculé.
Carbone.....	6,95	6,89
Hydrogène.....	1,75	1,66
Sulfate de baryte...	64,70	65,15

Le calcul étant basé sur la formule  $Ba O, S O^3 + C^4 H^4, S O^3, H^2 O$ . Il paraît donc qu'il existe une série de sulfométhylates isomériques, résultant de l'action de l'acide sulfurique anhydre sur l'esprit de bois, mais nous laissons à d'autres le soin de les étudier.

*Tartrométhylate de baryte.* L'acide tartrique se dissout très bien dans l'esprit de bois; il en est de même de la baryte. Cette circonstance nous a suggéré la pensée que l'on pourrait bien obtenir un tartrométhylate de baryte par le simple mélange de ces deux liqueurs. En effet, quand on les met en contact, il se forme un précipité subit, qui, recueilli et lavé avec de l'esprit de bois anhydre, donne à l'analyse les résultats suivans :

1,065 de matière produisent 0,500 de sulfate de baryte.

1,000 id. donnent 0,275 eau et 0,865 d'acide carbonique.

Ce qui fait en centièmes :

	Expér.	Calculé.	
Carbone....	23,9	25,3	$C^{20}$
Hydrogène..	3,0	3,3	$H^{16}$
Baryte.....	30,8	31,8	$Ba O$
Oxigène....	41,3	39,6	$O^{12}$
	<hr/>	<hr/>	
	100,0	100,0	

d'où l'on tire pour la formule rationnelle de ce sel  $C^8 H^4 O^5, Ba O + C^8 H^4 O^5 + C^4 H^4 + H^4 O^2$ .

Ce sel s'obtient à l'état gélatineux, au moment où il se forme dans l'esprit de bois. Si on le lave avec de l'eau, il devient grenu, change d'aspect et se convertit en simple tartrate de baryte.

Nous aurions donné suite à cette observation, si nous n'avions appris que M. Guérin avait obtenu de son côté des résultats analogues, mais plus complets en ce qui touche l'action réciproque de l'acide tartrique et de l'esprit de bois.

Contre toute attente, l'acide oxalique dissous dans l'esprit de bois et la baryte dissoute aussi dans l'esprit de bois, nous ont donné par leur mélange de l'oxalate de baryte ordinaire  $C^4 O^3$ ,  $Ba O$ ,  $H^2 O$ .

En soumettant à la même épreuve de l'acide acétique très pur, on a obtenu un acétate de baryte qui renfermait 58,5 de baryte, ce qui semble répondre à la composition d'un acétate anhydre de baryte  $Ba O$ ,  $C^8 H^6 O^3$ .

L'acide benzoïque dans les mêmes circonstances a fourni un sel renfermant 39,9 de baryte, et correspondant par conséquent à la formule  $Ba O$ ,  $C^{23} H^{10} O^3$ , qui est celle du benzoate anhydre.

Il se forme donc des produits différens, selon la nature des acides; ce qui rendrait fort utile une étude approfondie des réactions qui s'opèrent sous l'influence d'un véhicule de cette nature.

*Quelques Observations sur la Formation de la  
Grêle ;*

PAR M. LECOQ.

L'année 1835 fut très remarquable par le nombre et l'intensité des orages qui éclatèrent dans le midi et dans le centre de la France. Des nuées électriques restèrent en permanence au dessus des hautes montagnes de l'Auvergne, et si parfois la chaleur du soleil parvenait à les dissoudre, c'était pour quelques heures seulement, et rarement pour un jour entier. Les nuages grossissaient avec rapidité, le tonnerre grondait au loin, une bourrasque annonçait l'orage, et l'eau tombait par torrens. La grêle avait détruit une grande partie des récoltes du Puy-de-Dôme, et chaque jour amenait de nouveaux désastres.

Le 28 juillet, le soleil se leva sur un ciel d'azur, aucun nuage ne paraissait à l'horizon, aucune vapeur ne flottait dans l'atmosphère; on attendait enfin un beau jour: à dix heures la chaleur devint très forte, à midi elle était accablante, et déjà quelques flocons de vapeur nageaient dans l'air à une grande élévation; le vent était nord, très faible, et ne tempérant pas la chaleur; à une heure le vent avait augmenté, les nuages blancs et flottans s'étaient abaissés, et une demi-heure plus tard ils couvraient une grande partie de l'horizon; ils avaient une teinte grise qui se fonçait de plus en plus et



qui devint presque noire ; à deux heures , ils formaient un vaste rideau étendu sur toute l'Auvergne ; il était facile alors de prévoir un orage affreux. On attendit avec anxiété l'issue de la scène majestueuse et terrible qui se préparait. Alors le silence et la consternation régnaient partout ; quelques éclairs illuminaient le dôme de vapeurs qui couvrait les vieux volcans de l'Auvergne , et le soleil éclairait encore une partie de la Limagne. Nous entendîmes alors un bruit sourd et lointain qui ressemblait à une sorte de roulement ; presque en même temps nous vîmes avancer de l'ouest à l'est un vaste nuage d'un blanc pur en quelques endroits , et principalement sur ses bords , et d'un gris foncé au milieu ; il arrivait avec une grande rapidité , et semblait être poussé par un vent d'ouest violent , que nous n'avions pas encore ressenti à Clermont. Ce nuage était évidemment au dessous de tous les autres , ses bords étaient festonnés et paraissaient quelquefois déchiquetés ; des protubérances semblables à de longues mamelles étaient suspendues à sa partie inférieure. A deux heures et un quart , la partie antérieure de ce nuage était très rapprochée de Clermont , le bruit que l'on entendait depuis long-temps avait pris de l'intensité , et je distinguais parfaitement un mouvement très rapide dans les bords du nuage ; ces bords me semblaient ondulés , mais dans la position où je me trouvais , ce qui paraissait des ondulations devait être produit par une vive agitation , je crus voir distinctement des grêlons dans les bords du nuage , et j'annonçai la grêle à quelques personnes qui étaient avec moi. En effet , deux minutes après avoir observé cette sorte de tourbillonnement , d'énormes grêlons tom-

bèrent et brisèrent en un instant toutes les tuiles des maisons et tous les carreaux de vitre exposés au nord et à l'ouest ; car les grêlons , poussés à la fois par le vent du nord et celui du couchant , avaient pris nécessairement une direction moyenne.

Les premiers qui tombèrent se succédaient lentement , puis tout d'un coup leur nombre augmenta tellement , qu'en dix minutes la terre en fut couverte : quelques gouttes d'eau s'échappèrent en même temps du nuage électrique , puis le roulement éloigné que nous entendions depuis long-temps cessa complètement ; le nuage , débarrassé de ses bosselures et de ses appendices , fut emporté par le vent , et quelques heures après le soleil éclairait de sa lumière pâle et affaiblie cette scène de désolation que la nuit devait bientôt voiler.

Je ne décrirai pas avec détail les terribles effets de ces grêlons , il me suffira de rappeler que des branches d'arbre de deux pouces de diamètre furent entièrement coupées ; quelques pierres de taille , faisant partie de la corniche des maisons , furent fendues sur les bords , et des dalles de phonolites , employées en guise de tuiles pour couvrir des toits , furent brisées par le choc de masses glacées ; enfin , une partie des beaux vitraux coloriés de la cathédrale de Clermont ont été brisés en quelques minutes , après avoir traversé au moins quatre siècles sans qu'un tel météore les ait endommagés.

Les grêlons tombaient très obliquement , au point que plusieurs personnes furent atteintes dans leur appartement par ceux qui passaient à travers les vitres ; d'autres , surprises dans la campagne , ont été blessées , mais aucune n'a péri. Je crus reconnaître dans les grêlons un

mouvement de rotation très marqué, mais je ne pus m'en assurer au moment de leur chute; ils se brisaient presque tous sur le pavé.

A peine la grêle était-elle finie que nous allâmes, M. Bouillet et moi, dans le jardin de Botanique, pour observer les grêlons; nous en trouvâmes plusieurs qui, étant tombés sur des plantes, étaient restés intacts, et nous offraient des formes très remarquables; leur grosseur moyenne était celle d'un œuf de poule, mais quelques uns d'entre eux avaient celle d'un œuf de dindon. On nous assura qu'à Montferrand il en était tombé de plus gros; leur forme était celle d'un sphéroïde allongé, dont les deux extrémités paraissaient égales; ils étaient généralement hérissés de cristaux, dont quelques uns offraient encore les indices de prismes hexagones, terminés par des pyramides à six faces, mais le plus souvent les angles étaient fondus, et les prismes étaient devenus cylindriques: quelques uns de ces cristaux surajoutés atteignaient dix-huit lignes au moment de la chute, et, selon toute apparence, quelques uns avaient plus de deux pouces. D'autres grêlons étaient seulement rugueux à la surface, et offraient une infinité de pointemens, comme les masses de fer sulfuré que l'on trouve dans les argiles et dans les lignites.

Les cristaux étaient groupés aux deux extrémités du grand axe de l'ellipsoïde, qui, selon toute apparence, étaient les deux pôles des grêlons, et l'équateur en était dépourvu sur un grand nombre d'échantillons; dans tous, les cristaux étaient plus allongés aux deux extrémités. La structure intérieure des grêlons était presque toujours la même. Le centre était formé par de petits

grains de grésil blanc, opaque et fibreux; autour se trouvaient plusieurs couches de glace transparente et quelquefois assez distincte pour qu'on pût les compter; elles étaient d'autant plus épaisses qu'elles approchaient de la circonférence, leur dureté paraissait plus grande à l'extérieur qu'à l'intérieur.

Leur pesanteur était peu considérable, car les plus gros que nous pesâmes étaient de quatre onces. Il est bien probable cependant que nous n'avons pas eu les plus volumineux, car d'autres personnes en ont pesé de 5° et demi, et l'on m'a assuré qu'on en avait vu de 8° et même de plusieurs livres. En faisant la part de toutes les exagérations, je suis très porté à croire que quelques uns d'entre eux ont pesé huit onces, mais je doute qu'il y en ait eu de plus gros.

Entièrement occupé des désastres de l'orage, l'idée ne me vint pas de recueillir des grêlons et d'analyser l'eau, ce que j'ai vivement regretté par la suite, d'autant plus que des personnes très dignes de foi m'ont assuré que plusieurs d'entre eux avaient laissé déposer un résidu noirâtre, d'une odeur désagréable, et que l'eau qui résultait de leur fonte avait une odeur très marquée.

Ayant appris que cet orage s'était étendu dans le département de la Creuse, je pensai qu'il avait pu se développer encore sur une plus grande étendue, et je priai M. Dejean, préfet du Puy-de-Dôme, de demander des renseignemens à MM. les préfets des départemens voisins. Il y mit toute la complaisance possible.

L'orage prit naissance sur l'Océan vers les 10 heures du matin; la grêle commença par ravager une partie de l'île d'Oléron et particulièrement les communes de Saint-

Pierre et de Saint-Georges. Le nuage traversa ensuite, de l'ouest à l'est, le département de la Charente-Inférieure où l'arrondissement de Marennes eut surtout à souffrir. Les communes de Saint-Aynant, Saint-Jean-d'Angle, Saint-Symphorien, Saint-Sornin, Saint-Just, Arvers, etc., reçurent des grêlons dont la grosseur variait depuis celle d'une noisette jusqu'à la grosseur d'une noix.

Le nuage franchit la Charente sans répandre de grêle, du moins je n'ai pu obtenir aucun renseignement de la préfecture de ce département; mais dans la Haute-Vienne, et précisément vers les limites de la Charente, la grêle tomba sur plusieurs points de l'arrondissement de Rochechouart. De là et en suivant une ligne parfaitement droite de l'ouest à l'est, elle traversa le département de la Haute-Vienne; à midi elle arriva dans la Creuse, arrondissement de Bourgueuf. Les communes de Faux-Mazuras, Manzac, Soubrebord, Morterolle, Vidailac, Saint-Hilaire, La Pougé et Saint-Georges furent plus ou moins frappées. L'orage continuant à suivre la même direction, atteignit l'arrondissement d'Aubusson et y causa de grands ravages. De midi à deux heures, d'énormes grêlons tombèrent dans les communes de Saint-Amand, Lupersat-Ars, Saint-Avit-le-Pauvre, Saint-Sulpice-les-Champs, la Rochelle, Saint-Maixent, Saint-Ulpimien, Maynat, Beissat, Alleyrat, Saint-Silvain-Letruéq, Saint-Aynat, La Chaussade, Saint-Michel-de-Vesse, Chavanat, Malleret et Banise. A une heure et demie le nuage franchissait la limite occidentale du département du Puy-de-Dôme; un quart d'heure plus tard il versait sur les communes

de Gelles, Proudine, Saint-Pierre-le-Chastel, Sain Oure et Roure, d'énormes grêlons qui, en peu d'instans couvrirent le sol d'une couche épaisse de trois poudres. A deux heures, de véritables glaçons tombaient sur la lave qui s'étend derrière le Puy-de-Dôme et se brisaient sur les angles des roches volcaniques. Bientôt après le nuage doubla le Puy-de-Dôme, détruisit la commune d'Arcines, et, de deux heures un quart à deux heures et demie, il alla terminer son désastreux voyage sur Clermont et Montferrand. Ainsi, en quatre heures et demie, le nuage orageux parcourut un espace d'environ 90 lieues.

Dans la Charente Inférieure, quelques communes de l'arrondissement de Jonsac furent grêlées entre trois et quatre heures du soir, et quelques autres l'avaient été à quatre heures du matin. A Saint-Yrieix (Haute-Vienne), il y eut aussi chute de grêle entre trois et quatre heures du soir; enfin, une demi-heure après celle de Clermont, dans le même département, l'orage fondait sur les communes de Saint-Germain, l'Embron, Ardes, Saint-Gervais, Collanges, Mauriat, Beaulieu, Lebrénil, Jumeaux, Auzat-sur-Allier, Orsonnette, La Monge et Estel.

En sorte que l'on peut considérer la ligne de la grêle comme accompagnée de nuées latérales, que le vent du nord emportait généralement au sud. Le nuage qui portait la grêle, d'abord très étroit, s'élargit ensuite, atteignit au dessus du département de la Creuse sa plus grande largeur, puis se rétrécit jusqu'au milieu du département du Puy-de-Dôme, où son extrémité, coupée en ligne droite, présentait une tranche d'une demi-lieue

de largeur ; il avait la forme d'un fuseau , dont chaque extrémité tronquée était située d'une part sur l'île d'Oléron , de l'autre sur Clermont , et dont la partie renflée était au dessus de la Creuse. Dans tous les renseignemens un peu détaillés que j'ai pu obtenir, on m'annonce un nuage gris et blanc , dont les bords tourbillonnaient et qui s'étendait de l'ouest à l'est , et avec une grande vitesse , sous l'énorme nuage qui cachait le ciel à tous les regards. Partout le vent était le même , c'est-à-dire qu'il y avait deux vents superposés qui se croisaient à angles droits, et dans la direction des quatre points cardinaux , ou du nord au sud et de l'ouest à l'est.

L'intensité de l'orage alla toujours en croissant. Dans la Charente-Inférieure les grêlons étaient petits , arrondis et peu nombreux ; leur nombre et leur volume augmentaient dans le département de la Haute-Vienne ; quelques uns avaient déjà la forme ovale ; mais ce fut surtout dans le département de la Creuse et dans l'arrondissement d'Ambusson que les grêlons acquirent tout leur volume et la forme ovoïde qu'ils ont conservée jusqu'à Clermont ; leur volume était , à ce qu'il paraît , très considérable , car les renseignemens que j'ai reçus de ce département m'indiquent presque tous huit à dix onces et jusqu'à deux ou trois livres, en sorte qu'on peut supposer avec vraisemblance que les plus gros étaient de six à huit onces.

Il paraît qu'ils n'étaient pas couverts de longs cristaux comme ceux qui tombèrent à Clermont ; ces derniers pendant leur long trajet avaient seuls permis à l'eau du nuage qui les portait de cristalliser autour d'eux.

La grêle a été partout de courte durée ; rarement elle

a continué pendant une demi-heure, et dans presque toutes les localités, elle a été suivie d'une pluie peu abondante.

Le nuage orageux était très bas quand il abandonna le département de la Creuse ; car il resta inférieur à la hauteur du Puy-de-Dôme, qui ne reçut aucun grêlon, tandis qu'il en tomba un grand nombre sur le petit Puy-de-Dôme, à la hauteur de 1,200 mètres. Quelques personnes qui, ce jour-là, étaient sur cette montagne, furent atteintes par les grêlons, sans éprouver le moindre mal, quoique chacun d'eux fût hérissé de longs et nombreux cristaux pointus. Des bestiaux qui paissaient à cette élévation, furent touchés par des grêlons, sans donner le moindre signe de crainte, tandis qu'il arriva des accidens sur la route de Limoges, à 200 mètres plus bas. Des chevaux, vigoureusement frappés, s'effrayèrent, et des voitures furent renversées.

Les grêlons qui étaient à la hauteur du petit Puy-de-Dôme, étaient animés d'une grande vitesse horizontale, et quelques uns seulement tombaient au sommet de la montagne ; ils passaient en sifflant dans une couche d'air extrêmement froide.

Je m'assurai après l'orage de la hauteur à laquelle s'était formée la grêle, en examinant attentivement les arbres et les plantes à la base et sur les flancs du Puy-de-Dôme.

Les feuilles n'étaient nullement déchirées ; elles étaient intactes, et cependant elles avaient été exposées à l'action des grêlons. Mais n'ayant acquis pour ainsi dire aucune vitesse verticale, ils avaient frappé sans déchirer, et étaient tombés sous les arbres. Un peu plus bas, en avançant du côté de Clermont, les feuilles des arbres



étaient lacérées ; plus loin encore , les branches étaient brisées, et nous avons cité quelques uns des ravages dont Clermont fut le théâtre ; car les grêlons venaient de traverser une distance verticale qui avait au moins 7 à 800 mètres.

Cet orage du 28 juillet fut certainement le plus terrible qu'on ait vu de long-temps. Les jours suivans , d'abondantes averses préludèrent à de nouveaux orages ; et le 2 août , une portion de la zone qui avait été grêlée le 28 juillet , fut frappée de nouveaux grêlons , qui ne trouvèrent plus rien à détruire.

Le hasard me permit ce jour-là d'assister pour ainsi dire à la formation de l'orage et à la congélation des grêlons.

« Je partis de Clermont à 6 heures du matin , et je m'élevai sur le plateau qui domine la ville à l'ouest. Je cherchais les limites de la grêle du 28 juillet , afin de déterminer , en suivant les contours du terrain ravagé , la forme du nuage qui avait apporté le météore. J'arrivai à 10 heures à la base du Puy-de-Dôme , par un temps magnifique et par le soleil le plus ardent.

« Des nuages blancs s'étendaient sur le Mont-Dore ; mais le Puy-de-Dôme se détachait admirablement sur l'azur du ciel. Des pâtres , que je questionnai sur les effets de la grêle du 28 , m'engagèrent à regagner au plus vite le hameau de la Baraque , si je voulais éviter l'orage , qui , d'après eux , ne pouvait manquer de venir bientôt nous assaillir. L'espoir de voir avec détails une de ces magnifiques scènes dont l'atmosphère est le théâtre , me détermina , au contraire , à atteindre le plus tôt possible le sommet du Puy-de-Dôme , et avant midi j'étais assis sur cette énorme pyramide , promenant mes regards sur

un immense horizon. Le vent d'ouest, qui régnait depuis le matin, amena bientôt quelques nuages abaissés, qui passèrent à quelques mètres au dessus de ma tête; mais le soleil reparut encore. Je vis ensuite d'autres nuages se détacher du Mont-Dore et arriver près de moi, chassés par un vent du sud assez violent, que je ne ressentis cependant que vers une heure. En voyant ainsi des nuages volumineux marcher dans deux directions, je ne doutai pas un instant de la formation de la grêle, et mes doutes se changèrent bientôt en réalité.

« Tant que les deux couches de nuages ne furent pas superposées, il n'y eut aucun signe de grêle; seulement, ceux qui venaient du sud et qui étaient les moins élevés, se réunissaient par petits groupes, qui semblaient se précipiter les uns sur les autres, et formaient de gros nuages noirs, épais et pesans, que les vents ne déplaçaient qu'avec peine; ils se mouvaient cependant vers le nord. Le dessous du nuage s'allongeait, offrait une énorme protubérance; puis des torrens d'eau s'en échappaient, inondant des espaces très circonscrits. Dès qu'une grande quantité d'eau était sortie du nuage, celui-ci, devenu plus léger, était de nouveau emporté par le vent, et disparaissait à l'horizon. Le phénomène se renouvela plusieurs fois dans l'espace d'une heure; mais alors le vent d'ouest avait accumulé une grande quantité de nuages, qui formaient un large rideau tendu sous la voûte du ciel. Le vent du sud poussait sous cette couche de vapeurs de nouveaux nuages blancs, qui arrivaient avec vitesse. Le vent devint violent et très froid au sommet du Puy-de-Dôme. La couche des nuages inférieurs n'était pas uniforme comme la supérieure, mais composée d'énormes flocons colorés qui marchaient dans le même sens à

des distances inégales et avec des vitesses différentes. Des éclairs très vifs les illuminaient de temps en temps, et la foudre, sous forme de sillons de lumière, passait d'un nuage à l'autre; quelquefois même un éclair prolongé semblait traverser au même instant l'espace qui sépare le Puy-de-Dôme du Mont-Dore. Tous ces phénomènes se passaient dans la couche inférieure des vapeurs; jamais je ne vis l'étincelle électrique traverser la couche d'air qui séparait les deux couches de nuages. Je voyais de loin la grêle se précipiter des nuages inférieurs et tomber sur le sol; je la vis distinctement à 50 mètres du sommet du Puy-de-Dôme et en face de moi. Le nuage qui la laissait épancher avait les bords dentelés, et offrait dans ses bords même un mouvement de tourbillonnement qu'il est difficile de décrire: il semblait que chaque grêlon fût chassé par une répulsion électrique. Les uns *s'échappaient par dessous*, les autres *en sortaient par dessus*; enfin, ils partaient dans tous les sens, et seraient indubitablement arrivés sur le sol dans une foule de directions, si le vent du sud, inférieur au vent d'ouest, ne les avait tous dirigés vers le nord. Après 5 à 6 minutes de cette agitation extraordinaire, à laquelle les bords antérieurs du nuage semblaient seuls participer, la grêle cessa, l'ordre se rétablit, et le nuage à grêle, qui n'avait pas cessé de s'avancer très vite, continua sa route vers le nord, laissant apercevoir dans le lointain quelques traînées de pluie, qui arrivaient à peine sur le sol, et paraissaient plutôt se dissoudre dans la couche inférieure de l'atmosphère.

« J'attendais une seconde scène comme celle à laquelle je venais d'assister, lorsqu'un éclair immense illumina toute la couche inférieure des nuages, dont un des bords

touchait le sommet du Puy-de-Dôme. Je crus tout d'un coup que j'étais plongé dans une vive lumière, et je ressentis un malaise général, qui n'avait peut-être d'autre cause que la frayeur dont je fus saisi. Je descendis le Puy-de-Dôme avec une grande vitesse; et craignant d'être atteint par les grêlons ou du moins d'être inondé par l'orage, je fus chercher un asile dans une grotte creusée dans la base du Puy-de-Côme, et qui m'avait servi d'abri une autre fois. Le sommet du Puy-de-Dôme était caché dans le nuage orageux; il eût été imprudent d'y rester plus long-temps.

« Après avoir remarqué la direction de l'orage et m'être reposé un instant de ma fatigue et de ma frayeur, j'atteignis le Puy-de-Côme, magnifique observatoire qui me rapprochait encore des nuages. Il était deux heures, et l'état du ciel me faisait craindre de nouvelles averses que je voulais chercher à éviter. Je me dirigeai alors vers le Puy-des-Goules, éloigné d'une petite lieue du sommet du Puy-de-Côme, et je m'élevai sur les flancs vers trois heures. Le ciel était à peu près dans le même état; les deux couches de nuages existaient encore, et le vent du sud, très froid, soufflait avec force sur le flanc de la montagne. Il amenait un nouveau nuage à grêle, qui paraissait très chargé, et dans lequel je fus plongé pendant environ 5 minutes. Les grêlons étaient nombreux, et les plus gros atteignaient à peine le volume d'une noisette. Ils étaient formés de couches concentriques plus ou moins transparentes, arrondis ou légèrement ovales; ils étaient tous animés d'une grande vitesse horizontale, mais l'attraction de la montagne semblait les dévier un peu, et plusieurs tombèrent sur ses flancs. Un grand nombre vint me frapper sans me faire le moind-

dre mal ; puis ils tombaient aussitôt qu'ils m'avaient touché. La majeure partie du nuage passa au dessus de ma tête , et j'entendis distinctement le sifflement des grêlons ou plutôt un bruit confus formé d'une infinité de bruits partiels , que je ne pouvais attribuer qu'au frottement de chaque grêlon contre l'air. Le nuage qui passa au dessus de ma tête , et dans lequel la grêle était toute formée , ne la laissa échapper qu'à une demi-lieue au delà du point où je me trouvais. Une petite portion cependant se répandit sur le flanc nord de la montagne , qui intercepta sa marche , et je pus recueillir dans un flacon un certain nombre de grêlons. J'essayai l'eau par divers réactifs , et j'obtins un trouble très sensible avec le nitrate d'argent et le muriate de baryte.

« Tous les grêlons étaient animés d'un mouvement de rotation très grande , mais dans des sens différens , autant que j'ai pu en juger en examinant leur mouvement lors de leur chute sur la forme de mon chapeau , que je leur présentais aussi horizontalement que possible. Plusieurs autres nues , chargées de grêle , arrivèrent encore du sud , et soit sur un point , soit sur l'autre , il grêla sans discontinuer depuis une heure jusqu'à quatre sur toute la chaîne des Puys , depuis le Mont-Dore jusqu'au delà de Riom et de Volvic.

« Entre quatre et cinq heures , la grêle cessa ; les nuages ne formaient plus qu'une seule couche , mais ils présentaient souvent le phénomène que j'avais observé le matin , c'est-à-dire , qu'ils se groupaient , puis versaient à la lueur des éclairs une énorme quantité d'eau. Le vent du sud avait cessé ; celui d'ouest soufflait seul , et chassait ces trombes effrayantes. » Une d'elles s'épancha devant moi à la Berruque , sur la grande route de

Clermont. J'en étais éloigné d'environ 40 mètres , et je ne reçus pas une goutte d'eau. Une voiture chargée , qui était à une petite distance , disparut en un clin d'œil , sous la masse d'eau qui s'écoulait du ciel. Après le passage de la trombe , elle était renversée dans un fossé , et ses conducteurs n'avaient pu jusque-là essayer de la relever , tant l'obscurité était grande au milieu du météore. D'énormes pavés et de gros blocs de granit avaient été entraînés par cette trombe qui fuyait encore devant moi , et qui atteignit Clermont une demi-heure avant que je ne pusse y arriver. L'orage du 21 août eut une marche moins rapide que celui du 28 juillet , et il parcourut une ligne moins longue. Il prit naissance sur les montagnes du Cantal , et se termina sur les limites de l'Auvergne et du Bourbonnais. M. L. de Buch , qui , ce jour-là , était au Cantal , tenta inutilement , à 10 heures du matin , d'atteindre le sommet du Puy-Griou ; le vent l'en empêcha. M. Nivet , mon beau-frère , qui était au Mont-Dore , ne ressentit le vent au pic de Sancy qu'à midi , et moi-même , placé sur le sommet du Puy-de-Dôme , je ne m'aperçus qu'à une heure de sa violence , et alors seulement arrivèrent les nuages qui portaient la grêle.

Peut-être ai-je rapporté trop longuement les phénomènes dont j'ai été témoin ; mais j'ai cru avoir recueilli quelques faits nouveaux pour la météorologie , science encore si pauvre de nos jours. Je terminerai en essayant de les résumer , sans toutefois regarder comme générales les observations que j'ai recueillies dans ces deux circonstances.

*Conclusions.*

1° Il paraîtrait que la grêle se forme pendant les vents d'impulsion et non pendant ceux d'inspiration , qui , pourtant , sont généralement plus violens que les premiers. L'orage du 13 juillet 1788, sur lequel M. Tessier fit un rapport à l'Académie des Sciences , vient confirmer cette opinion. Sa vitesse était à peu près la même que celle de l'orage du 28 juillet 1835.

2° Deux couches de nuages superposés et deux vents différens semblent nécessaires pour produire la grêle.

3° Les grêlons ne vont pas d'un nuage à l'autre comme le supposait Volta ; ils sont au contraire animés d'une vitesse horizontale très grande , et ils voyagent poussés par un vent très froid.

4° L'électricité joue cependant un grand rôle dans ces phénomènes , et selon toute apparence , le nuage supérieur soutient le nuage inférieur , pesamment chargé de grêlons , et probablement électrisé contrairement. Il y a probablement aussi répulsion électrique dans les grêlons qui forment l'extrémité antérieure du nuage , et qui présentent alors le phénomène de tourbillonnement si remarquable que j'ai observé deux fois de la manière la plus évidente.

5° Les grêlons ne se choquent pas pendant leur transport horizontal , et le bruit que l'on entend , le roulement qui est sensible de si loin , est dû à la réunion des bruits partiels produits par chaque grêlon qui traverse l'air avec vitesse. Le choc de quelques grêlons pendant leur trajet les fait immédiatement tomber.

6° Les grêlons sont animés d'un mouvement de rotation rapide. On ne doit leur supposer, mais qu'à ma

connaissance on n'avait pas encore vu distinctement.

7° La formation des grêlons et leur grossissement paraissent dus au froid, produit par l'évaporation de leur surface à cause de leur grande vitesse. L'air chaud dans lequel pénètre l'extrémité antérieure du nuage laisse déposer sur eux une portion d'eau, dont une partie se vaporise en faisant congeler l'autre, et forme ainsi les couches concentriques qui s'appuient sur le noyau; le vent transporte continuellement les grêlons dans de nouvelles couches d'air saturées d'humidité, et le nuage supérieur les soutient pendant ce trajet. Le nuage inférieur augmentant continuellement de densité s'éloigne peu à peu par sa partie antérieure du nuage électrisé qui le soutenait, puis il arrive au point où son action étant presque nulle, les grêlons électrisés de la même manière se repoussent fortement, et offrent alors ce tourbillonnement qu'on aperçoit de la surface de la terre, et qui chasse dans tous les sens des grêlons que le vent réunit en leur imprimant sa propre direction.

8° La présence de longs cristaux aux deux pôles des grêlons du 28 juillet 1835 indiquerait que ceux qui étaient à l'équateur se sont fondus pendant la chute par le mouvement de rotation, ou que ce même mouvement les a empêchés de se former sur la partie équatoriale à cause de sa vitesse, tandis qu'ils se sont facilement groupés sur les pôles.

9° Enfin, l'eau provenant de la fonte des grêlons était loin d'être pure.

On voit par ce court résumé qu'il faut bien se garder, en météorologie surtout, de trop généraliser les faits. Il faut observer d'abord, observer encore, et attendre que des occasions favorables vous mettent à même de bien



voir et de bien étudier avant de hasarder des théories qui, comme celles de Volta, ne se soutiennent qu'à l'ombre d'un grand nom.

Clermont, le 1<sup>er</sup> février 1836.

---

*Extrait d'un Mémoire sur l'Huile volatile d'Ulmaire (Spiræa ulmaria);*

PAR LE PROF. LOWIG, DE ZURICH.

L'huile volatile d'ulmaire et la plupart de ses combinaisons ont été décrites avec soin par M. Payenstechner, pharmacien à Berne ; mais ce chimiste n'ayant soumis aucune de ces substances à l'analyse élémentaire, leur véritable nature a dû lui rester inconnue. M. Lowig, à qui M. Payenstechner avait remis ses produits, a tiré de l'examen qu'il en a fait les résultats qui suivent :

L'huile essentielle d'ulmaire est un hydracide, composé d'un atome d'hydrogène et d'un atome d'un radical ternaire, ayant pour formule  $C^{12} H^5 O^4$ . M. Lowig donne à ce radical le nom de *spiroïle* et à l'huile elle-même le nom d'*acide hydrospiroïlique*.

L'acide hydrospiroïlique s'obtient en distillant les fleurs d'ulmaire avec de l'eau, et recueillant un volume d'eau à peu près égal à celui des fleurs. L'eau aromatique est introduite de nouveau dans un alambic, et distillée une seconde fois, jusqu'à ce qu'un cinquième environ soit passé dans le récipient. On obtient de la sorte une solution aqueuse concentrée d'huile volatile et l'huile elle-même, bien qu'en quantité assez petite.

L'acide hydrospiroïlique est plus dense que l'eau, sensiblement soluble dans ce liquide, soluble en toutes

proportions dans l'alcool et l'éther, d'une couleur jaunecclair. Il produit sur la langue une sensation de brûlure ; il est inflammable , et brûle avec une flamme blanche , ferrugineuse. L'oxigène sec ou humide ne lui fait subir aucune altération ; il bout à 85° et se congèle à — 10°. La plupart des sels qu'il forme avec les diverses bases sont peu ou point solubles.

Le chlore et le brôme décomposent instantanément l'acide hydrospiroïlique : il y a production d'acide hydrochlorique ou hydrobrômique et de chlorure ou de brômure de spiroïle. L'acide nitrique , légèrement étendu , le convertit en *acide spiroïlique*.

La combinaison de l'huile avec l'oxide de cuivre (spiroïlure de cuivre) , a pour formule  $Cu C^{12} H^5 O_4$ . On la prépare en agitant une solution aqueuse d'huile en excès avec de l'hydrate de cuivre gélatineux. Elle peut être desséchée jusqu'à 160° sans se décomposer ; ce qu'on reconnaît facilement à ce que l'huile s'en sépare tout entière par l'addition d'un acide.

Le chlore gazeux décompose les spiroïlures en produisant des chlorures métalliques et du *chlorure de spiroïle* ( $C^{12} H^5 O_4, Ch$ ) , sans la moindre trace d'acide hydrochlorique.

L'acide hydrospiroïlique, mis en contact avec le potassium , donne naissance à un dégagement d'*hydrogène pur* et à un résidu de *spiroïlure de potassium* , qui , traité par l'acide hydrochlorique , régénère l'huile d'ulmaire avec toutes ses propriétés primitives.

L'ammoniaque concentrée et l'acide hydrospiroïlique se combinent en quelques secondes , avec élévation notable de température. L'hydrospiroïlate d'ammoniaque qui en résulte , cristallise en aiguilles jaunes , transparentes, groupées en forme de houppe. Il fond à 115°, et se volatilise un peu au dessus de cette température sans s'altérer. Les acides en séparent l'huile pure.

*Acide spiroïlique.*

Si l'on fait légèrement chauffer de l'acide nitrique peu concentré avec de l'acide hydrospiroïlique, avec la précaution de ne pas employer l'acide nitrique en excès, l'huile se transforme peu à peu en une masse cristalline, en dégageant des vapeurs rutilantes, sans le moindre mélange d'acide carbonique. La substance cristalline ainsi obtenue, est l'*acide spiroïlique*. Il est presque inodore et facilement fusible. La chaleur en volatilise une partie et décompose l'autre. Il est très soluble dans l'eau et dans l'alcool, mais l'eau n'en prend que de très petites quantités. Ses dissolutions colorent la peau et les ongles en jaune très persistant; sa composition est la suivante :

$C^{12} H^5 O^8$  ou mieux  $C^{17} H^5 O_4$ ,  $O_4$ , c'est-à-dire qu'il est formé de la réunion d'un atome de spiroïle et de 4 atomes d'oxygène; de telle sorte qu'au moment où l'atome d'hydrogène de l'acide hydrospiroïlique s'oxide, le radical ou spiroïle absorbe 4 atomes d'oxygène. Les alcalis forment avec l'acide spiroïlique des sels jaunes, susceptibles de cristalliser. Celui d'ammoniaque est d'un rouge de sang foncé.

Lorsqu'on chauffe les spiroïlates avec le contact de l'air, ils détonnent vivement, et laissent pour résidu la base libre ou carbonatée et un charbon fortement décolorant. Le chlore, le brome et l'iode chassent l'hydrogène de l'acide hydrospiroïlique, et se substituent à lui, tour à tour, pour former les chlorure, bromure et iodure de spiroïle.

En résumé, les combinaisons décrites par M. Lowig sont les suivantes :

$C_{12} H^5 O^4 + H$  . . . . = huile d'ulmaire ou acide hydrospiroïlique.

$C_{12} H^5 O^4 + Ch$  . . . . = chlorure de spiroïle.

$C_{12} H^5 O^4 + I'$  . . . . = iodure de spiroïle.

$C_{12} H^5 O^4 + Br$  . . . . = bromure de spiroïle.

$C_{12} H^5 O^4 + K$  . . . . = spiroïlure de potassium.

$C_{12} H^5 O^4 + O^4$  . . . . = acide spiroïlique.

$(C_{12} H^5 O^4 + H) + AzH^3$  = hydrospiroïlate d'ammoniaq.

*Réponse à la Note de M. Payen insérée dans le cahier de décembre 1835, Annales de Chimie et de Physique;*

PAR M. GUÉRIN-VARRY.

Je suis loin de regarder comme *hors de toute contestation* tout ce que M. Payen avance dans sa note. Dans la crainte de fatiguer les lecteurs de ces Annales, par une discussion qui dure peut-être depuis trop long-temps, je n'aurais pas répondu à cette note, si ce chimiste n'eût dénaturé le texte d'un de mes Mémoires, et par suite, s'il ne m'eût prêté gratuitement une erreur grossière que je n'ai pas commise.

Pour prouver cette assertion, il me suffira de rapporter textuellement le passage où il est question de contradiction entre deux de nos expériences.

On lit pag. 443, lig. 10, dans le cahier de décembre 1835 :

« Ici nous croyons apercevoir dans le rapprochement  
 « de deux expériences de l'auteur une contradiction  
 « notable. En effet, 100 de fécule ne lui ont donné que  
 « 91,52 de sucre; ce dernier étant, comme le sucre de  
 « raisin, représenté par  $C^{24} H^{28} O^{14}$ , tandis que la  
 « fécule a pour formule  $C^{12} H^5 O^4$ , il en résulte

« que ce sucre contient 4 atomes d'eau de plus , et que  
 « par conséquent 100 de fécule devraient donner 119  
 « de sucre au lieu de 91,52 trouvés par M. Guérin.  
 « M. de Saussure avait obtenu 110 ; il est probable  
 « qu'il était plus près de la vérité. »

D'après le titre de la note de M. Payen , je devais croire que ses observations portaient sur mon travail imprimé dans le cahier de septembre 1835. Mais en lisant mon Mémoire avec attention , je n'ai trouvé nulle part 91,52 parties de sucre , mais bien 86,91 pour le maximum de ce qu'on obtient par un seul traitement avec 6,13 parties de diastase et 100 parties d'amidon. Ne sachant à quoi attribuer la différence entre ces deux nombres, j'eus l'idée de recourir à mon premier travail sur l'amidon , inséré dans le tom. 65 de ces Annales. Voici ce qu'on y trouve à la page 231 , lig. 13 :

« Cent parties d'amidon , traitées par 250 parties  
 « d'acide sulfurique à 66°, en suivant un procédé qui  
 « sera décrit plus loin, ont fourni 91,52 parties de  
 « sucre anhydre ou bien 115,70 parties de sucre hy-  
 « draté. »

Le nombre 91,52 est d'accord avec le chiffre indiqué par M. Payen ; mais il a omis l'épithète *anhydre* qui accompagne le mot sucre , et il a aussi négligé de rapporter ce qui suit immédiatement cette épithète ; savoir : *ou bien 115,70 parties de sucre hydraté.*

Je ne ferai aucune réflexion sur ces omissions ; j'aime mieux laisser au lecteur à juger dans quelle intention elles ont été faites.

Je terminerai cette lettre en déclarant que c'est la dernière fois que je réponds aux observations de M. Payen , dont on peut apprécier, par ce qui précède, la justesse des critiques.

# OBSERVATIONS METEOROLOGIQUES. *Fevrier 1836.*

JOURS.	9 HEURES DU MATIN.			MIDI.			3 HEURES DU SOIR.			9 HEURES DU SOIR.			THERMOMETRE.		ETAT DU CIEL & pluie.	VENTS à midi.
	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hg à 5°	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hg à 5°	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hg à 5°	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hg à 5°	maxim.	minim.		
1	746,18	7,0	745,74	8,8	744,99	8,5	744,43	5,2	742,67	9,2	5,4	7,2	3,0	S. O.		
2	756,86	3,9	753,64	7,0	727,61	6,2	727,67	3,6	758,95	7,2	3,0	3,8	1,5	S. S. E.		
3	753,82	2,0	754,66	5,4	735,61	3,8	735,61	2,0	744,41	4,6	0,7	4,6	0,7	S. S. O.		
4	748,11	2,5	750,11	3,9	752,90	3,2	749,41	3,9	759,57	2,3	1,5	2,3	1,5	N. N. E.		
5	756,65	2,0	756,33	3,0	757,51	2,8	759,57	1,8	758,80	5,1	1,5	5,1	1,5	N.		
6	759,93	2,6	760,31	4,2	759,14	2,8	768,80	5,2	764,82	8,7	4,5	8,7	4,5	O.		
7	756,50	5,5	755,69	7,8	754,06	8,5	761,25	7,4	761,25	7,9	2,2	7,9	2,2	N. E.		
8	761,80	3,6	761,07	7,2	761,25	7,4	762,25	6,4	762,25	11,3	5,2	11,3	5,2	O. S. O.		
9	766,71	9,0	760,75	11,1	760,94	10,4	762,25	8,2	762,25	10,0	6,6	10,0	6,6	S. S. O.		
10	761,05	7,5	769,44	9,2	757,39	9,8	766,36	9,3	766,36	6,1	3,5	6,1	3,5	O. S. O.		
11	766,91	3,2	762,12	4,9	765,37	6,1	766,91	1,9	762,12	6,1	0,4	6,1	0,4	N. N. O.		
12	766,31	2,0	767,99	5,0	762,07	5,9	769,80	6,2	769,80	4,5	0,9	4,5	0,9	N. E.		
13	766,92	2,6	767,99	3,8	768,16	4,2	771,41	0,6	771,41	6,7	2,5	6,7	2,5	Calme.		
14	771,41	1,8	770,94	4,8	770,57	6,5	770,94	6,5	770,94	8,5	2,1	8,5	2,1	Calme.		
15	773,23	0,2	772,03	4,8	770,94	8,4	770,94	3,4	770,94	10,1	2,4	10,1	2,4	N. O.		
16	768,99	1,4	767,63	6,8	768,12	9,8	768,12	6,5	768,12	8,5	1,4	8,5	1,4	N. O.		
17	753,35	2,6	751,65	3,1	754,92	1,4	754,92	0,8	754,92	2,6	0,8	2,6	0,8	Calme.		
18	758,93	2,8	752,66	1,1	758,92	1,5	758,92	1,2	758,92	2,8	1,4	2,8	1,4	N. N. E.		
19	759,92	0,6	759,98	1,0	758,86	0,5	761,77	1,5	761,77	1,9	0,2	1,9	0,2	N. N. E.		
20	764,96	1,2	765,45	1,0	765,24	0,5	767,04	5,0	767,04	0,4	2,0	0,4	2,0	N. N. E.		
21	766,57	3,5	765,69	0,6	764,23	1,0	763,24	2,3	763,24	1,2	5,5	1,2	5,5	N. N. E.		
22	759,94	3,2	758,61	0,3	756,37	1,6	756,37	1,6	756,37	1,8	7,0	1,8	7,0	S. E.		
23	751,46	2,0	750,45	1,4	749,08	2,0	748,76	1,0	748,76	2,7	4,0	2,7	4,0	S. E.		
24	745,85	0,2	744,14	5,0	742,12	6,0	742,12	2,7	742,12	6,9	3,5	6,9	3,5	S. S. E.		
25	735,30	1,6	734,94	5,4	734,12	4,6	734,12	2,6	734,12	5,4	0,5	5,4	0,5	S. S. O.		
26	750,34	4,2	748,71	7,1	729,14	7,0	734,52	4,2	734,52	7,2	1,8	7,2	1,8	S. E. fort.		
27	758,25	2,2	756,54	5,7	756,42	6,9	755,74	2,0	755,74	7,1	0,2	7,1	0,2	S. O. fort.		
28	757,91	3,1	758,76	5,0	759,71	3,7	742,91	0,4	742,91	5,6	1,7	5,6	1,7	S. O.		
29	746,94	3,5	746,07	4,9	747,24	6,3	748,12	1,8	748,12	6,8	0,1	6,8	0,1	O. S. O.		
1	752,01	4,5	761,72	6,5	751,02	6,5	751,81	5,3	751,81	7,0	3,1	7,0	3,1	Pluie, en cent.		
2	763,59	1,8	763,62	3,5	763,26	4,3	763,81	1,5	763,81	4,9	0,3	4,9	0,3	Cour. 2,8/7		
3	745,59	0,6	744,95	5,4	744,35	3,9	744,67	0,9	744,67	4,5	1,8	4,5	1,8	Tourbesse 2,0/1		
Moyenne du mois + 2,9.																

*Chimie du Sulfure de Carbone ;*

PAR J. P. COUERBE.

*I<sup>er</sup> Mémoire.*

Présenté à l'Académie des Sciences le 11 avril 1836.

**SOMMAIRE.** — Histoire du sulfure de carbone. — Analyse. — Densité de sa vapeur. — Action du sulfure de carbone sur l'alcool de potasse. — Analyse du sel qui en résulte. — Action des acides étendus sur ce sel. — Sulfure de carbone considéré comme acide correspondant à l'acide carbonique. Je l'appelle sulfocarbique. — De l'acide hydroxanthique. — Transformation de cet acide en alcool et acide sulfocarbique. Composition de cet acide que j'appelle sulfocarbovinique. — Considérations sur les phénomènes observés.

§ I.

Le sulfure de carbone, appelé aussi carbure de soufre, alcool de soufre, soufre liquide, liquide de Lampadius, est un corps si singulier et en même temps si remarquable sous le rapport de ses propriétés, que j'ai entrepris quelques recherches qui m'ont conduit à en faire une étude suivie.

Sous le titre de chimie du sulfure de carbone, je publie des expériences qui, en même temps qu'elles feront connaître de nouvelles réactions, feront aussi mieux comprendre ce qui a été fait à diverses époques sur l'alcool de soufre. Ce travail, que je me propose de traiter avec tout le soin qu'il me sera possible, se composera de plusieurs mémoires que je présenterai successivement à l'Académie des Sciences.

L'alcool de soufre a donné lieu à un grand nombre de mémoires dont plusieurs sont déjà anciens ; il était indispensable, dans un travail comme celui que j'ai entrepris, de commencer par revoir ce qui a été fait. Mes premiers mémoires auront donc pour but d'exposer une analyse des travaux sur le sulfure de carbone, d'expliquer une foule de phénomènes inaperçus et de faire évanouir de fausses considérations qui ont conduit à des théories erronées. Dans les mémoires qui suivront, je ferai connaître des expériences toutes nouvelles et qui me sont particulières.

J'ai cru devoir adopter ce plan, car je me suis aperçu en parcourant ce qui a été écrit sur l'alcool de soufre, que le plus grand nombre de ces écrits sont des faits mal interprétés et sans liaison, offrant parfois trop de longueur, parfois beaucoup trop de concision. Il était donc indispensable pour la science qu'un seul homme les reprît afin qu'il leur imprimât ce cachet mathématique qui caractérise les travaux de notre époque. •

Malgré tout le soin que j'apporterai dans la rédaction de cet ouvrage, il se présentera probablement des lacunes encore, car il est difficile aujourd'hui de lire une question par toutes ses faces. Il faudrait qu'un auteur fût bien ingénieux d'esprit pour que, dans un travail de longue haleine, composé d'expériences neuves, il ne laissât rien à trouver, aucune correction à faire. Toutefois malgré les imperfections qui pourront se rencontrer çà et là, j'espère offrir des observations dignes de l'attention de l'Académie et de mériter sa bienveillance.

C'est en distillant un mélange de pyrite et de charbon, que Lampadius a découvert le sulfure de carbone : ce fut



le hasard qui le fit naître; car Lampadius se proposait, en opérant ainsi, de produire une plus grande quantité de soufre et il ne s'attendait guère à obtenir une liqueur plus pesante que l'eau, d'une odeur particulière et d'une grande volatilité. Il paraît même que Lampadius ne put pas la reproduire.

Lampadius considéra le sulfure de carbone comme composé de carbone, d'hydrogène et de soufre. Si telle avait été sa composition, le nom d'alcool de soufre, que lui donna l'auteur de sa découverte, eût pu lui être conservé sans inconvénient, attendu que le soufre aurait là tenu la place de l'oxigène comme dans le mercaptan, nouveau corps que l'on pourrait appeler alcool de soufre. Mais des expériences exactes ont prouvé qu'il n'en est point ainsi, et que ce liquide ne contient point d'hydrogène.

A cette époque on n'était pas bien fixé encore sur la nature de la plupart des corps simples, et celle du charbon n'était pas bien connue; quelques savans voulaient qu'il contînt de l'oxigène, d'autres pensaient qu'il devait contenir de l'hydrogène. Ce fut pour fixer les esprits à cet égard, que Clément et Désormes entreprirent des expériences à ce sujet; et, c'est en démontrant la simplicité du charbon pur, qu'ils reproduisirent le liquide de M. Lampadius. L'expérience est fort simple d'ailleurs, car elle se borne à faire passer du soufre en vapeur sur du charbon tenu incandescent dans un tube de porcelaine porté au rouge de feu dans un fourneau à reverbère; en ajoutant une alonge courbe à l'un des bouts de ce tube et faisant plonger son extrémité courbe dans un vase plein d'eau froide, on condense l'alcool de soufre qui apparaît sous

forme de grosses gouttes opaques et d'apparence huileuse, qui se précipitent au fond du vase à mesure qu'elles se détachent du bec de l'alonge. Depuis, la préparation du sulfure de carbone n'a plus été une difficulté, mais bien une opération ordinaire de laboratoire.

Alors que la production du sulfure de carbone devint facile, les chimistes y portèrent toute leur curiosité et chacun lui attribua une composition différente. Comme je l'ai déjà dit, M. Lampadius le croyait composé de soufre, d'hydrogène et de charbon. MM. Clément et Désormes qui ont aussi découvert l'alcool de soufre, en ont établi la composition égale à un tiers de charbon et à deux tiers de soufre. Berthollet fils, à la suite d'un grand nombre d'expériences analytiques, fut conduit à n'admettre point de charbon dans ce composé ; et, chose surprenante, c'est qu'à la même époque, l'immortel auteur de la découverte du chrome et de la glucyne, partageait la manière de voir du jeune membre de la savante société d'Arcueil.

Enfin, dans un travail inexact mais admirable de talent, d'idées neuves et hardies, M. Cluzel est arrivé à ce résultat faux, que l'alcool de soufre était composé de soufre, de charbon, d'hydrogène et d'azote dans les proportions suivantes :

Carbone.....	28,49
Hydrogène.....	5,86
Azote.....	6,98
Radical du soufre.....	58,67

L'auteur a été conduit par ses expériences, à admettre que le soufre dans cette combinaison y était dans un

état plus pur qu'à l'état libre; comme c'est une erreur, il est inutile de rappeler ici les principes qui y ont conduit M. Cluzel.

Ce résultat est un écart immense; mais lorsqu'on parcourt l'ouvrage de M. Cluzel, on y remarque tant de difficultés d'analyse qu'on n'a pas de peine à croire que le chimiste le plus habile serait arrivé comme lui à des résultats également incorrects. Mais le lecteur qui n'est point exclusif, qui, en même temps qu'il aime à trouver la vérité dans un ouvrage, cherche aussi à comprendre la portée de l'esprit de l'auteur, remarque facilement, à la lecture des écrits de M. Cluzel, un esprit fourvoyé par la complication des méthodes qui l'ont dirigé dans ses recherches, mais capable cependant de beaucoup de réflexion.

Dans ce travail encore moderne, M. Cluzel a fait plusieurs observations très importantes et utiles dans l'analyse; il a remarqué, par exemple, qu'un mélange d'acide sulfureux et sulfhydrique parfaitement sec, ne réagit pas et ne donne aucun signe de décomposition; que ce n'est qu'alors qu'on y porte de l'humidité, qu'il y a réaction.

Il a encore consigné dans ce même mémoire, que le borax et l'oxide de manganèse sont très propres à absorber le gaz sulfureux d'un mélange gazeux.

Jusque-là, et malgré tous ces efforts, la nature du sulfure de carbone était complètement inconnue, car quelles conséquences tirer de travaux si discordans? MM. Vauquelin et Thénard, chargés par l'Académie des sciences de rendre compte des expériences que je viens de citer, établisrent les premiers la véritable composition

du liquide de Lampadius. Dans ce rapport, fait avec cette conscience et cet esprit d'analyse qui caractérisent ces savans chimistes, se trouvent consignées des expériences qui ont démontré combien étaient grandes les erreurs de M. Cluzel, qui considéraient le sulfure de carbone comme corps quaternaire.

C'est en faisant passer du sulfure de carbone en vapeur sur du cuivre chauffé au rouge, que MM. Thénard et Vauquelin en ont fait l'analyse. La quantité de soufre et de charbon qu'ils ont obtenue est dans le rapport suivant :

Carbone.....	14
Soufre .....	86

Ce résultat, en même temps qu'il a fixé les chimistes sur la composition véritable de l'alcool de soufre, a prouvé aussi que le soufre et le charbon ne changent point de nature en entrant dans les combinaisons, comme l'avait émis et mal prouvé, avec tant d'élégance, M. Cluzel.

A peu près à la même époque, deux chimistes célèbres s'occupaient en Angleterre de déterminer la proportion des élémens du sulfure de carbone; c'étaient MM. Berzélius et Mercet. Ils ont beaucoup varié leurs méthodes d'analyse, et leurs résultats enfin confirment pleinement ceux de MM. Vauquelin et Thénard. Le sulfure de carbone qui leur a servi dans leurs recherches avait été préparé d'après le procédé que j'ai décrit plus haut. L'endiomètre qu'ils ont d'abord consulté a bien vite été rejeté, par la difficulté qu'ils éprouvaient à doser la vapeur de l'alcool de soufre. Ils en ont brûlé en-

suite dans le chlore, afin de s'assurer de la présence de l'hydrogène qui, s'il eût existé, n'aurait pas manqué de produire du gaz chlorhydrique. La combustion de l'alcool de soufre dans l'oxygène leur démontra facilement la présence du soufre et du charbon. Enfin, les oxides métalliques que les auteurs étrangers consultèrent en dernier résultat, les fixèrent suffisamment et leur permirent d'établir la composition du liquide de Lampadius, ainsi qu'il suit :

Soufre . . . . .	84,84
Carbone . . . . .	15,17

nombres qui correspondent à une proportion de carbone et à deux proportions de soufre.

Les recherches de M. Berzélius ne se sont pas bornées à confirmer l'analyse de MM. Thénard et Vauquelin, elles ont aussi fait connaître des réactions dont nous aurons occasion de parler dans un autre mémoire.

Depuis ces divers travaux, M. Zeize a fait des observations très intéressantes sur la liqueur de Lampadius; il a remarqué qu'en entrant dans certaines combinaisons elle peut donner naissance à des sels particuliers dont il n'a point donné l'analyse, mais qu'il croit composés de sulfure de carbone ou d'un sulfure de carbone hydrogéné et de base; de ces sels, il en a extrait de nouvelles combinaisons sulfocarbiques qui méritent à tous égards l'attention vive des chimistes, attendu qu'elles sont éparses et comme isolées; je dirai plus, presque totalement oubliées. Ce sont ces produits surtout que je vais parcourir en partie, et ce sont les résultats de mes remarques que je vais consigner dans cet opuscule, que je

considère comme les prolégomènes de la chimie du sulfure de carbone.

## § II.

### *Du sulfure de carbone.*

Le sulfure de carbone que j'ai employé dans mes expériences, présentait tous les caractères de pureté possible ; la quantité que j'en possédais était considérable et avait été obtenue d'après la méthode simple et facile de MM. Clément et Désormes, puis rectifiée par distillation sur du chlorure de calcium. Il entrainait en ébullition à 45° ; sa limpidité était parfaite ; sa densité de 1,265 ; celle de sa vapeur de 2,668. Elle a été déduite de l'expérience suivante qui a été faite d'après l'ingénieuse méthode de M. Dumas.

Différence de poids du ballon plein de vapeur sur le ballon plein d'air.....	0,300
Température de la vapeur.....	59°
Température de l'air.....	12°
Pression atmosphérique.....	75°,25
Air resté dans le ballon.....	0,0
Espace occupé par la vapeur.....	190 c. cub.

Enfin, pour m'assurer de la parfaite pureté du produit, je l'ai soumis à l'analyse en employant pour cela l'appareil destiné à l'analyse ultime des matières organiques.

Depuis long-temps je me suis aperçu que le soufre des matières sulfurées que l'on soumet à ces sortes d'épreuves reste combiné au cuivre de l'oxide, et que l'on

peut ainsi le doser par défaut lorsque les matières ne contiennent pas d'oxygène qui se dose aujourd'hui de la même manière ; M. Liebig, qui a fait la même observation, s'est servi avantageusement de ce moyen pour établir la composition du mercaptan libre. Toutefois il ne faudrait pas, dans tous les cas, avoir trop de confiance en ce procédé. Voici donc, en suivant cette marche, les données de deux expériences :

I. Sulfure de carbone. :	3,227
Eau obtenue.....	0,010
Acide carbonique...	1,905
II. Sulfure de carbone..	2,320
Eau.....	0,005
Acide carbonique...	1,350

La quantité d'eau ici est accidentelle et ne peut provenir que de l'air que j'ai fait passer sans être sec dans l'appareil après l'expérience, car j'avais eu le soin de le dessécher convenablement. En négligeant donc cette trace d'humidité, j'obtiens pour moyenne de ces analyses :

Carbone.....	16,205
Soufre.....	83,795

Tous ces essais prouvent bien, ce me semble, que le liquide de Lampadius ne contient en effet que du soufre et du carbone dans les proportions indiquées par MM. Vauquelin, Thénard, Berzélius et Marcet, et que j'ai expérimenté sur du sulfure pur.

Si je relate ici ces diverses analyses qui n'apprennent rien de nouveau du reste, et qui paraîtront peut-être

superflues, c'est que les difficultés que j'ai éprouvées dans le dosage des élémens du sel que l'on obtient en traitant l'alcool de potasse par l'alcool de soufre, m'avait fait élever des doutes sur la composition de ce dernier corps, et ce n'est qu'alors seulement que je me suis livré aux expériences que je viens d'exposer. Les auteurs de ces recherches ayant ici présent le titre de cet ouvrage, me pardonneront, j'espère, d'avoir revu leurs travaux et d'avoir douté un instant de leur justesse.

### § III.

#### *Action du sulfure de carbone sur l'alcool de potasse.*

M. Zeize est le premier qui ait fait connaître l'action intéressante que présente le sulfure de carbone sur l'alcool de potasse; il a remarqué que ce liquide, qui est insoluble dans une dissolution aqueuse de potasse, se dissout au contraire dans une dissolution alcoolique de cet alcali et qu'il se produit toujours dans ce cas un sel particulier qu'il a nommé hydroxantate de potasse.

Pour le préparer avec facilité, M. Zeize recommande de dissoudre 1 partie de potasse dans 12 parties d'alcool et de saturer ensuite la solution par du sulfure de carbone. C'est le procédé que j'ai suivi avec quelques modifications importantes et économiques.

D'abord j'ai remarqué qu'il est impossible de saturer complètement l'alcali par l'alcool de soufre, quel que soit l'excès de ce dernier; qu'après une certaine dose, l'alcool de potasse refuse de le dissoudre, qu'ensuite la



quantité dissoute est partie en combinaison nécessaire pour produire le sel, et partie à l'état libre. Il est facile de prouver cette observation ; que l'on soumette le mélange à distiller au bain-marie d'une température de 50 à 60° centigrades, l'on remarquera bientôt des stries de sulfure de carbone se condenser dans le vase placé pour cet usage ; après quelques minutes de distillation, les vapeurs de sulfure de carbone s'arrêtent et font place aux vapeurs d'alcool. Il est inutile alors de pousser plus loin la distillation. C'est pour n'avoir pas remarqué ce fait assez tôt que j'ai perdu une quantité énorme de sulfure de carbone, en voulant augmenter la quantité de sel par la quantité de sulfure.

En reprenant le mélange privé de l'excès d'alcool de soufre, et l'évaporant à une douce chaleur, on obtient l'hydroxantate de potasse ; mais toujours mélangé de sulfure de potassium et d'hyposulfite de potasse. On remarque aussi qu'il se dépose beaucoup de carbone chaque fois que l'on obtient ce sel par évaporation. Il est donc indispensable de lui faire subir une purification.

On sépare le carbone en grattant le sel avec un couteau d'ivoire, car le charbon se trouve occuper la base de la masse cristalline, et l'enveloppe comme une sorte de pellicule noire toujours facile à retirer par le moyen que j'indique. Quant aux autres substances, elles s'extraient par le lavage du sel à l'éther. Pour cela, on le broie avec ce liquide et on le jette sur un filtre ; l'éther dissout de préférence le sulfure de potassium et passe au travers du papier en entraînant avec lui beaucoup d'hydroxantate, mais le soluté de sulfure occupe la partie inférieure. Il se distingue par une couleur rougeâtre,

que l'on peut séparer au moyen d'une pipette. L'hypo-sulfite est entraîné aussi en grande partie, de sorte que le sel contient à peine des traces de ces substances. On lave l'hydroxantate sur le filtre jusqu'à ce qu'il soit à peu près blanc.

Dans ces diverses manipulations on ne perd pas les liqueurs qui, comme il est facile de le prévoir, contiennent beaucoup de produit ; on les abandonne à l'évaporation spontanée ou sur un feu de sable très doux pour en retirer tout le sel, moins pur que le précédent, il est vrai, mais assez cependant pour la préparation de l'acide hydroxantique et des produits que l'on retire de la distillation de l'hydroxantate de potasse comme nous le verrons plus loin.

L'hydroxantate de potasse cristallise quelquefois spontanément, dans l'hiver surtout on observe ce phénomène ; on voit après quelques minutes le mélange se prendre en une masse jaunâtre-composée d'une multitude de cristaux aiguillés et soyeux qui, exprimés et séchés, ont la douceur du talc. Lorsque le sel est préparé de cette manière, il offre la plus grande pureté. M. Zeize recommande pour faciliter cette cristallisation, d'ajouter de l'éther au mélange ; j'ai souvent employé ce moyen, et je dois dire qu'il m'a réussi quelquefois avec plein succès ; d'autres fois au contraire il paraissait dissoudre davantage les cristaux, ou plutôt les empêchait de se former. Cette cristallisation soudaine est donc assez capricieuse, ou bien elle tient à des causes délicates que le hasard m'a fait rencontrer sans doute quelquefois. Ce dont on peut répondre c'est que le froid facilite réellement la cristallisation de ce sel ; mais surtout la concen-

tration de l'alcool que l'on a employé à dissoudre la potasse. Ainsi en dissolvant 1 partie de potasse dans 8 à 10 parties d'alcool à 40°, on est sûr, même en été, d'obtenir le sel dont il s'agit. L'éther dans ce cas est entièrement inutile. Par expression dans un linge on obtient le sel pur.

On peut encore préparer l'hydroxantate de potasse, en traitant la dissolution aqueuse de potasse par une dissolution alcoolique de sulfure de carbone : le sel que l'on obtient ainsi jouit de toutes les propriétés physiques et chimiques de celui obtenu par le procédé précédent.

Enfin, la théorie, déduite des expériences qui vont suivre, amène encore un autre procédé pour obtenir le sel de Zeize. Ce moyen consiste à dissoudre du sulfure de carbone dans de l'éther sulfurique et à en saturer une solution aqueuse de potasse. Le mélange se colore en jaune comme dans les cas précédens et il se produit immédiatement de l'hydroxantate qui cristallise par évaporation du liquide avec tous les caractères de celui obtenu par le procédé du chimiste allemand.

Quelle est la nature de ce sel et sa constitution, quelles sont les causes de sa formation et les phénomènes qui la produisent? voilà les questions qui se présentent à l'esprit et que nous allons discuter maintenant.

M. Zeize pense que le sulfure de carbone enlève de l'hydrogène à l'alcool et qu'il devient un hydracide; que le sulfure de carbone est là dans un état particulier et jouant le rôle de radical; radical qu'il appelle xantogène, de ξανθος, jaune, parce qu'en effet les combinaisons hydroxantiques sont en général jaunâtres. Les hydroxantates métalliques proprement dits, d'après ce chimiste,

sont des xantures. Ces derniers corps s'obtiennent par double décomposition et leur formation produit en même temps de l'eau.

M. Zeize, du reste, a isolé cet acide qui s'offre sous la forme d'une huile pesante. Nous l'examinerons plus loin dans ce même mémoire. Ces idées, ces explications, sont sans doute très ingénieuses, mais elles laissent tout le vague que laissent presque toujours les théories qui ne sont pas déduites de faits positifs. L'imagination s'égaré bien vite abandonnée à elle-même, et, dans son délire, il n'est pas de beaux systèmes, de séduisantes spéculations qu'elle ne puisse produire. Il est donc important, avant de décider cette question délicate, avant de chercher aucune explication et de combattre des idées par des idées, de nous entourer d'un assez grand nombre de faits et d'avoir recours à l'analyse, seule voie raisonnable pour arriver à la vérité. Occupons-nous donc de suite de la composition de l'hydroxantate de potasse et de l'acide hydroxantique.

L'hydroxantate de potasse, quelle que soit la méthode qui l'ait produit, est blanc, parfois légèrement jaunâtre, très soluble dans l'eau, dans l'alcool et beaucoup moins dans l'éther. Il a toujours une réaction sensiblement alcaline; la plus petite quantité de sulfure de potassium qu'il contienne le colore en jaune et le rend déliquescent. Il est d'une amertume insupportable et assez analogue à celle de l'aloës; il tache la peau en jaune et sa solution aqueuse est toujours citrine quelle que soit la blancheur du sel.

J'ai indiqué plusieurs procédés pour préparer l'hydroxantate de potasse, et j'ai dit que celui qui le don-

naît le plus pur était celui qui le donnait cristallisé sans évaporation. M. Zeize a remarqué très judicieusement que le sel, dans tous les cas, est identique; les expériences que je vais maintenant exposer pour parvenir à la connaissance de sa nature, seront d'accord avec ces prévisions, car elles portent sur des sels provenant de plusieurs opérations, et les résultats de chaque expérience diffèrent peu.

*Analyse de l'hydroxantate de potasse.*

J'ai d'abord cherché à déterminer le poids de la base; pour cela, le sel a été décomposé par l'acide sulfurique étendu de trois ou quatre fois son poids d'eau environ; je mettais assez d'acide décomposant pour produire avec la potasse du sel un sulfate acide. Je chauffais le mélange pour chasser toutes les matières organiques, et la masse blanche à demi fondue a été traitée, après avoir été dissoute dans l'eau distillée, par le chlorure de baryum. Le sulfate de potasse était toujours anhydre. Connaissant le poids du sel soumis à l'expérience, celui du sulfate acide de potasse, celui du sulfate de baryte, il m'a été facile d'arriver à la connaissance du poids de la potasse. C'est d'après ces principes que je suis arrivé aux résultats que je vais maintenant exposer.

ce résultat, égal à 1383,707. Nous verrons plus bas que ce chiffre sera confirmé par l'expérience directe,

*Recherche du carbone et de l'hydrogène.*

Pour déterminer le carbone et l'hydrogène j'ai traité le sel par l'oxide de cuivre, comme pour une analyse purement organique; l'eau a été reçue sur du chlorure de calcium, et l'acide carbonique dans l'appareil condenseur de M. Liebig.

1°	Sel.....	1,500
	Acide carbonique...	1,204
	Eau .....	0,414
2°	Sel.....	1,250
	Acide carbonique..	0,988
	Eau .....	0,350
3°	Sel.....	1,500.
	Acide carbonique..	1,210
	Eau .....	0,312
4°	Sel.....	1,170
	Acide carbonique..	0,960
	Eau .....	0,312

Résultats qui donnent pour 100 d'hydroxantate de potasse :

	Carbone.	Hydrogène.
1° =	22,194	+ 3,063
2° =	21,843	+ 3,080
3° =	22,286	+ 3,108
4° =	22,687	+ 2,964

Et pour moyenne

Carbone.....	22,250
Hydrogène.....	3,043

Il reste encore à déterminer le poids du soufre, chose peu facile dans cette circonstance, car la quantité en est grande et l'oxygène que l'on dose par soustraction petite; et, comme j'étais loin de m'attendre au résultat curieux où nous allons arriver bientôt, l'on conçoit toute l'inquiétude qu'a pu me donner l'analyse de ce sel. Sous l'influence des acides même à froid, le sel donne naissance à des produits très volatils sulfurés qui échappent à l'action des oxidans. D'abord je projetais par fragments le sel dans l'acide nitrique bouillant; mais j'ai été bientôt obligé d'abandonner ce moyen par la perte de soufre que j'éprouvais et qui me conduisait bien loin de la vérité. Je me suis aperçu de cela par le peu d'accord qu'il y avait dans mes analyses. J'ai ensuite dissous le sel dans très peu d'eau; je plaçais la solution dans un tube effilé que je faisais plonger au fond de l'acide nitrique bouillant, et à l'aide du doigt que je tenais appliqué sur l'autre extrémité du tube, je laissais arriver goutte à goutte la solution saline au sein de l'acide nitrique chaud, qui était placé dans un tube de six pouces de long sur 1 pouce de diamètre intérieur à peu près. Cette longueur du tube est indispensable, car au moment du contact du sel avec l'acide il se produit une effervescence si vive que dans un vase plus court la matière serait projetée par gouttes au dehors de l'appareil. Ce moyen m'a beaucoup mieux réussi que le précédent, car j'ai obtenu plus de soufre; mais j'ai remarqué encore

que du soufre s'échappait à l'état d'acide sulfureux. J'ai donc, sans changer la disposition de l'appareil, remplacé l'acide nitrique par l'eau régale, j'ai obtenu alors le résultat que je devais espérer. Il est toujours facile de s'assurer qu'une analyse est bonne, à la constance des chiffres qui se représentent toujours; car on peut, en opérant bien, arriver trois, quatre et un plus grand nombre de fois au même chiffre qui est l'expression de la vérité; mais je crois qu'il est impossible, même avec intention, d'arriver deux fois à la même erreur. Voici les données de quatre expériences, car nous opérons toujours sur quatre sels de même nature, mais obtenus par des procédés différents.

1 <sup>o</sup>	Sel.....	0,500
	Sulfate de baryte....	1,5000
	Soufre.....	0,2069
2 <sup>o</sup>	Sel.....	0,4000
	Sulfate de baryte....	1,2080
	Soufre.....	0,1666
3 <sup>o</sup>	Sel.....	0,6000
	Sulfate de baryte....	1,7400
	Soufre.....	0,2400
4 <sup>o</sup>	Sel.....	0,3750
	Sulfate de baryte....	1,0650
	Soufre.....	0,1469

L'on doit remarquer que, dans toutes ces expériences, j'ai employé peu de sel à analyser : il le faut, si l'on veut parvenir à brûler, sans perte, tout le soufre du sel. En



*Première analyse.*

	Sel employé.....	2,000	
Produits obtenus	{	Sulfate de potasse..	1,500
		Sulfate de baryte...	2,618
		Acide sulfurique...	0,900
		Potasse.....	0,600

*Deuxième analyse.*

Sel.....	2,500
Sulfate acide de potasse ...	2,120
Sulfate de baryte.....	3,875
Acide sulfurique.....	1,332
Potasse.....	0,788

*Troisième analyse.*

Sel.....	1,000
Sulfate de potasse.....	0,790
Sulfate de baryte.....	1,476
Acide sulfurique.....	0,507
Potasse.....	0,283

*Quatrième analyse.*

Sel.....	3,000
Sulfate acide de potasse....	2,240
Sulfate de baryte.....	4,004
Acide sulfurique.....	1,375
Potasse.....	0,865

Ces analyses donnent 30,00, 31,52, 28,30, 28,81 de potasse pour 100 de sel, d'où l'on tire pour moyenne 29,89. Le poids de l'atome de l'acide est donc, d'après

ramenant ces résultats à 100, on obtient 41,39, 41,66, 40,01, 39,18 de soufre, et pour moyenne 40,56.

En coordonnant maintenant toutes les moyennes, et dosant l'oxygène par soustraction, j'établis ainsi qu'il suit la composition du sel de Zeize.

Carbone.....	22,252
Hydrogène.....	3,053
Potasse.....	29,890
Soufre.....	40,245
Oxygène.....	4,803

Cette composition amène la formule  $C^6 H^{10} O S^4 K O$  qui devient, transformée en centièmes, égale à :

Carbone.....	22,75
Hydrogène.....	3,09
Potasse.....	29,24
Soufre.....	39,92
Oxygène.....	5,00

La composition de l'hydroxantate de potasse est extrêmement curieuse, par la classe dans laquelle doit se porter ce sel. En effet, on voit de suite qu'elle peut être figurée par 1 atome d'éther, 2 atomes de sulfure de carbone et 1 atome de potasse =  $C^4 H^{10} O, C^2 S^4, K O$ . Je ferai voir plus loin, après avoir fait l'étude de l'acide hydroxantique, que ce sel est analogue en tout point aux éthionates, iséthionates, phosphovinates, etc., et qu'il doit se placer dans la grande classe des éthers.

Mais dès à présent, je crois qu'il est indispensable de faire remarquer que les noms d'acide hydroxantique, de

xantogène et d'hydroxantate, donnent une très fausse idée de ces divers composés. Nous verrons, à mesure que nous avancerons dans l'étude de ces corps, que nous en serons de plus en plus convaincus.

M. Zeize a établi, comme j'ai eu l'occasion de le dire déjà, que le sulfure de carbone entrant dans ces combinaisons comme radical, que son acide est un hydrure de ce radical, etc. D'après mes recherches, ces idées, qui du reste ne sont appuyées d'aucune expérience directe, ne peuvent plus être soutenues; et, comme désormais je n'emploierai plus les dénominations proposées par le chimiste allemand, il est important que je m'explique dès à présent.

De même que l'oxygène, le soufre peut former des acides en se combinant avec certains corps simples comme corps électro-négatifs; c'est un fait démontré et bien connu maintenant. Le carbone, en se combinant à 1 ou 2 deux atomes d'oxygène, constitue un oxide et un acide tous deux gazeux. Nous ne connaissons pas de composition carbosulfurée correspondante à l'oxide de carbone; je ne doute pas cependant qu'elle ne puisse exister, et peut-être que, dans le courant de mes longues recherches, elle se présentera à moi. Mais l'alcool de soufre correspond exactement à l'acide carbonique et doit lui être isomorphe. Pourquoi ne lui attribuerait-on pas alors des propriétés électro-négatives, faibles il est vrai, mais capables de s'exalter en présence de certaines bases. Pour moi, je conviens que cette supposition me semble en harmonie avec les faits connus. Déjà le célèbre Berzelius lui a fait jouer ce rôle à l'égard des sulfures métalliques, il dénomme ces composés sulfocarbonates de

sulfures, composés qui, pour le dire en passant, auraient besoin d'un nouvel examen ; si je ne suis pas devancé, je me propose de les étudier, car ils se trouvent enveloppés dans la chimie du sulfure de carbone. Ainsi donc et en adoptant ces idées, dans la suite de mes recherches, je dénommerai le sulfure de carbone *acide sulfocarbi-que* ; le sel de Zeize, *sulfocarbonate d'éther* et de *potasse*. Mais ne puis-je pas admettre encore, et ici l'analogie est frappante, que l'éther et l'acide sulfocarbi-que constituent un acide particulier que je considérerai comme organique, que l'on pourrait nommer *acide sulfocar-béthérique*, et qui, à l'état de combinaison, aurait le même groupement que les acides éthionique, iséthio-nique, etc. Comme ces acides, il contient 1 atome d'é-ther pour deux atomes d'acide. Nous verrons plus loin, en parlant de l'acide hydroxantique (acide sulfocarbovi-nique ou du bisulfocarbonate d'éther hydraté), que cette dernière supposition est très probable.

#### § IV.

##### *Des xantures métalliques.*

Il devenait curieux, après ces divers résultats si inat-tendus, d'examiner les composés que M. Zeize a décrits sous le nom de xantures ; car maintenant qu'il est prouvé que nous n'avons pas affaire à des hydrosels, mais bien à des sels nouveaux que j'appellerai *sulfoxi-sals*, il fallait s'assurer si l'acide *sulfocarbéthérique*

perd un atome d'eau ou s'il entre en combinaison sans altération et forme des sels insolubles selon la base qui les constitue; comme se conduisent, du reste, la plupart des acides. Les expériences qui vont suivre vont tout expliquer.

Je n'ai point exposé l'examen de tous les xantures, j'ai peut-être eu tort; mais j'ai cru ce travail entièrement inutile pour établir la théorie de ces corps: mon intention du reste, en publiant la chimie du sulfure de carbone, n'est pas de faire un ouvrage de détails, répétitions toujours lourdes et fastidieuses; mon but ici est de faire comprendre les réactions si inconnues du sulfure de carbone, et alors un xanture connu, tous les autres le seront évidemment. Néanmoins je n'omettrai pas d'inscrire ceux qui m'auront présenté des choses neuves. Celui de cuivre est dans ce cas.

Le xanture de plomb est le seul que j'aie soumis à l'analyse, celui de cuivre m'ayant présenté des anomalies curieuses et importantes que je ne dois pas offrir ici dans toute leur étendue; elles seront mieux à leur place dans le prochain mémoire, dans lequel je donnerai d'une manière plus complète l'étude des xantures.

Toutefois, je dois annoncer dès à présent, qu'en traitant le xanture de cuivre par l'éther, on enlève une matière d'apparence huileuse, d'une couleur verdâtre, cristallisant en beaux prismes transparens et durs, uniquement composés de carbone et d'hydrogène dans les proportions qui constituent le gaz oléfiant. Ils sont fusibles à la chaleur de la main, caractère suffisant pour les faire distinguer de l'hydrogène-carboné de M. Sérullas, qui exige 110° centigrades pour entrer en fusion. Son

étude et ses combinaisons seront exposées dans le deuxième mémoire.

Le xanture de plomb a été préparé en versant dans une solution de sulfocarbéthérate de potasse une solution d'acétate neutre de plomb. Le précipité obtenu a été lavé plusieurs fois à l'eau chaude et ensuite à l'alcool. Il était en poudre, d'une couleur très légèrement jaunâtre, inaltérable par les acides étendus, insoluble dans l'alcool et l'éther, très facilement décomposable par le feu et difficile à dessécher.

Pour l'analyse, il est important de le sécher en plaçant la capsule qui le contient sur du sable chauffé jusqu'à 100° centigrades, de porter le tout sous le récipient de la machine pneumatique au dessus d'un vase contenant de l'acide sulfurique concentré, de renouveler de temps en temps le sable et de faire plusieurs fois le vide.

Parfaitement privé de son humidité, le xanture de plomb n'a plus ce toucher onctueux, se détache du vase avec la même facilité que le fait l'amidon bien sec. Il est indispensable d'atteindre ce point de dessiccation, car sans cela on arrive à un résultat tellement équivoque qu'on est fort embarrassé pour assigner sa véritable composition. Les considérations auxquelles nous nous abandonnerons plus loin feront comprendre en effet qu'il doit en être ainsi.

Si, dans d'autres circonstances, 1 atome d'eau ne peut nullement attaquer ni changer une théorie, ici il est de la plus haute importance de savoir à quoi s'en tenir, car l'on voit que mes expériences me conduisent à une question qui, malgré les savans et nombreux débats

qu'elle a soulevés, n'est pas encore nettement épuisée ni placée parmi celles qui ne permettent qu'une seule interprétation. La classe des éthers est si grande, si riche en espèces la plupart mal connues, que ce n'est qu'en multipliant les expériences et le nombre des espèces que l'on parviendra peut-être à la rendre claire et positive.

Pour parvenir à la connaissance de la composition du xanture de plomb, il était inutile de me traîner encore sur la recherche du poids du soufre et de la base; l'analyse du sel de potasse ayant été bien établie, elle devait par conséquent me servir dans cette occasion et m'éviter des peines inutiles; la décomposition mutuelle s'étant faite sans phénomènes visibles, les liqueurs étant restées limpides et incolores, je ne pouvais pas admettre qu'il y eût eu réaction sur le charbon et le soufre; je ne pouvais donc que penser ou que l'eau de l'éther s'était séparée, ou enfin que rien ne s'était passé; mais de simples analyses tendant à doser l'eau et le carbone, devenaient suffisantes. Les voici :

1°	Xanture de plomb....	1,510
	Acide carbonique . . . .	0,975
	Eau . . . . .	0,276
2°	Xanture de plomb . . . .	2,000
	Acide carbonique . . . .	1,250
	Eau . . . . .	0,380
3°	Xanture de plomb....	3,000
	Acide carbonique . . . .	1,890
	Eau . . . . .	0,542

## Composition pour 100 en élémens simples.

Carbone....	17,83	Hydrogène..	2,07
Carbone....	17,32	Hydrogène..	2,10
Carbone....	17,42	Hydrogène..	1,99

Ces différens résultats conduisent à la moyenne suivante :

Carbone.....	17,523
Hydrogène.....	2,056

et à la formule  $C^4 H^8, C^2 S^4, Pb O$  qui, calculée en centièmes, devient égale à

Carbone.....	16,940
Hydrogène.....	1,843
Soufre.....	29,720
Oxide de plomb.....	51,497

Il suffit de ces analyses pour être persuadé que l'acide sulfocarbéthérique a perdu 1 atome d'eau en se combinant avec l'oxide de plomb, et que les xantures de cette espèce sont composés d'hydrogène carboné, de sulfure de carbone et d'oxide métallique.

D'après ces différentes expériences, il est probable que les sulfovinates, phosphovicates, etc., à base d'oxide de plomb, sont composés comme les sulfocarbéthériques de cette même base, c'est-à-dire d'acide sulfovinique ayant perdu 2 atomes d'eau =  $C^4 H^8 S^2 O^6$ . Nous reviendrons plus loin sur cette question, après que nous aurons étudié l'acide hydroxantique (sulfocarbovinique).



## § V.

*Action des acides aqueux sur le sel de Zeize.*

Tous les acides peuvent décomposer le sel que je nomme sulfocarbéthérate de potasse; mais nous n'étudierons ici que l'action des acides étendus, me réservant de parler dans le prochain mémoire de l'action des acides concentrés, des acides anhydres et de la chaleur sur les sulfocarbéthérites.

Lorsqu'on dissout le sel dans l'eau et que l'on y ajoute un acide, on en précipite un liquide huileux, de couleur ambrée, d'une odeur piquante très désagréable mélangée d'acide sulfureux. On remarque aussi qu'il se précipite un peu de soufre. L'apparition du soufre et de l'acide sulfureux est due à la présence des traces d'hypo-sulfite que le sel contient toujours.

Ce liquide huileux que M. Zeize a nommé acide hydroxantique, et que j'appelle acide sulfocarbovinique, est insoluble dans l'eau; on peut donc le laver au moment de sa préparation, le soutirer avec une pipette, et le porter dans un vase convenable, où il ne tarde pas à subir des transformations curieuses. En effet, quelle que soit la température, on remarque, après 8 ou 10 minutes, que l'acide huileux s'échauffe, se dilate, entre en ébullition, laisse échapper des vapeurs de sulfure de carbone, se trouble et se sépare enfin en deux couches transparentes à peu près d'égal volume. Quelquefois le mélange reste intime, quoique transformé avec vive ébullition. La température paraît en être la cause ainsi que le trop long contact de l'acide avec l'eau, car alors l'alcool n'est plus assez fort pour dissoudre le sulfure de

carbone : l'analyse plus bas exposée, donne l'exemple d'un acide huileux hydraté. Cette décomposition spontanée m'a bien étonné la première fois ; je voyais se détruire un produit que je tenais à conserver. Je ne savais pas alors que je l'avais encore, mais sous une autre forme.

La couche inférieure est uniquement composée de sulfure de carbone pur, la couche supérieure est une dissolution de ce corps dans de l'alcool aqueux ; où, lorsque les deux couches ne se manifestent pas, le tout n'est qu'une solution de sulfure de carbone dans de l'alcool.

Il m'a été facile de m'assurer, par l'expérience suivante, que la couche la plus lourde était de l'acide sulfocarbique pur et la couche la plus légère une solution de cet acide dans l'alcool aqueux.

Couche inférieure....	3,062
Acide carbonique ....	1,900
Eau .....	0,004

Ces nombres donnent pour formule  $CS^2$  qui est celle du sulfure de carbone.

Couche supérieure ...	2,000
Acide carbonique ....	2,880
Eau .....	1,735

Le soufre a été dosé en brûlant le liquide dans l'eau régale, après l'avoir préalablement combiné à la potasse de manière à le fixer. Je m'y suis pris du reste comme pour l'analyse du sel de Zeize.

Liquide supérieur.....	0,900
Sulfate de baryte.....	1,010
Acide sulfurique.....	0,357
Soufre .....	0,143

Nombres enfin qui, ramenés à 100, deviennent

Carbone.....	39,816
Hydrogène.....	9,623
Soufre.....	15,900
Oxigène.....	34,661

Ce résultat conduit à la formule  $C^6 \frac{1}{2} H^{20} O^4 S$  qui, multipliée par deux, devient égale à  $C^{12} H^{40} O^8 S^2 = C^{12} H^{36} O^6 + C S^2 + H^4 O^2$  ou à

1 at. sulfure de carbone,  
3 at. d'alcool,  
2 at. d'eau.

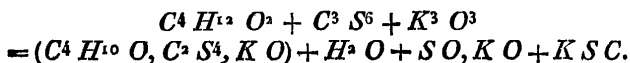
Rien de plus facile maintenant que d'expliquer la formation du sel de Zeize, puisqu'en effet ce sel est composé d'éther, de sulfure de carbone et de potasse dans ces rapports  $C^4 H^{10} O + C^2 S^4 + K O$ , et qu'il se forme en même temps du sulfure de potassium et de l'hyposulfite de potasse. Si la réaction se faisait de manière à produire 1 atome de chaque composé, il faudrait faire réagir ensemble

3 at. de potasse,  
3 at. sulfure de carbone,  
1 at. d'alcool,

et on obtiendrait

1 at. de sel de Zeize,  
1 at. sulfure de potassium,  
1 at. hyposulfite de potasse,  
1 at. d'eau,  
1 at. de charbon.

Le charbon se précipite en partie , l'autre partie peut rester en dissolution dans le sulfure de potassium , comme j'aurai occasion de le prouver dans une autre circonstance. L'équation suivante exprime nettement toutes ces phases :



Le sulfure de potassium et l'hyposulfite de potasse restent dans le sel non purifié, 1 atome d'eau se dégage, et du charbon se dépose à l'état libre.

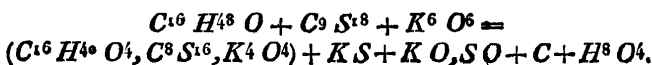
Mais la quantité de sulfure de potassium que je n'ai point précisée, est toutefois trop petite pour supposer que, pour 1 atome de sel, il se forme 1 atome des autres corps. Le phénomène n'est point changé en faisant réagir, par exemple,

4 at. d'alcool,  
9 at. de sulfure de carbone,  
6 at. de potasse.

Dans ce cas, on obtient

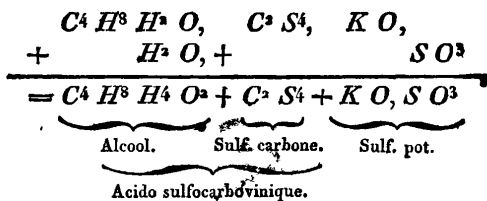
4 at. de sel,  
1 at. sulfure de potassium,  
1 at. d'hyposulfite,  
4 at. d'eau,  
1 at. de charbon.

Ces rapports me semblent, à peu de chose près, être ceux que j'ai observés; la formule expliquant le phénomène sera donc celle-ci :



L'explication de la formation de l'acide sulfocarbo-

vinique est tout aussi facile. En effet, le sel traité par les acides aqueux absorbe 1 atome d'eau, se combine réellement avec elle, et se décompose ensuite en un liquide huileux, en cédant sa base à l'acide décomposant. Expliquons cette réaction par des formules, et admettons que l'acide décomposant soit le sulfurique.



L'acide sulfocarbéthérique, d'après ces résultats, ne pourrait exister sans eau à l'état de liberté, comme les acides éthionique, iséthionique; il serait toujours correspondant à l'acide sulfovinique, avec la différence que ce dernier peut entrer en combinaison sans perdre de l'eau, tandis que l'acide sulfocarbvinique se déshydrate toujours. Toutefois l'analyse du sulfovinat de potasse, faite par MM. Hennell et Marchand, prouve assez que ce sel est un sulféthérate de potasse, et conduit à admettre que l'alcool n'entre jamais dans ces sortes de combinaisons; que l'acide sulfurique et sulfocarbvinique suivent le même genre de transformation.

Ces éthers sont vraiment bien remarquables en ce qu'ils peuvent faire envisager la question de ces composés de deux manières différentes. En effet, si l'on consulte les expériences de M. Magnus, celles de M. Hennell, et l'analyse que je viens de donner du sel de Zeize, on remarque que la déshydratation de l'alcool s'arrête toujours à l'éther, et qu'elle ne va jamais jusqu'à l'hydrogène

carboné sans produire une désorganisation complète de l'alcool, comme lorsqu'on traite, par exemple, ce liquide par l'acide sulfurique pour produire le gaz oléfiant; que l'alcool n'est point un hydrogène carboné bi-hydraté, mais bien un hydrate d'éther; que sa formule indiquant alors l'ordre de groupement de ses atomes  $= C^4 H^{10} O + H^2 O$ . J'avoue que, jusqu'aujourd'hui, j'ai adopté cette manière de voir, et que j'ai tenté même d'appuyer cette théorie par des expériences que je n'ai point publiées, parce qu'elles n'ont parlé en faveur ni de la théorie de l'hydrogène carboné ni de celle de l'oxide d'éthyle.

Mais l'analyse que je viens de donner du xanture de plomb prouve aujourd'hui que des théories proposées par M. Dumas; celle à laquelle il s'est définitivement arrêté offre les plus grands caractères de vérité, et qu'elle évite une foule de suppositions toujours combattues par l'expérience et les faits établis. Si j'ai cru pendant long-temps que celle adoptée par MM. Berzélius et Liebig pouvait lui être substituée, pouvait mieux généraliser l'importante question des éthers; maintenant je suis suffisamment convaincu du contraire,

Puisqu'il est vrai que les acides de l'alcool peuvent se déshydrater, il est indispensable, je crois, d'établir la composition de ces acides à l'état anhydre, et de leur consacrer un nom particulier indiquant toujours l'acide radical. M. Dumas ayant adopté la désinence *ène* pour les hydrogènes carbonés, le gaz oléfiant, base de l'éther, devient éthérène ou *éthène*. Partant de là, j'appellerai éthérique son acide, comme je l'ai déjà fait, et j'aurai alors les noms et les groupemens suivans :

Acide sulfocarbéthérique,  
 $= C^4 H^8, C^2 S^4.$

Acide sulfhydréthérique,  
 $C^4 H^8 S^2 H^4.$

Cette seconde combinaison est le mercaptan qui doit prendre place parmi les acides de l'éther, et nous donne le premier exemple d'un acide anhydre libre à base d'éthère. On remarque aussi qu'il est isomorphe avec l'acide sulfocarbéthérique, tel qu'il se trouve dans les xantures (sulfocarbéthérates métalliques).

Acide sulfocarbéthérique monohydraté, tel qu'il se trouve en combinaison avec la potasse,  
 $= C^4 H^8, C^2 S^4 + H^2 O.$

Acide sulfocarbéthérique libre ou bi-hydraté (sulfo-carbovinique),  
 $= C^4 H^8, C^2 S^4 + H^4 O^2.$

Acide sulféthérique monohydraté libre, ou acide éthionique,  
 $= C^4 H^8 S^2 O^6 + H^2 O.$

L'acide iséthionique a la même formule.

Acide sulféthérique dans les bases alcalines, ou monohydraté,  
 $= C^4 H^8, S^2 O^6 + H^2 O.$

Acide sulféthérique bi-hydraté libre (sulfovinique),  
 $= C^4 H^8, S^2 O^6 + H^4 O^2.$

Il est probable que tous ces acides mono ou bi-hydratés se réduisent, comme l'acide sulfocarbovinique, à un acide éthérique, lorsqu'on les combine aux oxides des xantures.

Reprenant l'acide sulfocarbovinique, que ces digres-

sions m'ont fait un instant abandonner, je dirai qu'après sa transformation il ne jouit plus, comme on doit le présumer, des propriétés de l'acide non transformé. Ainsi l'eau, qui d'abord n'exerçait aucune action décomposante sur l'acide huileux, versée dans l'acide transformé, en précipite immédiatement la totalité du sulfure de carbone. L'odeur d'oignon et piquante qu'il répandait s'est changée en celle qui caractérise le sulfure de carbone.

Cet acide, soit avant, soit après sa transformation, est toujours jaunâtre, et contient des traces de soufre en dissolution. On parvient à le dépouiller de ce corps par la distillation. Mais, d'après sa facile transformation, l'on conçoit qu'il est de toute impossibilité de le distiller sans qu'il subisse d'altération. Dans tous les cas, on obtient toujours par la distillation sur du chlorure de calcium, et à l'état de pureté parfaite, de l'alcool et du liquide de Lampadius. Quelquefois les deux couches ne se manifestent pas, ce qui dépend de la température, mais la séparation de l'acide et de l'alcool n'en est pas moins faite, et le repos, le froid les font bientôt apparaître.

L'existence de l'acide sulfocarbovinique est donc bien éphémère, puisque sa décomposition est aussi facile : point de choc, aucun corps, point de chaleur artificielle, il ne faut rien pour désunir l'alcool du sulfure de carbone; le phénomène est vraiment fort curieux et bien singulier. Je comprends difficilement que M. Zeize ne l'ait pas aperçu. Cette métamorphose à elle seule peut donner une idée exacte de la composition du sel. Sans doute, et si auparavant de me livrer à son analyse, je me fusse occupé de l'extraction de cet acide, je n'eusse certaine-



ment pas éprouvé les difficultés que j'ai éprouvées dans ces recherches difficiles.

Cette transformation spontanée n'est donc due qu'à un mouvement moléculaire, et démontre que les éléments dans l'acide, avant sa transformation, ne sont pas arrangés comme dans le sulfure de carbone et l'alcool. Comment les atomes simples sont-ils donc arrangés ? Voilà ce qu'il est impossible d'expliquer maintenant, et à ce sujet on ne peut former que des conjectures. Les idées que nous avons sur l'isomérisie ne nous disent rien de positif à cet égard ; elles n'expriment qu'un fait qui me paraît clair, c'est que la forme qu'affecte la molécule influe considérablement sur les propriétés, quel que soit le nombre des atomes simples qui la composent (1).

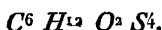
La décomposition spontanée et presque soudaine de l'acide sulfocarbovinique est d'autant plus surprenante qu'elle se produit sans dégagement d'aucun gaz ni précipitation d'aucun principe ; elle n'est qu'un simple mouvement d'atomes qui se déplacent pour s'arranger dans un autre ordre ; c'est un phénomène d'isomérisie qui se passe sous les yeux de l'observateur étonné, qui, malgré ses efforts, ne peut en deviner la cause.

---

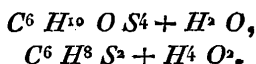
(1) Tout récemment, M. Persoz vient de publier un Mémoire de chimie philosophique, dans lequel on voit que l'auteur fait jouer le plus grand rôle à la composition moléculaire ; je suis convaincu qu'il a raison, et je partage d'autant mieux cette idée que moi-même je l'ai émise dans mes écrits, mais surtout dans mon dernier travail, *Annales de Chimie et de Physique*, tome LIX, page 146, où je dis : « Je présume bien que les chimistes ne penseront pas que je eroie qu'il y a là identité de composition élémentaire, car il leur sera facile de voir que j'ajoute moins d'importance au nombre des atomes simples qu'à la molécule, etc. »

Mais, quoique la vérité nous soit si cachée, faut-il pour cela se borner à exposer les faits? Sans doute ce serait ce qu'il y aurait de plus sage; mais il n'est pas d'observateur qui découvre un fait qu'il n'ait vu ou cru voir, de ces phénomènes délicats difficiles à dépeindre qui invitent à quelques réflexions. D'ailleurs les faits bien établis, il est permis de les interroger quand bien même on n'entendrait pas parfaitement leur langage; plus d'une fois une fausse manière de voir a conduit à d'heureuses idées, et même à des découvertes.

Avant la transformation de l'acide, les élémens qui le composent peuvent se représenter ainsi qu'il suit :



ou bien, ce qui me semble assez probable, comme composé d'un acide organique et d'un atome d'eau ou de deux atomes d'eau :



Il est inutile de dire quel peut être le groupement de ce corps après sa transformation, ce que nous venons d'exposer explique assez clairement qu'il doit être égal à  $C^4 H^{12} O^2 + C^2 S^4$ . Dans le premier cas, le nombre des élémens ne constitue qu'une molécule agissante, que j'ai appelée, dans mon dernier travail et dans la même note déjà citée, molécule active; dans le second, les atomes simples en constituent deux.

Ces idées nous conduisent à considérer le sel, non pas comme composé de trois molécules, acide sulfocarbique, éther et potasse, mais bien comme un composé binaire

contenant une molécule de potasse =  $K O$  et une molécule d'acide =  $C^6 H^{10} O S^4$ . Nous voyons où vont nous conduire ces sortes de spéculations à choisir entre un sel double à base d'éther ou d'hydrogène carboné et de potasse, ou un sel simple à base de potasse. Ce sont deux suppositions extraordinairement différentes aux yeux du philosophe, bien qu'en somme le résultat soit le même.

Cette décomposition si vive, si spontanée de l'acide sulfocarbovinique, peut aussi nous faire pressentir l'arrangement de ses atomes simples. En effet, puisque de l'alcool et du sulfure de carbone se forment avec tant de facilité et sans rien perdre, il faut supposer que cet arrangement est bien près de celui qui constitue ces deux corps séparés, et que cet atome d'eau, que l'acide sulfocarbéthérite hydraté absorbe, en devenant acide sulfocarbovinique, se place bien près de l'éther, et entre lui et le sulfure de carbone. Représentons-le comme il me semble le voir :



On voit par cette formule que  $H^2 O$  n'a qu'à pénétrer pour ainsi dire  $H^{10} O$  pour transformer l'éther en alcool. Ce serait ce simple déplacement d'eau qui produirait tout le phénomène. Ceci me semble, du reste, assez d'accord avec la propriété dissolvante de l'éther, qui est plus grande que celle de l'alcool, pour le sulfure de carbone.

Dans le prochain mémoire, que je pense présenter d'ici à quelques semaines, je continuerai l'étude des sulfocarbéthérites; je parlerai de l'action des acides concentrés sur ces Corps, de l'action de la chaleur sur ces

mêmes composés, de l'huile xantique et du mercaptan, qui sont le résultat de la distillation sèche du sel de Zeize. Je décrirai aussi deux corps nouveaux, très volatils, que produit la distillation des xantures (parmi lesquels se trouve peut-être l'éther thialique). Ils ont une odeur aromatique agréable, une saveur analogue à celle du cerfeuil mélangée de celle de l'ache, etc.

Je pourrai déjà donner les formules expliquant les phénomènes de la production de ces divers produits ; mais ce serait usurper sur un travail que je traiterai avec détail. Je me borne ici à annoncer ces faits comme pour prendre date de mes observations.

---

### *Considérations sur la Théorie Electro-Chimique;*

PAR M. PAUL EINBRODT DE MOSCOU.

Jamais peut-être théorie ne répondit mieux aux besoins de la science que la théorie électro-chimique établie par M. Berzélius dans son essai sur la théorie des proportions chimiques et sur l'influence chimique de l'électricité. Il arrive toujours que la vérité frappe les esprits; aussi la théorie de M. Berzélius fut-elle adoptée à la presque unanimité, malgré la modestie philosophique de son illustre auteur, qui ne voulut la présenter que sous la forme d'une conjecture simplement possible. Il est pourtant vrai que l'énoncé de M. Berzélius renferme lui-même des contradictions, dont l'une ne lui a point

échappé, contradictions si essentielles, qu'elles suffiraient pour faire rejeter toute la doctrine. Heureusement, en approfondissant l'analyse de cette doctrine, on trouve un point de vue sous lequel ces contradictions se montrent comme tout-à-fait illusoire. Comme j'ai vainement cherché dans les écrits publiés depuis une solution de la difficulté qui s'est offerte à M. Berzélius, j'essaierai de la présenter dans ce mémoire. La même tâche relativement à un autre défaut de la théorie électro-chimique que j'aurai relevé le premier, présentera des difficultés plus embarrassantes, puisqu'il faudra lutter contre des idées généralement reçues et qui portent l'empreinte d'une grande vraisemblance, ainsi qu'on le verra par la suite.

C'est en partant des idées sur l'origine du feu que M. Berzélius est arrivé à la conclusion que l'affinité chimique est la faculté qu'ont les molécules de matières différentes de provoquer entre elles une polarité électrique. Après avoir victorieusement réfuté les anciennes théories de la combustion, il leur en substitue une nouvelle. Ayant reconnu l'identité des effets du feu et de l'étincelle électrique, il n'hésite pas à déclarer que ces deux phénomènes sont de la même nature. Il rappelle les découvertes de Volta et de Davy pour montrer que l'électricité nécessaire à la production du feu, en d'autres mots, de décharges électriques continues, peut être fournie par le contact des corps, et il ne tarde pas à conclure (page 73), *que dans toute combinaison il y a neutralisation des électricités opposées, et que cette neutralisation produit le feu de la même manière qu'elle le produit dans les décharges de la bouteille de Leyde, de la pile élec-*

*trique et du tonnerre, sans être accompagnée, dans ces derniers phénomènes, d'une combinaison chimique.*

Quelque brillantes que soient ces conclusions, loin d'en avoir été ébloui, comme il eût été si naturel à un auteur, M. Berzélius les attaque lui-même par le raisonnement suivant (page 73) : *après que les corps se sont combinés par l'effet d'une décharge électro-chimique, et en produisant le phénomène du feu, ils restent dans cette combinaison avec une force qui est supérieure à toutes celles qui peuvent produire une séparation mécanique. Les phénomènes électriques ordinaires expliquent bien l'action des corps à plus ou moins de distance, leur attraction avant l'union, et le feu que cette union produit, mais ils ne nous éclairent pas sur la cause de l'union permanente des corps avec une si grande énergie, après que l'état d'opposition électrique est détruit.*

Voilà la première contradiction dont j'ai parlé, énoncée par l'auteur de la théorie lui-même; aussi n'a-t-il pas été le seul à s'arrêter à cet obstacle. Retenu par cette considération, notre savant académicien, M. Hess, n'adopte pas la théorie électro-chimique, tout en se faisant honneur de proclamer dans son auteur l'idéal d'un naturaliste.

*Cessante causa, cessat effectus*, est une formule tout aussi juste qu'elle est ancienne; ainsi l'adhésion intime des molécules hétérogènes, qui constitue l'union chimique, si elle dépend d'une polarité électrique, devrait cesser aussitôt que la tension des électricités opposées devenant assez forte, il y aurait neutralisation par décharge. Comme nous observons justement le contraire,

et que cette union n'en devient que plus intime, je répète que nous devons nous défier de la théorie jusqu'à ce qu'elle réussisse à présenter la combustion comme un accident amené par l'action chimique, mais impuissant pour la faire cesser. Allons plus loin, et disons que, puisque les élémens de tout composé chimique conservent les qualités physiques de leurs molécules, et restent par conséquent sujets à bien des forces qui tendent sans cesse à les séparer, l'agent chimique qui s'y oppose est nécessairement aussi une force permanente, ce qui nous autoriserait à déclarer fausse la théorie électrochimique, autant qu'elle échoue à démontrer qu'une polarité non seulement peut, mais doit rester et subsister entre les molécules élémentaires d'un composé chimique après la combustion qui a eu lieu dans sa masse.

Pour mettre hors de doute ce point important, étudions si la manière de se manifester de l'électricité n'est pas toujours la même, si les mêmes règles auxquelles nous la savons sujette lorsqu'elle se distribue sur des corps entiers, ne sont pas applicables à sa distribution sur la surface des molécules. Laissons-nous guider de nouveau par M. Berzélius : « *Nous savons, dit-il (page 84), qu'un corps ne devient pas électrique sans que les deux électricités se manifestent soit dans différentes parties du même corps, soit du moins dans sa sphère d'activité. Q. and les électricités se montrent séparément dans un corps où il y a continuité, elles se trouvent toujours concentrées dans deux points opposés de ce corps, et son état électrique a tout-à-fait la même polarité qu'un corps magnétique; et dans l'état actuel de nos connaissances nous ne pouvons concevoir d'électricité libre qu'en*

*conséquence d'une pareille polarité. La tourmaline offre le meilleur exemple de cette polarité électrique.*

D'après cela, nous regardons toute molécule d'un composé comme un petit aimant électrique, dont les électricités naturelles ont été disjointes par la vicinité de molécules de nature différente. Ces molécules auront leurs pôles de noms différens tournés l'un contre l'autre et adhéreront entre elles comme des morceaux de papier adhèrent à un bâton de résine frotté. Dans chacune de ces molécules, au point qui touche le plus près la molécule hétérogène, il y aura un pôle électrique bien déterminé, bien circonscrit. L'autre moitié de l'électricité qui avait été son complément naturel sera vraisemblablement moins concentrée sur un point, par le manque d'une force directrice, et pourra être dispersée sur la surface de la molécule. Distinguons ces deux électricités, en nommant la première l'électricité combinative; telle sera pour les corps qui, dans l'analyse par un courant électrique, se rendent au pôle négatif, l'électricité positive, et *vice versa*; nommons la seconde simplement électricité libre. L'électricité combinative peut avoir acquis par son mode d'origine quelques nouvelles qualités, comme nous voyons la lumière et la chaleur se modifier après certains traitemens; il se peut que l'électricité combinative ne suive plus dans ses rapports avec la matière toutes les lois connues. D'une autre part, son électricité complémentaire, celle qui est mise à nu par l'action chimique et que nous avons appelée libre, doit être sujette à ces lois, puisqu'elle se trouve absolument dans les conditions ordinaires.

En se pénétrant de l'idée que l'action chimique est



entièrement une action moléculaire, on comprendra que les électricités libres n'iront pas, au moment de leur développement, quitter la sphère des atomes et se porter vers la surface des corps. Mais lorsqu'une action chimique, devenue plus énergique par sa durée ou à l'aide de la chaleur, aura développé dans chaque atome composé, c'est-à-dire dans chaque couple de molécules hétérogènes, l'électricité libre en quantité trop grande pour le pouvoir isolatoire de ces molécules, ces électricités libres pourront se détacher de la matière pour aller se neutraliser en dehors d'elle. Concevons que de pareilles décharges consécutives des électricités libres, *et de celles-là seulement*, aient produit le phénomène de l'ignition, alors l'action des électricités combinatives, débarrassée de toute entrave, n'en deviendra que plus forte, ce qui expliquerait l'union permanente des élémens après la combustion.

Mais pourquoi l'électricité combinative des élémens, malgré son état de plus grande concentration, ne va-t-elle pas, à l'instar de l'électricité libre, se neutraliser en dehors de la matière? Je pense qu'il faut regarder sa plus grande attraction pour la matière, comme une nouvelle qualité, acquise par son mode d'origine, et je me borne à présenter la faculté coercitive de la matière pour l'électricité combinative comme cette unipolarité que M. Berzélius (page 86) a cru nécessaire d'admettre dans un autre sens, il est vrai, comme cause chimique. Plus loin, M. Berzélius déclare l'unipolarité insuffisante pour expliquer tous les faits (page 86), mais c'est qu'aussi l'idée qu'il s'en est faite diffère essentiellement de la mienne. Selon lui, tout corps ayant affinité chimique jouit, même

avant de l'avoir exercée, d'une unipolarité quelconque, mais toujours la même, et toutes les matières peuvent être divisées en deux classes, les unes à unipolarité électrique positive, et les autres à unipolarité négative. Unipolarité est à peu près synonyme, autant que j'ai pu entrer dans les idées de M. Berzélius, avec charge originaire, primitive. Le sens que moi je donne à ce terme se rapproche davantage de la signification dans laquelle il a été employé par M. Erman; ce sens n'admet point son existence avant et indépendamment de l'action chimique, puisque la polarité de la matière n'est la même que par rapport à une autre donnée, et peut se changer dans l'opposée par rapport à une troisième. Dans cette manière de voir, le fait que l'oxygène, le corps le plus électro-négatif, et le soufre, un autre corps à unipolarité négative, dans le sens de M. Berzélius, se combinent d'une manière beaucoup plus intime que l'oxygène et le cuivre par exemple, quoique ce dernier soit électropositif, n'a rien de surprenant et d'exceptionnel. Selon l'ancienne théorie, ce fait a paru inexplicable à M. Hess et d'autres. M. Berzélius, dans son admirable impartialité, parle de cette anomalie apparente (page 86), et par un raisonnement subtil tâche de tourner cette difficulté; mais les mots dont il fait précéder ce raisonnement, et une autre thèse placée en haut de la page 96, font penser qu'à lui-même il n'a point paru persuasif.

On est conduit, par ces considérations, à définir l'affinité chimique comme *la propriété des moindres parties d'un corps mises en contact avec des molécules de nature différente, de disjoindre mutuellement leurs électricités naturelles, et d'acquiescer pour l'une d'elles une*

*force directrice et coërcitive plus grande que pour l'autre.*

Or, ici s'élève la question de savoir si la quantité d'électricité combinative développée par l'action chimique est toujours proportionnée au pouvoir coërcitif de la matière polarisée. En général, il paraît logique de répondre affirmativement, mais on est tenté d'admettre des exceptions pour les cas où des corps composés se divisent dans leurs élémens avec flamme et explosion. Il semble que dans l'iodure et le chlorure d'azote, les gaz oxides du chlore, etc., la tension de l'électricité est supérieure au pouvoir coërcitif des molécules, et qu'ausitôt qu'une cause quelconque a déterminé l'électricité combinative à se séparer de la matière, elle se porte en masse en dehors et laisse les élémens sans polarité aucune. C'est un fait digne d'attirer l'attention que tous les corps qui produisent du feu en se décomposant ne se forment pas par l'union directe des élémens. Dans le procédé de leur préparation, l'un des élémens est toujours soustrait à une combinaison dans laquelle il pouvait avoir joui d'une polarité bien plus forte.

Il y a une seconde classe de composés qui semble faire exception aux règles générales de la chimie et exiger une théorie à part; je veux parler des matières organiques. Nous ne voyons nulle autre part la force vitale annuler les lois générales de la matière, bien qu'elle en mette quelquefois en jeu les forces inconnues, les *qualitates occultæ* des anciens. Il serait donc du plus grand intérêt de réunir cette classe nombreuse de composés sous la même théorie avec les composés chimiques formés sans le concours des forces vitales. Sans entrer plus amplement

dans ce sujet, observons que la formation des matières organiques n'est jamais accompagnée de combustion. Ainsi les élémens en se combinant retiennent les deux électricités disjointes, et l'électricité libre peut modifier l'action de l'électricité combinative. De là découlent probablement les différences qu'on a été forcé d'établir entre les formules des composés organiques et celles des corps inorganiques, différences que l'on peut embrasser, ainsi qu'il y a lieu d'espérer, dans une seule théorie. En attendant que le vaste champ qui se présente ici pour les recherches soit exploité, occupons-nous des corps inorganiques seuls.

Qu'il me soit permis de remarquer, avant de passer à un autre sujet, combien peu on doit s'attendre à pouvoir prouver par des moyens électroscopiques les polarités mises en jeu par l'action chimique. En effet, dans toutes les expériences faites dans ce dessein on n'a eu que des résultats très incertains, faibles, quelquefois opposés à ce que l'on devait attendre, et qui découlaient généralement d'une source étrangère. On ne s'en étonne plus une fois qu'on s'est familiarisé avec l'idée que dans l'action chimique les corps ne deviennent électriques que de molécule en molécule. Dans les masses qui entrent en combinaison, toutes les molécules deviennent des petites tourmalines, de petits aimans électriques; mais bien que divisées, leurs électricités loin de pouvoir s'accumuler sur deux points quelconques de ces corps, sont limitées dans la sphère d'action des atomes. Entre chaque deux couples d'atomes composés, les électricités libres se tiennent en suspens, et il n'y a que les dernières rangées de molécules dont l'électricité pourrait se mani-

fester dans quelques cas de structure régulière. Or, les molécules étant infiniment petites, leur charge électrique doit être presque imperceptible. Il serait donc peu philosophique de rechercher des indices d'électricité sur des masses entrant en combinaison chimique, puisque ce ne sont que les molécules une à une qui sont affectées. D'ailleurs la science ne demande pas l'appui de cette sorte d'expériences. C'est sur le fait de la décomposibilité par le courant électrique de toutes les combinaisons chimiques qui le transmettent, que la théorie électro-chimique est le plus solidement fondée (1).

## II.

Dans la première partie de ce mémoire, je me suis occupé des composés du premier ordre, c'est-à-dire des combinaisons entre deux corps élémentaires, et j'ai tâché de démontrer comme simplement apparente la contradiction qui s'élevait dans leur explication selon la théorie électro-chimique. Passons à l'examen des composés de deuxième et troisième ordre, des composés ternaires et quaternaires.

Il y a une remarque générale à faire ici, c'est que la combinaison de matières binaires entre elles n'est

---

(1) Le beau travail de M. Faraday ne fait connaître qu'un seul composé, le bi-iodure de mercure, qui dans l'état liquide conduit le courant électrique sans être décomposé. Je m'attends à ce que cet ingénieux chimiste réussira à faire entrer dans la règle cette unique exception, en prouvant qu'une recomposition des éléments y est amenée par quelque cause qui a échappé à sa sagacité. Voyez § 691 de la septième série des expériences, etc.

jamais accompagnée de feu. Quelque grande que soit l'affinité mutuelle des corps composés, s'ils sont formés d'éléments qui ont brûlé, leur union ultérieure ne produira jamais ce phénomène (1), tandis que toutes les fois qu'il y a affinité un peu prononcée entre des matières élémentaires, on est sûr de voir éclater du feu à leur union. Il est vrai que l'eau, par exemple, peut être formée de ses éléments sans flamme apparente, mais c'est que dans cette combinaison ralentie l'échange des électricités libres s'est opéré par le platine ou de toute autre manière imperceptible à l'œil. On peut, par conséquent, regarder le feu comme un phénomène non essentiel de la combinaison des corps élémentaires; mais le manque de ce phénomène quand des corps binaires se combinent entre eux est trop constant pour qu'il soit permis de le croire fortuit et accidentel. Au contraire, on doit appuyer sur ce fait, qui n'a pas été relevé jusque-là, et tâcher de le déduire de la théorie. J'abandonnerai pour un moment ce sujet; plus tard, quand j'aurai éclairé un autre point qui jusqu'ici, à mon opinion, a été traité defectueusement, on verra que la différence dont il est question est fondée dans la nature, et forme la conséquence toute simple de la modification que j'ai essayé d'introduire dans la théorie électro-chimique.

On ne s'est pas expliqué bien nettement sur ce qui, du

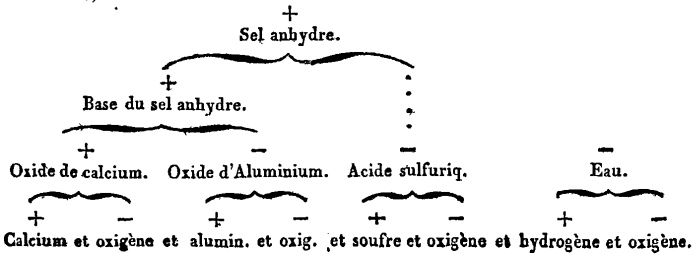
---

(1) Je sais bien qu'on peut faire incandescer la magnésie en versant dessus de l'acide sulfurique. Ce fait isolé est sans doute fondé sur une augmentation de densité de l'un des éléments, ou peut-être de tous les deux. Enfin la chaleur intense qui est produite à la naissance du sulfate de magnésie, pourrait être le résultat d'une diminution de la chaleur spécifique des éléments.

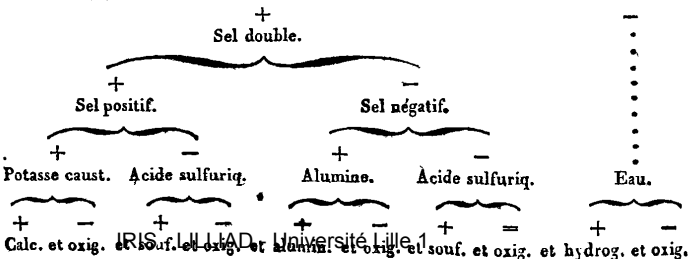
point de vue électro-chimique, doit se passer lorsque deux atomes composés vont se combiner. On faisait simplement l'assertion que les atomes du deuxième ordre, tels que ceux d'oxide de plomb et d'acide sulfurique, par exemple, acquerraient une polarité électrique pareille à celle de leurs élémens à chacun. De même, on pensait que les atomes composés du troisième ordre, comme ceux de sulfate d'alumine et de potasse, devenaient polaires par rapport aux atomes de l'eau, avec laquelle ils allaient former de l'alun. Cette assertion est passée en principe, sans être examinée ni approfondie. Je tâcherai de l'éclairer par une analyse critique.

M. Berzélius fait deux remarques d'une parfaite justesse; l'une se trouve page 85, où il dit, que *sans la théorie corpusculaire on ne peut pas concevoir de théorie électro-chimique*. Cette théorie rejette entièrement l'idée d'une pénétration mutuelle des élémens, d'une transsubstantiation. La seconde remarque (pag. 98) n'est pas moins fondée : *Attendu que toute combinaison chimique dépend de deux forces opposées, et qu'il n'en existe pas une troisième, il s'ensuit que tout corps composé, quel que soit d'ailleurs le nombre de ses principes constituans, peut être divisé en deux parties, dont l'une est positivement et l'autre négativement électrique*. Maintenant on dit que si des atomes composés vont se combiner, ils reçoivent une charge électrique différente et indépendante de celle qui tient réunis leurs élémens. Et pourtant cela est doublement impossible; premièrement parce que toute action chimique est une action moléculaire, et que la nouvelle charge électrique devrait nécessairement être produite par disjonction sépa-

rément dans chaque molécule élémentaire des deux atomes composés, tandis qu'il est contre toute probabilité que des molécules de nature différente et ayant des charges électriques opposées se comportent également dans le contact du même agent. Secondement, parce que si on l'admettait comme possible, si on disait que les élémens d'un atome composé peuvent prendre en commun leur nouvelle charge électrique, il faudrait avouer que la nouvelle polarité détruirait nécessairement la polarité primitive de l'un des élémens, et que par là l'atome composé qui devait entrer dans une combinaison d'un ordre plus élevé serait décomposé en molécules élémentaires. En d'autres mots, il se trouverait toujours que l'un des élémens d'un atome composé, qui forment des combinaisons du deuxième et troisième ordre, eût simultanément l'une et l'autre polarité, ce qui est de toute impossibilité. Le tableau suivant montrera plus clairement ce que je veux dire.



ou bien





Dans ce dernier tableau, où l'on a représenté, sans toutefois avoir égard au nombre atomique des élémens, la composition de l'alun selon la formule de M. Berzélius, nous ne voyons que le calcium et l'oxygène de l'eau qui gardent constamment leur charge électrique primitive; à tous les autres élémens, les polarités opposées sont attribuées à la fois, selon qu'ils concourent, à la formation d'un atome d'un ordre plus ou moins élevé,

Ce tableau et le raisonnement antécédent nous montrent que les formules chimiques, telles qu'elles ont été déduites du principe de M. Berzélius (page 97-8), sont évidemment fausses. Les matières élémentaires de l'alun ne peuvent être groupées ni en atomes binaires d'oxide de calcium et d'aluminium, d'acide sulfurique et d'eau, ni en atomes composés du deuxième ordre de sulfates d'oxide de calcium et d'aluminium. Quelle est donc la vraie expression de leur arrangement ?

J'ai démontré plus haut qu'un atome composé qui entre en combinaison, ne saurait prendre une nouvelle charge électrique; il faut donc chercher la force qui produit les combinaisons du deuxième et troisième ordre *dans l'électricité combinative des atomes élémentaires*. L'unipolarité négative qui, dans les oxides, unit les atomes de calcium et de l'aluminium à ceux de l'oxygène les rangera du même côté avec les atomes du soufre dans le sel anhydre, comme aussi avec ceux de l'hydrogène dans le sel hydrique. Ainsi, s'il faut rendre compte, d'après mon idée, de l'arrangement des atomes élémentaires dans le sulfate d'oxide de calcium, il y aura du côté électro-positif un atome composé de soufre et de métal; du côté négatif, l'oxygène. Dans l'alun,

il y aura du côté positif un métal et l'hydrogène de plus ; du côté négatif, il n'y aura de changé que le nombre d'atomes de l'oxygène. De même que dans ce cas il y a plusieurs élémens réunis du côté électro-positif, ainsi est-il possible qu'il y ait des composés à plus d'un élément électro-négatif.

Résumons tous ces détails par la proposition suivante : *Les élémens conservent la polarité qu'ils avaient acquise en formant un composé binaire, quelque élevé que soit l'ordre de composition où sera classé le corps à la formation duquel ils concourent.* La différence des ordres de composition, si elle existe hors de notre idée, ne repose à la vérité que sur le nombre des principes constituans. Cette manière de voir fait disparaître la contradiction que la théorie électro-chimique, appliquée aux combinaisons du deuxième et troisième ordre, avait portée en elle-même.

Elle a un autre avantage, celui d'expliquer le fait susmentionné, que la formation des composés des deuxième et troisième ordres n'est jamais accompagnée de feu. C'est que les composés binaires, dont les élémens avaient brûlé, n'agissent que par l'électricité combinative de leurs élémens, anciennement développée, et n'apportent point d'électricité libre, nécessaire à la production du feu. Les matières binaires, au contraire, formées d'élémens dont la combinaison s'est effectuée sans échange des électricités libres, telles que les alliages des métaux et les produits organiques, le bois, la houille, par exemple, peuvent s'enflammer par les élémens électro-négatifs ; c'est comme si leurs élémens brûlaient séparément.

La modification que je viens de proposer pour la théo-

rie électro-chimique promet aussi de laisser entrevoir la cause, jusque-là inconnue, de la loi des proportions multiples de l'élément négatif dans les composés des deuxième et troisième ordres, loi fondamentale de la théorie atomique. Lorsqu'un acide se combine avec une base, l'élément électro-négatif quitte en partie le premier pour augmenter la quantité unie au radical de la base. Quand le sel produit est parfaitement neutre, il faut supposer que les deux éléments électro-positifs, le radical de la base et de l'acide, se trouvent dans ce composé à un degré d'oxidation où ils n'ont ni acidité ni basicité. S'il est basique ou acide, on le supposera composé de deux corps ayant propriété basique ou acide. Ceci nous conduit à la supposition de séries d'oxidation, il vaudrait mieux dire, peut-être, de combinaison, à plus grand nombre de membres, que toutes celles venues à notre connaissance. Mais pourquoi douterait-on de leur existence quand la nature organique et inorganique nous fait connaître tant de composés qui ne peuvent exister dans l'état isolé, et particulièrement des oxides qui ne peuvent être formés que sous l'influence de très faibles polarités, et quand, par tous les artifices ingénieux de nos laboratoires, pour le plus grand nombre des radicaux, nous ne sommes en état de préparer que quelques uns des membres de leur série d'oxidation? Une nouvelle manière de chercher à définir les membres qui manquent à la série d'oxidation d'un radical se présente ici. On partagerait tous les composés salins d'un radical en classes caractérisées par les mêmes propriétés polaires, et l'on chercherait par le calcul la valeur de l'élément électro-négatif qui peut être censé lui appartenir, ayant

été cédé en partie par l'acide si le radical dont il s'agit avait concouru comme base à la formation du sel; dans le cas contraire, qu'il fût entré comme acide dans sa composition, on aurait à apprécier la quantité aliquote qu'il a dû lui-même céder à la base. De cette manière on assignerait peut-être la raison du fait, qui jusque-là paraissait anormal, que le deutocide de fer (*oxidum ferroso-ferricum*) n'est point une base salifiable.

L'hypothèse que j'ai avancée, que dans les composés des ordres élevés, tous les élémens des atomes binaires qui ont concouru à leur formation doivent être regardés comme rangés vis-à-vis les uns des autres dans le sens de leur polarité primitive, ne peut manquer de paraître très hasardée; je me hâte donc de rappeler qu'elle n'est pas tout-à-fait neuve. M. Berzélius, avant moi, l'a appliquée à la composition des matières organiques; je n'ai fait que proposer sa généralisation. Nous lisons, page 98, *Chaque produit organique peut être considéré comme divisible en oxygène et un radical composé, bien que la multiplicité des particules simples et la structure plus compliquée qui doit en résulter pour l'atome composé puisse faire que cette division électrique ne soit possible qu'en idée, parce qu'il est probable que, dans la plupart des cas, le radical électro-positif, hors de l'oxide construit d'une manière déterminée, ne peut pas exister isolément.*

Les considérations exposées dans ce mémoire, et que je me propose de développer plus tard, m'ont été suggérées par une série d'expériences sur l'analyse par un courant électrique, que j'ai tentées dans un but

particulier (1). Sans l'appui de quelques nouvelles observations pratiques, j'aurais dû peut-être ne pas proposer des modifications de théorie, mais en attendant que je réussisse ou non à les affermir par les expériences que je continue, les défauts de la théorie *in statu quo* n'en sont pas moins réels, et j'ai cru nécessaire de les signaler.

Moscou, le 15 mars 1836.

---

*Sur les Produits de la Décomposition de l'Éther  
par le Brôme;*

PAR J. LOEWIG.

Si l'on met du brôme dans de l'éther par additions successives et tant que celui-ci peut en dissoudre, qu'on laisse reposer cette dissolution pendant dix à douze jours, on remarque que l'éther est entièrement décom-

---

(1) L'une de ces expériences mérite d'être rapportée pour le résultat curieux qu'elle m'a donné. En faisant traverser une solution aqueuse de sulfate de quinine, absolument neutre, par le courant électrique, je remarquai la séparation de la base et de l'acide sans que l'eau fût décomposée le moins du monde; mais dès que j'ajoutais à la solution de l'acide sulfurique en quantité minime, la décomposition du sel cessait à l'instant même, et les élémens de l'eau commençaient à se développer aux deux pôles. Ce résultat est intéressant sous un double point de vue, d'abord parce qu'il fait voir la différence démontrée par M. Faraday, de la réaction de l'électricité décomposante, selon les proportions dans lesquelles les élémens sont combinés, et

posé. Il s'est formé pendant cet intervalle les produits suivans :

- 1° de l'acide formique?
- 2° de l'acide hydrobromique,
- 3° de l'éther hydrobromique,
- 4° de l'éther bromique pesant (*schwerbromæther*),
- 5° du brômal.

Pour séparer ces substances les unes des autres, on soumet à la distillation le liquide décomposé. Les quatre premières passent dans le récipient, si l'on ne pousse pas trop loin l'opération; le brômal reste dans la cornue mêlé avec un peu d'éther bromique pesant et d'éther hydrobromique. En traitant ce résidu par l'eau, et le laissant en repos dans une capsule plate pendant 12 à 24 heures, on obtient les plus beaux cristaux d'hydrate de brômal.

#### *Composition du brômal.*

0,550 gr. de brômal anhydre ont donné 0,172 gr. d'acide carbonique = 47,55 charbon.

0,550 gr. de brômal ont donné 0,018 gr. d'eau = 2,09 d'hydrogène.

D'autre part, 0,400 gr. de brômal décomposés sur de la chaux caustique chauffée au rouge, ont donné 0,806 gr. de bromure d'argent. D'après cela, 0,550 gr. de

puis parce qu'il décide affirmativement le doute que ce savant exprime au § 671 de la série VII de ses expériences, si en présence de l'eau il peut y avoir une analyse par le courant électrique, sans qu'elle soit décomposée en ses élémens.

brômial auraient donné 1,108 gr. de bromure d'argent  
= 465, 11 gr. de brome, et par suite :

Carbone . . . . .	47,55	8,64
Hydrogène . . . . .	2,09	0,38
Oxigène . . . . .	35,25	6,33
Brôme . . . . .	465,11	84,65
	<hr/>	<hr/>
	550,00	100,00

On en déduit les rapports atomiques suivans, l'hydrogène étant 1 :

4 at. carbone . . . . .	24,52	8,50
1 hydrogène . . . . .	1,00	0,36
2 oxigène . . . . .	16,00	5,31
3 brôme . . . . .	235,17	85,83
	<hr/>	<hr/>
	276,69	100,00

### *Composition de l'hydrate de brômial.*

On n'a employé pour cette analyse que les cristaux parfaitement déterminés. Comme il est très facile de les obtenir dans cet état, leur analyse présente plus de certitude que celle du brômial.

I. 0,875 gr. d'hydrate ont donné 0,248 acide carbonique = 68,57 carbone.

II. 0,536 gr. ont donné 0,149 gr. acide carbonique = 41,19 carbone.

III. 0,529 gr. ont donné 0,074 gr. eau = 8,22 hydrogène.

IV. 0,477 gr. ont donné 0,857 bromure d'argent = 359,84 brome.

V. 0,586 gr. d'hydrate ont donné 1,050 bromure d'argent = 440,88 brôme.

En calculant ces rapports en centièmes, on a :

	I.	II.	III.	IV.	V.
Carbone.....	7,83	7,68	»	»	»
Hydrogène.....	1,59	»	1,55	»	»
Brôme.....	»	»	»	75,56	75,25

La moyenne des analyses a donné en centièmes :

Carbone.....	7,83
Hydrogène.....	1,59
Oxigène.....	15,34
Brôme.....	75,24
	<hr/>
	100,00

Elle correspond à la composition atomique suivante :

4 at. carbone.....	24,42	7,83
5' hydrogène....	5,00	1,59
6' oxigène.....,	48,00	15,34
3 brôme.....	235,07	75,24
	<hr/>	
1 at. hyd. de brômal	312,59	100,00.

Ainsi, un atome d'hydrate de brômal, se compose de :

1 at. brômal.....	$C^4 H^1 O^2 Br^3$
4 d'eau.....	$H^4 O^4$
	<hr/>
1 at. hydrate de brômal	$C^4 H^5 O^6 Br^3$

Si l'on fait bouillir l'hydrate de brômal avec une dissolution aqueuse d'un alcali, deux atomes se décomposent comme il suit :



2 at. hydr. de brômal =  $C^8 H^{10} O^{12} Br^6$  forment :

2 at. acide formique.. =  $C^4 H^2 O^6$

2 brômoforme.... =  $C^4 H^2 Br^6$

6 eau..... =  $H^6 O^6$

---

$C^8 H^{10} O^{12} Br^6$

Une partie du brômoformé se décompose aussi en brôme et en acide formique.

### *Composition de l'éther brômique pesant.*

Cet éther se forme en quantité abondante dans la décomposition de l'éther par le brôme. Il est très volatil, possède une odeur pénétrante, très agréable, et une saveur sucrée et persistante.

Il est plus pesant que l'eau, et se précipite même au dessous de l'acide sulfurique. Si on le fait bouillir avec cet acide, il se décompose; du brôme est mis en liberté, et il distille un autre produit liquide incolore. On peut l'obtenir anhydre en l'agitant avec de la potasse caustique ou le distillant à plusieurs reprises sur de la chaux caustique. Il est parfaitement clair et limpide comme de l'eau, il réfracte très fortement la lumière. Si on le fait passer sur de la chaux à une chaleur rouge, il se dégage un gaz qui brûle avec une flamme claire, il se forme du brômure de calcium, tandis qu'il se sépare un peu de charbon. Lorsqu'on fait bouillir l'éther pesant avec une dissolution aqueuse de potasse, il se dégage du brômoforme, et il se produit du formiate de potasse et du brômure de potassium.

I. 0,855 gr. d'éther pesant ont donné 0,279 gr. d'acide carbonique = 66,65 de carbone.

0,855 ont donné 0,110 gr. d'eau = 12,22 d'hydrogène.

II. 0,700 gr. ont donné 0,225 gr. acide carbonique = 62,61 carbone.

0,700 gr. ont donné 0,82 gr. eau = 9,11 hydrogène.

III. 1,100 gr. ont donné 0,366 gr. acide carbonique = 101,20 carbone.

En outre, 1,115 gr. d'éther brômique ont donné 2,015 de brômure d'argent = 902,65 brôme.

	I.	II.	III.
Carbone . . . .	7,80	8,88	9,20
Hydrogène . . .	1,43	1,30	1,36 moyenne
Oxigène . . . . .	9,83	8,88	8,50
Brôme . . . . .	80,94	80,94	80,94
	<hr/>	<hr/>	<hr/>
	100,00	100,00	100,00

On en tire les relations atomiques suivantes :

8 at. Carbone . . . .	49,04	8,52
8 Hydrogène . . . . .	8,00	1,39
6 Oxigène . . . . .	48,00	8,37
6 Brôme . . . . .	470,34	81,72
	<hr/>	<hr/>
	575,34	100,00

L'éther brômique étant le plus pesant des liquides qui se forment dans la décomposition de l'éther par le brôme, il est très facile de le séparer des autres produits. Je laisse à décider si c'est un composé pur ou un mélange de substances diverses.

*Composition de l'Huile volatile de l'écorce  
du Prunus Padus;*

PAR LE MÊME.

L'huile volatile de l'écorce du *prunus padus* possède, à l'état de pureté, une couleur jaune foncée et une odeur de bois repoussante, dans laquelle celle de l'acide hydrocyanique se fait fortement sentir. Purifiée et anhydre elle a les mêmes propriétés que l'huile d'amandes amères, et se change toute au contact de l'oxygène en acide benzoïque.

0,500 gr. d'huile ont donné 1,435 gr. d'acide carbonique = 396,78 de carbone.

0,500 gr. ont donné 0,260 eau = 28,88 hydrogène.

Carbone . . . .	396,78	79,34
Hydrogène ..	28,88	5,68
Oxigène . . . .	74,34*	14,98
	500,00	100,00

Calculés en atomes, ces nombres donnent :

1/4 at. Carbone . . . .	85,82	79,67
6 Hydrogène ..	6,00	5,60
2 Oxigène . . . .	16,00	14,73
	107,82	100,00

Par conséquent, l'huile du *prunus padus* est de l'hydrure de benzoyle. Avec le potassium elle se comporte

d'une manière singulière. En la mettant en contact avec ce métal sur le mercure, il se meut avec une grande vivacité et disparaît au bout de peu de temps; l'huile se colore de plus en plus et finit par devenir tout-à-fait épaisse; on ne remarque pas de dégagement de gaz pendant cette action.

*Poggendorff's Annalen*, 1835, n° 12.

---

*Procédé pour reconnaître l'Existence de l'Acide Sulfureux dans l'Acide Hydrochlorique du commerce;*

PAR M. GIRARDIN,  
Professeur de chimie à Rouen.

(EXTRAIT.)

Ce procédé est fondé sur l'action qu'exerce le protochlorure d'étain (sel d'étain du commerce) sur l'acide sulfureux. Pelletier père nous a appris, il y a fort longtemps (*Annales de Chimie*, tome XII, page 231, 1792), que mis en contact avec ce dernier, il le dés-oxygène et donne lieu à un précipité d'un beau jaune, consistant en soufre et en peroxide d'étain.

Voici comment on opère :

On met dans un verre une demi-once (16 grammes) environ de l'acide hydrochlorique dont on veut faire l'essai, on y ajoute 2 à 3 gros (8 à 12 grammes) de sel

d'étain bien blanc et non altéré par l'air, on remue avec un tube, et l'on verse sur le tout deux ou trois fois autant d'eau distillée en agitant.

Lorsque l'acide hydrochlorique ne contient pas d'acide sulfureux, il ne se présente aucun phénomène remarquable après l'addition du sel et de l'eau ; le premier se dissout, et la liqueur devient seulement un peu trouble par suite de l'action de l'air sur le sel.

Mais pour peu que cet acide renferme d'acide sulfureux, on voit, immédiatement après l'addition du sel d'étain, l'acide se troubler, devenir jaune, et dès qu'on a ajouté l'eau distillée, on sent très manifestement l'odeur de l'hydrogène sulfuré, et la liqueur prend une teinte brune en déposant une poudre de même couleur. Ces phénomènes sont tellement apparens, qu'on ne peut hésiter un instant sur la présence ou l'absence de l'acide sulfureux.

Quelquefois la couleur brune ne se développe qu'au bout de quelques minutes ; elle est d'autant plus foncée que la proportion d'acide sulfureux est plus forte. Le dégagement d'hydrogène sulfuré n'a lieu qu'au moment où on étend l'acide d'eau. En laissant reposer la liqueur colorée, il se dépose une poudre d'un jaune brun ; c'est un mélange de sulfure d'étain et de peroxide d'étain, comme nous nous en sommes assuré.

Il est facile d'expliquer cette réaction curieuse. Une portion du sel d'étain se transforme en perchlorure aux dépens de la seconde portion de ce composé, tandis que l'étain, devenu libre, réagit sur l'acide sulfureux de manière à produire tout à la fois du peroxide et du protosulfure d'étain. Quant à la petite quantité

d'hydrogène sulfuré qui prend naissance aussitôt après l'addition de l'eau, elle provient de la dissolution d'un peu de sulfure d'étain formé dans l'acide hydrochlorique qui est en présence.

Il est essentiel, pour obtenir les phénomènes que nous avons indiqués, de mettre le sel d'étain en contact avec l'acide hydrochlorique avant d'y ajouter l'eau, car si l'on commençait par étendre l'acide, l'addition du sel ne produirait aucune coloration.

Le procédé analytique dont nous venons de parler se recommande, comme on voit, par la simplicité et la promptitude de son exécution; en une minute on peut être fixé sur la pureté d'un acide hydrochlorique, sans embarras comme sans dépenses. Il est d'une telle fidélité, qu'un centième d'acide sulfureux ne peut échapper à l'observation, ainsi que nous nous en sommes assuré à différentes reprises. Tous ces avantages doivent en faire adopter l'emploi aussi bien dans les laboratoires que dans les ateliers. Déjà nos élèves en ont répandu l'usage dans la plupart des fabriques de Rouen.

---

*Sur l'Apparition de Lumière durant la Cristallisation;*

PAR HENRI ROSE.

On a très souvent remarqué une lueur dans la formation des cristaux; mais toujours ce phénomène a été accidentel, et jamais, je crois, on n'a pu le reproduire

à volonté ; j'ai vu dans la formation des cristaux de l'acide arsénieux une forte lueur, qui diffère de celle qui a lieu dans la cristallisation d'autres substances, en ce qu'on peut la reproduire à volonté en tout temps.

Que l'on prenne deux ou trois drachmes d'acide arsénieux à aspect vitreux ; qu'on les arrose, dans un matras de verre blanc, avec une once et demie d'acide hydrochlorique non fumant, de force ordinaire, et une demi-once d'eau ; que l'on porte le tout à l'ébullition ; qu'on fasse bouillir pendant dix minutes ou un quart d'heure, et qu'on laisse refroidir aussi lentement que possible : la meilleure manière d'opérer ce refroidissement consiste à diminuer très graduellement la flamme à l'esprit de vin dont on s'est servi pour l'ébullition : si les cristaux commencent à se former en un lieu obscur, cette cristallisation est accompagnée d'une vive lumière, et la formation de chaque petit cristal est marquée par une étincelle. Si l'on agite alors le vase, un très grand nombre de cristaux se forment tout-à-coup, et en même temps il se produit autant d'étincelles. Lorsqu'on a traité des quantités notables d'acide arsénieux, comme, par exemple, une once ou une once et demie, ou plus, par une quantité correspondante d'acide hydrochlorique étendu, et que l'on a rencontré le moment convenable, la lumière produite durant l'agitation par les cristaux qui se forment est si forte, qu'une chambre obscure peut en être éclairée.

Ce phénomène dure très long-temps avant que la dissolution acide de l'acide arsénieux cesse de laisser déposer des cristaux : aussi la dissolution refroidie est encore lumineuse le second et même quelquefois le troisième

soir; mais la lueur est extrêmement faible, et n'a lieu que par l'agitation; plus tard, cependant, il n'est pas possible de la reproduire, preuve qu'elle n'est due qu'à la formation des cristaux et non à l'électricité du frottement.

Si on fait refroidir promptement la dissolution chaude de l'acide arsénieux vitreux de manière à obtenir une masse pulvérulente d'acide arsénieux, on ne peut observer qu'une très faible lueur, ou bien on n'en voit aucune.

Il en est de même si l'on traite l'acide vitreux par l'acide nitrique (de force ordinaire et fumant), et par de l'acide acétique. Mais la seule raison de ce fait, c'est que ces acides dissolvent trop peu d'acide arsénieux, surtout l'acide acétique, de telle sorte que cette dissolution n'est que faiblement colorée en jaunâtre par l'hydrogène sulfuré, sans donner lieu à un précipité de sulfure d'arsenic. L'acide sulfurique étendu dissout au contraire, à l'aide de l'ébullition, un peu plus d'acide arsénieux, et si on laisse refroidir très lentement la dissolution, on peut en effet observer quelquefois une faible lueur. Si on traite une grande quantité d'acide arsénieux vitreux par une proportion assez faible d'eau régale (qui toutefois doit contenir un excès d'acide hydrochlorique) pour que le premier ne puisse pas être complètement dissous et transformé en acide arsénique, il se manifeste une vive lueur pendant le refroidissement.

La cause de la lueur, dans la formation des cristaux, m'a paru depuis long-temps tenir à ce que la substance qui se sépare d'un liquide sous forme de cristal lumineux n'y était pas dissoute à cet état, mais qu'elle ne



s'est formée qu'avec le cristal, et que l'apparition de lumière est déterminée par la production de la nouvelle substance sous forme cristalline.

C'est dans la cristallisation du sulfate de potasse qu'on a remarqué le plus souvent la lueur des cristaux, mais toujours accidentellement, et jamais dans la cristallisation du sulfate de potasse pur, mais, à ce que je crois, après la dissolution du résidu de la préparation de l'acide nitrique. Celui-ci contient presque toujours du sesquisulfate de potasse, qui se dissout à cet état dans l'eau, mais qui, d'après Phillips, se décompose par la cristallisation en bisulfate et en sulfate neutre de potasse, et ce dernier semble alors devenir lumineux pendant la cristallisation, tandis qu'il se forme dans la liqueur, et qu'il s'en sépare en cristaux.

On connaît, comme on sait, deux états isomériques de l'acide arsénieux. Il est ou transparent et vitreux, ou porcellané et opaque. Originellement, après la fusion, il est tout-à-fait transparent, et ce n'est qu'à la longue qu'il devient d'un blanc laiteux et opaque sans éprouver d'augmentation de poids. A ces deux états, l'acide offre une pesanteur spécifique différente et une différente solubilité dans l'eau.

Je n'ai pu observer la vive lueur dans la cristallisation de l'acide arsénieux qu'en traitant l'acide vitreux de la manière indiquée par l'acide hydrochlorique. Lorsque j'ai traité par ce dernier acide l'acide arsénieux porcellané et l'acide pulvérulent que l'on obtient par la sublimation en calcinant les mines arsénicales, et qui est connu dans le commerce sous le nom de *mort aux rats*, je n'ai pu observer aucune lueur par le refroidis-

sement le plus lent; ou bien l'agitation du matras n'en a produit qu'une très faible, et cette faible lueur était vraisemblablement due, dans ce dernier cas, à ce que l'acide porcellané contenait encore de l'acide vitreux, mais jamais elle n'était comparable à la vive lueur qui se manifestait lorsqu'on avait employé ce dernier acide. Ainsi la lueur, dans la formation des cristaux de l'acide arsénieux, paraît être due à ce que celui-ci, en cristallisant de la dissolution de l'acide vitreux, se change en acide porcellané. Les cristaux formés appartiennent donc à la modification porcellanique, et cette porcellanisation de l'acide vitreux ne consiste en rien autre sinon que l'acide d'un état complètement amorphe passe à l'état cristallin.

Les cristaux de l'acide arsénieux, lorsqu'ils se déposent d'une dissolution dans l'acide hydrochlorique très lentement refroidie, sont, il est vrai, transparens; mais ils ne doivent cette transparence qu'à leur volume, et un agrégat de très petits cristaux de cet acide aurait un aspect porcellané. Les cristaux formés étaient toujours des octaèdres réguliers, et n'avaient pas la forme observée par Wöhler, qui peut-être est une troisième modification isomérique de l'acide arsénieux.

Si, lorsque l'acide vitreux a été traité par l'acide hydrochlorique de la manière décrite plus haut, et dans les proportions indiquées, et qu'après le refroidissement complet les cristaux se sont déposés avec production de lumière, on peut encore une fois produire une lueur, même assez vive parfois, si on chauffe encore une fois le tout jusqu'à l'ébullition et qu'on laisse refroidir lentement. Mais cette lueur est beaucoup plus faible que

la première, et sa production n'est due qu'à ce que la dissolution dans l'acide hydrochlorique contenait encore de l'acide vitreux, qui, par sa cristallisation, a donné lieu à la lueur plus faible. Du reste, la quantité d'acide hydrochlorique étendu dans la proportion indiquée plus haut n'est pas capable de dissoudre tout l'acide arsénieux, et il reste une petite partie de cet acide à l'état vitreux.

D'ailleurs, la cause d'une formation nouvelle n'explique pas toutes les apparitions de lumière que l'on a observées jusqu'à ce jour, et moi-même je regarde cette explication comme une hypothèse qui a encore besoin de faits mieux observés pour qu'on puisse la regarder comme vraisemblable. C'est ainsi que Berzélius a remarqué une apparition de lumière pendant la cristallisation du fluorure de sodium dans une liqueur qui contenait déjà ce sel à l'état de dissolution.

---

*Mémoire sur les Composés décolorans du Chlore;*

PAR M. MARTENS,

Professeur de chimie à l'Université de Louvain.

Au mois de janvier 1834, j'ai adressé à l'Académie royale des sciences et belles-lettres de Bruxelles, un Mémoire sur les chlorures d'oxides solubles, dans lequel, après avoir discuté la valeur relative des divers procédés recommandés pour la préparation du chlorate

de potasse (1) , j'ai cherché à prouver que les chlorures d'oxides décolorans devaient être considérés comme de simples composés d'oxibases et de chlore. Peu de temps après , M. Balard de Montpellier ayant également examiné la question de la composition des chlorures d'oxides , est arrivé à des résultats qui l'ont porté à conclure que ces composés devaient être assimilés à des mélanges de chlorures métalliques et d'hypochlorites , sels à oxacide de chlore , auxquels il faudrait , d'après lui , rapporter leurs principales propriétés. C'est , comme on sait , la confirmation de l'opinion émise en premier lieu par M. Berzélius , et adoptée par plusieurs chimistes distingués. Cette opinion n'avait d'abord été fondée que sur l'analogie que l'on suppose devoir exister entre les manières d'agir du chlore et du soufre sur les oxides alcalins ; et parmi les expériences par lesquelles Berzélius a cherché ensuite à l'appuyer , il n'en est aucune qui ne s'explique tout aussi bien dans l'ancienne hypo-

(1) J'ai fait voir dans ce mémoire : 1<sup>o</sup> que le chlorate de potasse que l'on obtient en faisant passer du chlore à travers une solution concentrée de cet alcali , n'est que le résultat pur et simple de la décomposition spontanée du chlorure de potasse préalablement formé , décomposition qui est entièrement subordonnée à l'insolubilité du chlorate de potasse qui peut en provenir ; 2<sup>o</sup> que lorsqu'on veut préparer du chlorate de potasse par une espèce de double décomposition avec le chlorure de chaux et le chlorure de potassium , il ne faut pas , comme l'a recommandé M. Liebig (*Annales de Chimie et de Physique*, t. XLIX), décomposer préalablement à chaud le chlorure de chaux à employer , jusqu'à ce qu'il ait perdu toute vertu décolorante , car par là on utiliserait tout au plus le tiers du chlorure de chaux , les deux autres tiers se décomposant en chlorure de calcium qui ne saurait concourir à la formation du chlorate de potasse.

thèse qui considère ces composés comme des combinaisons peu stables de chlore et d'oxides métalliques : c'est ce que je crois avoir prouvé dans le Mémoire déjà cité, publié dans le tome X des Mémoires couronnés de l'Académie royale de Bruxelles ; j'y ai même fait voir que les propriétés des chlorures d'oxides s'expliquent mieux dans l'ancienne que dans la nouvelle hypothèse. Celle-ci acquit depuis une grande importance par les travaux de Balard, qui lui donnèrent beaucoup plus de vraisemblance et semblaient avoir renversé tous les argumens que j'avais fait valoir en faveur de l'ancienne manière de voir au sujet de la composition des chlorures d'oxides. On devait croire dès lors que l'hypothèse de Berzélius allait être transformée en une vérité de fait, et serait définitivement adoptée par tous les chimistes. Mais en répétant les expériences de Balard et en étendant mon premier travail sur les composés que l'acide chloreux (bioxide de chlore de certains chimistes) forme avec les oxides alcalins, je me suis convaincu que les conséquences que Balard a cru pouvoir déduire de ses expériences, relativement à la composition des chlorures décolorans, ne sont point exactes, et qu'il faut continuer à les considérer comme de simples composés de chlore et d'oxides métalliques.

Afin de mettre la question dans tout son jour, je diviserai mon travail en trois parties. Dans la première, je donnerai un léger aperçu sur les composés oxigénés du chlore ; dans la deuxième, j'indiquerai les principales propriétés des *chlorites* et leur mode de préparation ; dans la troisième, je traiterai des *hypochlorites* dans leurs rapports avec les chlorures d'oxides, et je

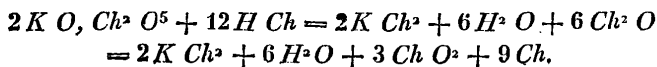
ferai voir que les sels de même que les chlorites sont tout-à-fait distincts des chlorures décolorans.

§ I. *Aperçu sur les oxacides du chlore.*

On connaît maintenant , grâce aux derniers travaux de Balard , quatre combinaisons bien définies du chlore avec l'oxygène , qui sont toutes acides , et peuvent être assimilées, sous le rapport de leur mode de composition, aux oxacides du soufre , et en effet on a :

Acide hypochloreux. $Ch^2 O$	Acide hyposulfureux $S^2 O^2$
— chloreux. . . . $Ch O^2$	— sulfureux . . . $S O^2$
— chlorique . . . $Ch^2 O^5$	— hyposulfurique . $S^2 O^5$
— perchlorique . $Ch^2 O^7$	— sulfurique. . . $S O^3$

L'acide hypochloreux , quoiqu'offrant la même composition que le prétendu protoxide de chlore de certains chimistes , est cependant un composé tout différent , ainsi que Balard l'a mis hors de tout doute. Quant à ce protoxide de chlore découvert par Davy , il est certain que ce n'est qu'un mélange de chlore et d'acide chloreux ; c'est ce que prouvent l'action de l'eau et celle du protochlorure de mercure sur ce composé , qui isolent les deux gaz qui s'y trouvent mélangés ; c'est ce que prouve encore la contraction insolite d'un 6<sup>m</sup>e de volume que présenteraient l'oxygène et le chlore engagés dans cette prétendue combinaison. Et en effet , la formule qui exprime la réaction à l'aide de laquelle ce gaz est produit , peut s'écrire comme suit :



Ainsi , le prétendu protoxide de chlore provenant de la réaction de l'acide chlorhydrique sur le chlorate de potasse , peut très bien n'être qu'un mélange *constant* ou uniforme d'un volume de gaz chloreux  $Ch O^2$  et de trois volumes de chlore. Cette supposition rend non seulement raison de la constance de composition de ce protoxide (ce qui l'a fait considérer par plusieurs chimistes comme un composé défini ou *sui generis*) ; mais elle explique surtout la contraction insolite de  $\frac{1}{6}$  du volume total des gaz qui en font partie ; car dans un volume de gaz acide chloreux , il y a contraction d'un tiers des volumes des gaz constituans. Donc , dans un mélange invariable d'un volume de ce gaz avec trois volumes de chlore , il doit y avoir contraction de  $\frac{1}{6}$  du volume total. Ce mode de contraction confirme ainsi ce que les expériences de Soubeiran avaient déjà prouvé , que le protoxide de chlore de Davy n'est qu'un mélange de chlore et de gaz chloreux.

Le deuxième composé oxigéné de chlore , celui que l'on obtient en faisant réagir l'acide sulfurique sur le chlorate de potasse , d'après le procédé du comte Stadion , est aussi évidemment un acide , 1° parce qu'il neutralise parfaitement les oxides solubles alcalins comme nous le verrons tout à l'heure , et 2° parce que , d'après la théorie électro-chimique , il est impossible qu'un oxide de chlore , plus oxigéné que l'acide hypochloreux , ne présente pas des caractères d'acidité au moins aussi marqués que ce dernier. Nous continuerons donc d'appeler ce gaz *acide chloreux* , et les sels qu'il forme avec les oxides basiques , seront par conséquent des *chlorites*.

L'acide chlorique  $Ch^2 O^5$  est entièrement comparable aux acides hypophosphorique et hyposulfurique ; il devrait porter le nom d'*acide hypochlorique*, en réservant celui d'acide chlorique, conformément aux règles de la nomenclature, pour le composé le plus oxygéné et en même temps le plus stable du chlore, appelé improprement *acide perchlorique*. L'acide chlorique se décompose en effet à chaud et même à la longue à froid en gaz acide chloreux et en acide perchlorique, à l'instar de l'acide hyposulfurique qui se transforme en acides sulfureux et sulfurique : aussi suffit-il de le chauffer très légèrement pour qu'il exhale une forte odeur de gaz acide chloreux, et qu'il se colore en jaune par suite de ce dernier gaz qui reste en partie dissous dans le liquide. L'analogie entre les acides du chlore et ceux du soufre serait parfaite, si la composition de l'acide perchlorique était représentée par  $Ch^2 O^6$ , ainsi que M. Gay-Lussac l'avait d'abord admis, d'après la nature de la réaction qui donne naissance à cet acide. Tous les phénomènes dans lesquels cet acide intervient ou se produit, s'expliquent mieux en lui donnant pour formule atomistique  $Ch^2 O^6$ . Il serait donc intéressant de reprendre l'analyse de ce composé acide, qui ne me semble pas avoir été faite avec toute la rigueur nécessaire pour inspirer une entière confiance.

## § II. Des chlorites.

Les chlorites ou les composés plus ou moins neutres, formés par l'acide chloreux avec les oxides basiques, et dont j'ai le premier, je pense, démontré l'existence



dans mon Mémoire déjà cité sur les chlorures d'oxides , sont des sels peu stables , tant à raison du peu d'énergie acide du gaz chloreux , qu'à raison du peu de stabilité de ce dernier. Ils sont cependant beaucoup plus stables que les hypochlorites de Balard , et ne se décomposent pas par une faible élévation de température ; ils précipitent le nitrate d'argent , et ont pour caractère distinctif de donner lieu , par l'addition d'un acide minéral ou d'un acide organique assez fort , même lorsque ceux-ci sont étendus d'eau , à une vive effervescence de gaz acide chloreux. Ceux que j'ai examinés jusqu'ici sont tous solubles dans l'eau : tels sont ceux de potasse , de soude , de baryte , de chaux. On les obtient facilement en faisant passer lentement du gaz acide chloreux , dégagé par le procédé du comte Stadion , à travers des dissolutions des trois premières bases ou à travers un lait de chaux. En y faisant passer ce gaz jusqu'à ce que le liquide refuse d'en prendre davantage , on obtient des solutions parfaitement neutres au papier de tournésol , fortement décolorantes , et laissant dégager une grande masse de gaz acide chloreux par l'addition d'un acide même très faible. Berzelius avait cru que dans ces circonstances il ne se forme qu'un mélange de chlorure et de chlorate ; mais quand on fait directement une forte solution de ces deux composés , et qu'on la sature même d'acide chloreux , elle ne dégage pas par l'addition d'un acide une quantité appréciable d'acide chloreux : preuve que les solutions salines obtenues dans le premier cas , sont de véritables composés d'acide chloreux et des bases alcalines.

**Ce qui a pu faire croire à la non-existence des chlo-**

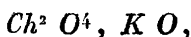
rites , c'est que pendant le passage de l'acide chloreux à travers une solution de potasse assez concentrée , il se forme au bout de peu de temps une grande masse de chlorate de potasse , et il reste en dissolution du chlorure de potassium. Mais la formation de ces sels n'a lieu que lorsque la solution est déjà chargée d'une certaine quantité de chlorite ; elle est subordonnée à l'insolubilité du chlorate dans la quantité de liquide sur laquelle on opère : ainsi , ils ne se produisent pas en saturant un lait de chaux d'acide chloreux , ni en employant une solution faible d'une partie de potasse pure sur trente parties d'eau. En tout cas , le chlorite de potasse ne peut pas être obtenu en solution aussi forte que le chlorure de potasse sans se décomposer , parce que sa décomposition spontanée produit proportionnellement beaucoup plus de chlorate que le chlorure d'oxide, ainsi que nous le verrons tout à l'heure. Comme le chlorate de soude est beaucoup plus soluble que celui de potasse , on conçoit qu'il devra être possible d'obtenir des solutions de chlorite de soude beaucoup plus fortes que celles de chlorite de potasse : aussi ayant fait passer du gaz acide chloreux à travers une dissolution d'une partie de soude à l'alcool sur 5 à 6 parties d'eau , jusqu'à ce qu'elle refusât d'en prendre davantage , j'ai obtenu une solution neutre fortement décolorante , n'ayant laissé déposer aucun sel pendant l'opération , et qui était tellement chargée de chlorite , qu'en versant sur quelques gouttes du liquide récemment préparé une goutte d'acide sulfurique , il en résulta une si vive effervescence de gaz chloreux , que par sa décomposition spontanée il y eut une forte explosion de produite.

L'acide chloreux , à la manière des autres acides , peut produire avec les bases des chlorites alcalins et des chlorites neutres. Et en effet , quand on fait passer du gaz acide chloreux à travers une solution alcaline , le gaz est d'abord absorbé sans colorer en aucune manière le liquide , qui conserve aussi une réaction alcaline , et ne laisse pas déposer de chlorate lors même qu'il est trop concentré. Ce premier chlorite produit , ayant une réaction alcaline , ne décolore pas sans l'intervention d'un acide , mais il laisse dégager beaucoup de gaz acide chloreux par l'addition des acides. On peut le concentrer à une faible chaleur ou , ce qui vaut mieux , dans le vide , sans qu'il subisse de décomposition , et on peut l'obtenir ainsi à l'état solide. J'ai même obtenu du chlorite de potasse alcalin en petits cristaux lamellaires très minces , que l'on aurait pris d'abord pour du chlorate de potasse ; mais qui s'en distinguait aisément par la vive effervescence d'oxide de chlore qu'il produisit par l'addition de l'acide sulfurique , étendu au moins de dix fois son poids d'eau , acide qui restait sans action sur le chlorate de potasse. La dissolution d'un tel chlorite alcalin se conserve indéfiniment à la température ordinaire à l'abri du contact de l'air à l'état solide. Ce chlorite se conserve *même dans l'air* sans altération , à moins qu'exposé à un air très humide il ne puisse tomber en déliquescence , et absorber ensuite l'acide carbonique de l'atmosphère.

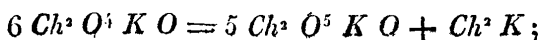
Lorsqu'on fait passer du gaz acide chloreux à travers la solution d'un chlorite de potasse alcalin ou à travers une solution potassée , jusqu'à ce qu'elle refuse d'en prendre davantage , il arrive une époque où elle com-

mence à se colorer par l'absorption du gaz acide. Alors elle perd sa réaction alcaline, et laisse bientôt déposer une grande quantité de chlorate de potasse, si on opère sur une forte solution alcaline et que le gaz acide continue à y passer; mais si la solution potassée est faible, on n'obtient qu'un chlorite neutre très décolorant, sans précipitation de chlorate. Ce liquide, lors même qu'il est déjà neutralisé par l'acide chloreux, absorbe encore une certaine quantité de cet acide qui lui donne alors une couleur jaune-fauve très foncée; mais cette dernière portion d'acide s'échappe en grande partie en laissant la solution quelque temps exposée à l'air, et elle en est chassée très promptement par une chaleur voisine de 80° C. Cette même chaleur, si elle est prolongée, finit par décomposer tout le chlorite en chlorate et chlorure.

Comme le chlorite de potasse neutre ne peut être obtenu en solution concentrée sans qu'il se décompose, on conçoit que lors de son évaporation spontanée, il doit se transformer en chlorate et chlorure. C'est effectivement ce qui a lieu; et en le laissant évaporer à froid sous une grande cloche, au dessus de la chaux vive, j'ai obtenu un résidu de chlorate et de chlorure à peu près dans le rapport de six parties en poids de chlorate contre une de chlorure de potassium: ce qui me fait croire que la composition du chlorite neutre de potasse doit être représentée par :

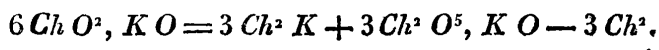


d'où



tormule qui rend assez bien raison des résultats obtenus , et montre que pour un atome de chlorure métallique il y a cinq atomes de chlorate formés : ce qui est l'inverse du produit de la décomposition spontanée des chlorures d'oxide. Tous les chlorites neutres au papier de tournesol , au moins ceux de potasse , de soude , de chaux et de baryte , qui sont les seuls que j'aie préparés jusqu'ici , se comportent de la même manière ; et soumis à l'évaporation spontanée sous des cloches au dessus d'une grande masse de chaux vive , ils ont laissé pour résidu un composé nullement décolorant , fusant sur les charbons ardents et ne dégageant de l'acide chloréux que par de l'acide sulfurique concentré : c'était du chlorate mêlé d'un peu de chlorure. Avec les chlorites de potasse et de soude , il était même facile de distinguer, après l'évaporation , les cristaux mixtes de chlorate et de chlorure , mais le premier était toujours beaucoup plus abondant que le second.

Il est facile de concevoir maintenant pourquoi les chlorites alcalins doivent être plus stables que les chlorites neutres ; c'est que par leur composition même ils ne sont pas susceptibles de se transformer en chlorate et chlorure , car on a :



C'est sans doute par une raison analogue qu'on peut évaporer , comme je l'ai reconnu , *jusqu'à siccité*, les chlorures de potasse et de soude , *avec excès de base* ou offrant une réaction alcaline , sans qu'ils se décomposent en chlorates et chlorures métalliques , comme le font constamment dans ce cas les chlorures d'oxides

neutres, c'est-à-dire, ceux qui ne font pas passer au bleu le papier de tournesol rouge, et qui ne précipitent pas le sublimé corrosif. J'ai constaté en effet qu'on pouvait évaporer, même à 50° C. du chlorure de potasse alcalin, et obtenir ainsi un composé sec amorphe fortement décolorant, et laissant dégager beaucoup de chlore par l'addition des acides les plus faibles. Ce qui explique comment certains chimistes sont parvenus à obtenir du chlorure de soude solide par une prompte évaporation, tandis que d'autres n'ont pu y réussir; c'est que les uns ont opéré sans doute sur du chlorure neutre, et les autres sur du chlorure alcalin.

Les chlorites avec excès d'acide chloreux, conservés en dissolution, finissent par devenir acides et par contenir de l'acide chlorique libre; ce qui est sans doute le résultat de la décomposition de l'acide chloreux excédant, qui, comme on sait, se transforme dans l'eau en acide chlorique et en chlore.

Les chlorites neutres dissous se décomposent en partie quand on y fait passer un courant d'acide carbonique; ce qui indique que l'acide chloreux ne tient que faiblement aux bases. Cependant, la décomposition n'est jamais totale, même en employant le chlorite de chaux et y faisant passer pendant plusieurs heures un courant d'acide carbonique. Pendant ce passage, on remarque que la solution de ce chlorite, si elle était incolore, se colore promptement par l'acide chloreux mis à nu. Ce dernier finit ensuite par être entraîné par le courant d'acide carbonique suffisamment prolongé, et alors le liquide qui s'était d'abord coloré, redevient de nouveau incolore, après quoi l'acide carbonique n'exerce plus

aucune action sur le liquide que l'on croirait entièrement décomposé ; mais il est facile de voir que dans cet état il contient encore beaucoup d'acide chloreux , puisque l'addition de l'acide sulfurique colore de nouveau le liquide en en dégageant une grande quantité d'acide chloreux. Il faut donc croire que l'acide carbonique a seulement le pouvoir de faire passer les chlorites neutres à l'état de chlorites alcalins ou de carbonato-chlorites.

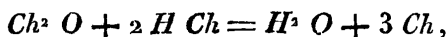
Les chlorites neutres exercent une action décolorante très énergique : ils ont aussi , comme le chlore et les chlorures d'oxides , un pouvoir oxidant très marqué et transforment instantanément le sulfure noir de plomb en sulfate blanc. Lorsqu'on les soumet à la distillation à la température de leur ébullition , ils laissent dégager un peu d'acide chloreux , et le résidu de la distillation est un mélange de chlorate avec un peu de chlorure métallique , offrant d'ailleurs une réaction alcaline sensible , provenant sans doute du dégagement partiel de l'acide chloreux ou de ce que le chlorite employé contenait encore un petit excès de base qui n'était point sensible au papier de tournesol en présence du chlorite neutre décolorant.

Un mélange de chlorite et de chlorure métallique dissous ne laisse encore dégager que du gaz chloreux par l'addition des acides ; ce qui montre que les chlorures d'oxides qui, dans les mêmes circonstances, ne dégagent que du chlore, ne peuvent point être considérés comme des mélanges de chlorites et de chlorures , ainsi qu'on l'avait d'abord présumé.

§ III. — *Des Hypochlorites.*

Les hypochlorites , dont la découverte est due à M. Balard de Montpellier , ont beaucoup d'analogie avec les chlorites , décolorent et ont un grand pouvoir oxidant comme eux. Ils sont assez stables quand ils sont avec excès de base ou qu'ils offrent une réaction alcaline, et on peut alors évaporer leurs solutions sans qu'ils se décomposent ; mais neutres, ils n'ont qu'une existence éphémère. La moindre élévation de température ou la concentration de la solution en détermine la décomposition en chlorure et chlorate , ordinairement, dit Balard, avec dégagement d'oxygène.

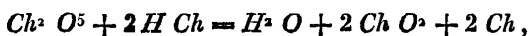
Ce qui distingue facilement les hypochlorites des chlorites , c'est que l'addition d'un acide n'en dégage que de l'acide hypochloreux pur ou mêlé de chlore , et que si l'hypochlorite est préalablement mêlé d'une suffisante quantité de chlorure métallique , l'acide n'en dégage que du chlore pur ; ce qui résulte, sans doute , de l'action de l'acide chlorhydrique dégagé du chlorure sur l'acide hypochloreux de l'hypochlorite , d'où une décomposition mutuelle des deux acides , conformément à la formule



qui exprime la réaction connue de l'acide chlorhydrique sur l'acide hypochloreux. Ce phénomène, qui ne s'observe pas avec les chlorites mêlés de chlorures , parce que l'acide chlorhydrique n'a pas d'action sur l'acide chloreux , est absolument analogue à celui de l'action d'un



acide sur un mélange de chlorure et de chlorate , acide qui , s'il est assez fort , dégage de ce mélange salin à froid et avec effervescence , du gaz chloreux mêlé de son volume de chlore , comme je l'ai reconnu par expérience ; ce qui est aussi conforme à la formule



qui exprime la réaction de l'acide chlorhydrique sur l'acide chlorique , réaction qui ne donne pas lieu à froid à de l'eau et à du chlore , comme on le dit généralement , mais qui produit , comme je l'ai constaté , un abondant dégagement de gaz acide chloreux mêlé de chlore. Cette réaction facilite aussi singulièrement la décomposition des chlorates et des chlorures par les acides ; car j'ai reconnu que de l'acide sulfurique étendu de son volume d'eau , qui , à la température ordinaire , n'a point d'action bien sensible ni sur le chlorate de potasse , ni sur le chlorure de potassium , produit néanmoins leur décomposition quand ils sont réunis , et donne lieu à un vif dégagement de gaz chloreux mêlé de son volume de chlore. Par la même raison , un mélange d'iodure de potassium et d'iodate de potasse en solution , se décompose par tout acide faible , même l'acide carbonique avec précipitation d'iode , comme l'a reconnu M. Gay-Lussac ( *Ann. de Chimie* , tome xci , pag. 86 et 87. ) Ce phénomène résulte encore de ce que l'acide iodique et l'acide iodhydrique se décomposent mutuellement avec formation d'eau et précipitation d'iode.

La propriété des hypochlorites de laisser dégager du chlore par l'addition d'un acide faible , lorsqu'ils sont préalablement mêlés d'un chlorure métallique , pro-

priété qui les rapproche beaucoup des chlorures d'oxides, n'a pas peu contribué à faire croire que ces derniers ne seraient que des mélanges de chlorures et d'hypochlorites, et que ce serait à ceux-ci qu'ils doivent leurs principales propriétés, et notamment leur vertu décolorante. Mais cette circonstance ne peut pas plus nous porter à regarder les chlorures d'oxides comme des mélanges de chlorures métalliques et d'hypochlorites, que la précipitation de l'iode d'un mélange d'iodure de potassium et d'iodate de potasse, par un acide faible, ne peut nous autoriser à confondre avec ces mélanges dissous incolores un iodure d'oxide que la couleur seule, indépendamment des autres propriétés, suffit pour en distinguer.

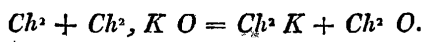
Les hypochlorites, lors même qu'ils sont mêlés de chlorures métalliques, se distinguent encore des chlorures d'oxides, en ce qu'une faible élévation de température les décompose toujours, ordinairement avec dégagement d'oxygène, suivant Balard (*Ann. de Chim. et de Phys.*, tom. LVII, pag. 299); tandis que ce dégagement ne se manifeste jamais, comme je l'ai reconnu, quand on fait bouillir du chlorure de potasse. Celui-ci résiste d'ailleurs facilement à une température de 50° à 60° sans se décomposer, et quand il n'est point avec excès de chlore, on peut même le chauffer au delà de 80° C. sans qu'il se décompose. Les hypochlorites sont des sels très peu stables, et se décomposent spontanément en été au bout de peu de jours; les chlorures de potasse et de soude se conservent au contraire très long-temps à l'abri de l'air et de la lumière.

Les chlorures de potasse et de soude avec excès de

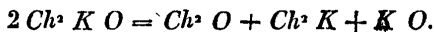
chlore , tels qu'on les obtient en les préparant par la voie directe , c'est-à-dire , en faisant passer du chlore à travers une solution de l'oxide jusqu'à ce qu'elle refuse d'en prendre davantage , nous offrent une propriété bien remarquable qui n'a pas encore été signalée , et qui ne peut guère s'expliquer dans la supposition que ce seraient des hypochlorites mêlés de chlorures. Cette propriété , que j'ai constatée avec soin , consiste en ce que , soumis à la distillation dans une cornue de verre communiquant avec un récipient , ils se décomposent à la température de leur ébullition sans dégager de l'oxigène ni même une quantité notable de chlore , mais en produisant de l'acide hypochloreux qui va se condenser avec la vapeur d'eau dans le récipient de l'appareil distillatoire. Le liquide distillé ainsi obtenu jouit en effet de toutes les propriétés de l'acide hypochloreux de Balard ; il a la même odeur , décolore comme lui , décompose comme lui , à froid , l'acide oxalique avec effervescence d'acide carbonique , dégage comme lui du chlore du chlorure de sodium , exerce la même action sur la limaille de fer , mais plus lentement , à raison de l'état de dilution dans lequel il se trouve. Quand on fractionne les produits de la distillation , on trouve que la première portion de liquide recueillie contient un peu de chlore libre , au moins à en juger par l'odorat ; mais le liquide qui vient ensuite a l'odeur et toutes les propriétés caractéristiques de l'acide hypochloreux de Balard. On doit en général arrêter la distillation lorsque le chlorure d'oxide est distillé à moitié , parce que le liquide restant dans la cornue est alors presque entièrement décomposé , et n'offre plus que du chlorure mé-

tallique neutre, mêlé de tant soit peu de chlorate dont la formation ici ne me paraît qu'accidentelle.

Quand, au lieu de distiller ainsi des chlorures de potasse et de soude avec excès de chlore, on distille des chlorures neutres obtenus par double décomposition avec le chlorure de chaux, ou que l'on distille du chlorure de chaux lui-même, il ne passe en distillation que de l'eau contenant au plus quelques faibles traces à peine appréciables d'acide hypochloreux ou de chlore. Les formules atomistiques rendent parfaitement raison de cette diversité de résultats ; car on a



Ainsi le chlore libre ou excédant qui existe ordinairement en quantité notable dans un chlorure de potasse ou de soude, fait par la voie directe, peut, à raison de son affinité pour l'oxygène, favoriser la décomposition du chlorure d'oxide qui tend toujours à se transformer en chlorure métallique, et donner ainsi naissance à de l'acide hypochloreux. Sans ce chlore libre, il serait impossible de se rendre compte, dans cette circonstance, de la formation de l'acide hypochloreux, à moins de supposer que le résidu de la distillation ne devienne alcalin, ce qui n'est pas. Car on devrait avoir alors



Le résultat de cette distillation des chlorures de potasse ou de soude, sursaturés de chlore, ne paraît guère explicable, dans l'hypothèse de Balard sur leur composition, puisqu'il faudrait que le chlore excédant décomposât l'hypochlorite et réagît ensuite sur l'oxide mis à

nu, de manière à former encore avec lui de l'acide hypochloreux qui se dégage et un chlorure métallique neutre qui reste, réaction très compliquée et peu admissible.

On sait aussi que l'acide hypochloreux liquide versé sur un chlorure métallique de la première section, tel que le chlorure de sodium, se décompose avec effervescence de chlore, et que l'on a pour résidu un composé identique au chlorure de soude décolorant obtenu par la voie ordinaire. Cette réaction est facile à concevoir d'après la formule



Or, ceux qui admettent que les chlorures d'oxides sont des mélanges de chlorures métalliques et d'hypochlorites, doivent supposer, avec Balard (*Annales de Chimie et de Physique*, tome LVII, page 266), que l'acide hypochloreux décompose partiellement les chlorures des métaux alcalins avec formation d'un mélange de chlorure et d'hypochlorite; mais il est difficile, pour ne pas dire impossible, de croire que l'acide hypochloreux puisse décomposer un chlorure métallique en transformant ces composés très stables en composés aussi éphémères que le sont les hypochlorites.

Au reste, Balard a observé que l'acide hypochloreux ne peut pas s'unir au peroxide de fer (*Annales*, t. LVII, p. 296), tandis que Grøuvellé a fait connaître un chlorure décolorant soluble de peroxide de fer; ce qui a obligé Balard de considérer le chlorure décolorant comme un mélange d'acide hypochloreux et de perchlorure de fer, et il explique ainsi comment ce composé peut donner

de l'acide hypochloreux par la distillation ; mais le chlorure de potasse, préparé directement et sursaturé de chlore, donne aussi de l'acide hypochloreux par la distillation, avec un résidu de chlorure métallique ; ce qui doit faire penser que le chlorure décolorant de peroxide de fer a une composition analogue. Je suis même porté à croire que la formation de l'acide hypochloreux, dans le procédé de préparation de Balard, avec l'oxide mercuriel, est subordonnée à la production d'un chlorure d'oxide décolorant ; car en projetant de l'oxide rouge de mercure délayé dans de l'eau, dans un flacon plein de chlore, et agitant, on voit généralement le tout se dissoudre, si on n'a pas employé un excès d'oxide de mercure ou trop peu d'eau, et il se produit alors un simple chlorure d'oxide mercuriel très décolorant, contenant tout l'oxide de mercure dissous. En distillant ce chlorure, il doit nécessairement donner de l'acide hypochloreux, même sans présence d'un excès de chlore, et convient par conséquent mieux que tout autre chlorure d'oxide à la préparation de l'acide hypochloreux ; car on a



Comme l'oxido-chlorure de mercure est très peu soluble, on conçoit que, quand on fait du chlorure d'oxide de mercure en agitant de l'oxide rouge de mercure dans un flacon, avec du chlore et de l'eau, et qu'on emploie assez d'oxide mercuriel pour absorber ou neutraliser tout le chlore, et surtout en employant peu d'eau, le chlorure d'oxide mercuriel pourra se décomposer, au

moins en partie, à mesure qu'il se forme, par suite de l'insolubilité de l'oxido-chlorure de mercure, et produire ainsi par sa décomposition de l'acide hypochloreux qui restera dissous et retiendra un peu d'oxide de mercure, ou plutôt sera mêlé à un peu de chlorure d'oxide non décomposé, tandis que l'oxido-chlorure de mercure se dépose comme dans le procédé de préparation recommandé par Balard. D'après cela, il est facile de voir que le chlorure d'oxide de mercure, surtout quand il est employé en solution très concentrée, de manière à se décomposer spontanément en acide hypochloreux et en oxido-chlorure insoluble, doit pouvoir donner un acide hypochloreux beaucoup plus concentré que les chlorures de potasse ou de soude qui ne sont pas susceptibles d'une pareille décomposition, et qui au reste doivent contenir un excès de chlore pour donner naissance à cet acide par leur décomposition.

La distillation des chlorures décolorans d'oxides de zinc et de cuivre, obtenus en projetant les oxides hydratés mêlés d'eau dans un flacon plein de chlore, comme l'a indiqué Grouvelle, donne encore les mêmes produits que celle du chlorure d'oxide de mercure; ce qui doit faire croire que la réaction, dans tous ces cas, est absolument analogue.

C'est sans doute parce que les oxides de mercure et de zinc forment avec le chlore des chlorures d'oxides très solubles, que leurs sels ne sont pas précipités par les chlorures neutres des oxides de la première section, comme le sont les autres sels métalliques des quatre dernières sections; et c'est même là un excellent moyen, comme je l'ai reconnu, de voir si une solution de po-

tasse ou de soude est saturée de chlore, en constatant qu'elle ne précipite plus les solutions de sublimé corrosif.

Balard allègue surtout comme preuve de l'identité des hypochlorites avec les chlorures d'oxides solubles, leur grande vertu décolorante et oxidante, qui est semblable à celle de ces derniers. Comme ceux-ci, dit-il, ils transforment en sulfates les sulfures récemment précipités, et peuvent ainsi servir, aussi bien que l'eau oxigénée, à la restauration des tableaux dans lesquels la couleur blanche employée par le peintre a pris une couleur noire par le changement du carbonate de plomb en sulfure (*Annales de Chimie et de Physique*, tome LVII, page 301); mais les chlorites produisent absolument le même effet, comme je l'ai constaté plus d'une fois; ils décolorent aussi bien que les hypochlorites lorsqu'ils ne sont pas avec excès de base, et cependant on ne saurait les confondre avec les chlorures d'oxides.

On a encore rapporté en faveur de l'opinion de Berzélius, sur la composition des chlorures d'oxides, la manière d'agir du nitrate d'argent neutre sur ces composés. Il se forme, suivant Balard, par le mélange des deux solutions, un précipité de chlorure d'argent, et la liqueur surnageante est pendant quelques instans très-décolorante; mais elle se trouble bientôt et se décompose; ce qui montre, dit-on, qu'il y a eu d'abord formation du chlorure d'argent précipité et de chlorite ou d'hypochlorite, qui est resté dissous pendant quelques instans sans décomposition; ce qui annoncerait que le chlorure d'oxide décolorant est un mélange de chlore métallique et de chlorite; mais il est bien plus naturel d'admettre



que, dans l'action du nitrate d'argent sur le chlorure de chaux ou de potasse, il s'est formé d'abord du chlorure décolorant d'oxide d'argent, et que ce dernier, à peine formé ou au moment même de sa formation, s'est décomposé spontanément en chlorure et en chlorate par suite de l'insolubilité du premier; de même que nous voyons le chlorure de potasse en solution concentrée se décomposer de la même manière par suite de l'insolubilité du chlorate.

Rien ne prouve donc jusqu'ici que les chlorures décolorans soient des mélanges d'hypochlorites et de chlorures métalliques. Tous les faits s'accordent, au contraire, à faire regarder ces composés comme des combinaisons faibles de chlore et d'un oxide basique; c'est ce que j'ai montré encore dans mon Mémoire sur les chlorures d'oxides, publié dans le tome x des Mémoires couronnés de l'Académie de Bruxelles. Rien ne répugne, du reste, à admettre l'existence de pareils composés; car il ne paraît pas démontré encore que le soufre, dont l'action sur les oxides a d'abord donné naissance à l'hypothèse de Berzélius, sur la composition des chlorures d'oxides, ne puisse, dans certaines circonstances, s'unir également aux oxides en nature et former des sulfures d'oxides. Ce qui tend à le faire croire, c'est que le soufre hydraté, obtenu par précipitation, se dissout, comme je l'ai reconnu, à une température très peu élevée, à celle de 10 à 20°, dans une solution de soude ou de potasse, qui se colore dès les premières portions de soufre dissoutes, et que ce soufre, traité par l'acide chlorhydrique, ne donne qu'un précipité de soufre sans hydrure, et sans aucun dégagement d'hydrogène sulfuré. Je suis porté à croire

que dans tous les sulfures alcalins faits par la voie humide, il existe une portion de sulfure qui est simplement à l'état de sulfure d'oxide. Aussi est-il facile de constater que le polysulfure de potassium ou de calcium fait par ce procédé est d'un emploi peu avantageux pour la préparation de l'hydrure de soufre, et qu'en versant l'un ou l'autre dans de l'acide chlorhydrique avec les précautions ordinaires, on n'obtient qu'un hydrure de soufre *mêlé de beaucoup de soufre hydraté*; tandis que le polysulfure obtenu en dissolvant du soufre à chaud dans une solution de monosulfure de potassium produit par la réduction du sulfate par le charbon, donne, dans les mêmes circonstances, un hydrure de soufre *pur* sans mélange d'une quantité appréciable de soufre à l'état libre. Je sais que cette différence de résultats peut aussi être attribuée, au moins en partie, à la présence de l'hyposulfite dans les sulfures obtenus par la voie humide; mais rien ne montre que ce dernier y existerait en assez grande quantité pour rendre parfaitement raison de ce phénomène.

*Note supplémentaire.*

Ce Mémoire était déjà terminé, lorsque voulant dans mon cours de chimie ne laisser aucun doute que la formation du chlorate de potasse dans l'absorption du chlore, par une solution de cet alcali, est entièrement le résultat de la décomposition du chlorure de potasse préalablement formé, et que cette décomposition n'est que l'effet de l'insolubilité du chlorate, et nullement dépendant de la chaleur qui se produit pendant l'absorption du

chlore ; comme l'avait présumé Morin (*Ann. de Chim. et de Phys.*, tome xxxvii, pag. 146), je fis passer du chlore à travers une solution bouillante d'une partie de potasse sur quatre parties d'eau. Le chlore fut absorbé en grande quantité, comme si la solution potassée eût été froide, et il ne se produisit qu'un chlorure d'oxide *excessivement décolorant*, sans dépôt de chlorate. Lorsque la solution était saturée de chlore (ce que je reconnus à ce qu'elle ne précipita plus le sublimé corrosif), je laissai refroidir ; il se fit alors au bout de quelque temps un abondant dépôt de chlorate de potasse, et la solution perdit presque tout son pouvoir décolorant, au point qu'une bande de papier de tournesol, rougie par un acide, qui, dans la solution bouillante, se trouvait *instantanément blanchie*, dut séjourner pendant quelques minutes dans le liquide refroidi avant d'être décolorée : ce qui est une preuve que le dernier liquide contenait beaucoup moins de chlorure de potasse que le liquide bouillant, et que c'est aux dépens de ce chlorure que s'est formé, lors du refroidissement, le chlorate de potasse déposé. Celui-ci d'ailleurs était tout aussi abondant que si on eût opéré à froid. ( Voir aussi mon Mémoire déjà cité sur les chlorures d'oxides, page 7. )

Cette expérience me semble fournir encore un argument puissant contre l'opinion de ceux qui assimilent les chlorures d'oxides aux hypochlorites. Ces derniers sels, en effet, étant très peu stables, et se décomposant par la moindre élévation de température, d'après les observations de Balard, il est impossible d'admettre que dans le passage du chlore à travers une solution bouil-

lante de potasse, il puisse se former un hypochlorite, et cependant on obtient ainsi un liquide très décolorant, tout-à-fait identique au chlorure de potasse. Celui-ci est donc d'une tout autre nature que les hypochlorites préparés, en saturant un alcali par l'acide hypochloreux. Aussi est-il facile de reconnaître que les chlorures de potasse ou de soude non sursaturés de chlore, tels que ceux qu'on obtient par double décomposition avec le chlorure de chaux, peuvent être long-temps tenus bouillans sans rien perdre de leur vertu décolorante, et qu'ils ne se décomposent que lorsque leurs solutions, par l'évaporation, sont devenues assez concentrées pour donner naissance à un chlorate insoluble dans la quantité de liquide restante.

Il suit de ce qui précède, que lorsqu'on veut retirer du chlorate de potasse du chlorure de cet alcali, si ce chlorure est sans excès de chlore, comme lorsqu'on l'a obtenu en précipitant le chlorure de chaux par le carbonate de potasse, on peut le concentrer à la température de son ébullition; sans qu'il en résulte une perte de produit; mais si le chlorure de potasse est avec excès de chlore, comme l'est ordinairement celui que l'on prépare par la voie directe, en faisant passer du chlore par une solution de potasse jusqu'à ce qu'elle refuse d'en absorber davantage, il ne faut pas, lorsqu'on veut transformer tout le chlorure d'oxide en chlorate, évaporer la solution décolorante à 100°, parce qu'on la décomposerait en partie en acide hypochloreux qui se dégagerait et en chlorure de potassium, comme nous l'avons vu plus haut. Il faut donc, dans ce cas, pour obtenir le plus de chlorate de potasse possible, évaporer

simplement la solution de chlorure d'oxide à une température de 50° à 60° C. au plus, afin de ne pas donner lieu à la formation et au dégagement d'acide hypochloreux, d'où une perte de produit, vu qu'une portion de chlorure d'oxide se transforme dans ce cas en chlorure métallique, sans production d'une portion correspondante de chlorate de potasse.

---

*Explication du Phénomène que l'on observe en versant de l'Eau sur des Corps chauffés jusqu'au Rouge ;*

PAR A. BAUDRIMONT.

Le phénomène que l'on observe en versant de l'eau sur des corps chauffés jusqu'au rouge est resté jusqu'à présent sans explication plausible. Quoique, par cela même, il ait dû généralement exciter l'intérêt et la curiosité, il n'a été l'objet que d'un très petit nombre de publications. M. Lechevallier, qui s'en est occupé d'une manière toute spéciale, s'exprime en ces termes : « On a reconnu qu'en laissant tomber de l'eau goutte à goutte dans un creuset de platine chauffé au rouge blanc, on pouvait le remplir entièrement et le conserver long-temps dans cet état sans que l'évaporation fût considérable ; mais que si on enlevait le creuset du feu et qu'on le laissât refroidir, dès qu'il parvenait au-dessous du rouge blanc, l'eau entraînait tout-

« à-coup dans une vive ébullition, et se transformait  
 « très rapidement en vapeurs. » On lit plus loin : « Après  
 « avoir mis de l'eau dans un vase de platine incandes-  
 « cent, je l'ai fermé parfaitement avec un bouchon de  
 « même métal, et, l'ouvrant après un certain temps,  
 « j'ai reconnu que la tension intérieure de la vapeur  
 « d'eau n'avait pas augmenté. D'où l'on peut conclure  
 « que la température du liquide n'avait pas monté,  
 « quoique pendant ce temps il n'y eût pas eu de perte  
 « de vapeur. » Enfin M. Lechevallier termine par ces  
 conclusions : « D'après ces faits, on doit conclure que  
 « la température de l'eau chauffée dans un vase incan-  
 « descent est dans tous les cas moindre que 100°; par con-  
 « séquent que le principe de l'équilibre de température  
 « dans un espace fermé, qui, jusqu'à présent a été con-  
 « sidéré comme fondamental dans la théorie de la cha-  
 « leur, ne saurait plus être admis, et que ce principe  
 « éprouve des exceptions dans certaines circonstances,  
 « résultat qui paraît inexplicable, soit dans le système  
 « de l'émission, soit dans le système des vibrations que  
 « l'on considère actuellement. » (*Journal de pharmacia*, t. xvi, p. 666 et suiv. )

Perkins avait aussi remarqué qu'en pratiquant une petite ouverture dans un générateur, il se faisait d'abord un écoulement de vapeur, qui cessait aussitôt que le vase atteignait la température rouge. Cette observation et celle de M. Lechevallier, qui sont dans le même sens, sont les seules qui s'opposent à l'explication du phénomène, et elles paraissent loin d'avoir été faites avec tous les soins convenables; on peut même dire qu'elles offrent des contradictions évidentes; car, puisqu'il est

s'évapore, quelque lente que soit son évaporation, *il faut nécessairement qu'il y ait écoulement de vapeur dans un vase ouvert, et augmentation de tension dans un vase fermé.*

Pour démontrer l'inexactitude de ces observations, j'ai cru devoir entreprendre les expériences suivantes : 1° Déterminer la température du liquide soumis à l'expérience dans des vases rouges à différens degrés ; 2° voir si la température de l'eau bouillante s'abaisse en la versant dans un vase rouge, et jusqu'à quel point cela a lieu ; 3° chercher le temps nécessaire pour l'évaporation d'une quantité d'eau déterminée, placée dans différentes circonstances ; 4° faire les mêmes observations sur d'autres liquides que l'eau ; 5° enfin, réaliser le phénomène dans un vase fermé et muni d'un manomètre.

## I.

Le moyen que j'ai employé pour déterminer la température de l'eau placée dans un vase rouge, n'est point d'une grande exactitude, mais il donne une approximation suffisante pour l'explication du phénomène, et c'est le seul but vers lequel je me suis dirigé. Je faisais usage d'une capsule de platine rougie jusqu'à son bord ; après y avoir introduit de l'eau et l'y avoir laissée séjourner pendant un temps suffisant, je la versais rapidement dans un petit verre à expérience, contenant 5 grammes d'eau dont la température était déterminée au moyen d'un petit thermomètre très exact et très sensible. Celle du mélange était prise immédiatement. Le thermomètre montait très vite et descendait presque aussitôt par l'action du vase qui refroidissait le liquide ; on ne tenait

compte que du maximum observé. La rapidité de l'observation rendait à peu près nulle l'action du vase, celle du thermomètre seulement pouvait apporter une erreur notable, mais comme les différences de température qu'il indiquait n'étaient que de 4 à 5°, comme sa masse était fort petite, comme la chaleur spécifique du mercure n'est que la trente-deuxième partie de celle de l'eau, et comme je ne voulais qu'une approximation, ainsi que je l'ai dit, j'ai cru pouvoir négliger son influence.

Le poids de l'eau chaude a été déterminé en pesant le verre avant et après son addition.

La température a été déterminée en multipliant l'accroissement de température que subit l'eau froide en y ajoutant l'eau chaude, par le rapport du poids du mélange à celui de l'eau ajoutée. Soient  $M$  la masse totale de l'eau ou du mélange,  $m$  le poids de l'eau chaude,  $t$  la différence des températures de l'eau froide et du mélange,  $T$  la température cherchée, on a :

$$\frac{M}{m} \times t = T.$$

Température du vase.	Température des 5 gramm. d'eau.	Température du mélange.	Poids de l'eau ajoutée.	Température trouvée.
Rouge obscur.	12°,3	14°,3	08r,29	36°,48
Rouge. . . . .	13°	17°,5	08r,50	49°,5
Rouge blanc .	13°	18°,5	08r,61	50°,61

## II.

L'expérience SUILLIAD Université LIME a été faite comme les précé-



dentes, mais avec cette différence, que l'on versait de l'eau bouillante dans le vase rouge.

La température de l'eau froide était de  $12^{\circ},2$ , celle du mélange était de  $16^{\circ},5$ , le poids de l'eau chaude était de  $0^{\text{gr}},5$ , ce qui donne  $47^{\circ},3$  pour le résultat cherché; température qui s'éloigne peu de celles qui ont été observées en employant de l'eau à  $13^{\circ}$  dans les mêmes circonstances..

### III.

J'ai cru devoir déterminer le temps de l'évaporation de l'eau à des températures variables : d'abord la plus basse à laquelle le phénomène peut avoir lieu, puis en augmentant graduellement jusqu'au rouge blanc. Pour que toutes les circonstances initiales dépendantes de l'eau soient les mêmes, elle a été constamment mesurée dans une pipette graduée très étroite. Son volume à  $8^{\circ}$  correspondait à un poids de  $0^{\text{gr}},465$  : voici ce que j'ai observé.

Température du vase (1).	Temps de l'évaporation.
Température la plus basse (2)..	3' 7 <sup>''</sup>
— rouge obscur.....	2' 18 <sup>''</sup>
— rouge cerise.....	1' 59 <sup>''</sup>
— rouge.....	1' 39 <sup>''</sup>
— rouge vif.....	1' 22 <sup>''</sup>
— rouge blanc.....	1' 6 <sup>''</sup>

(1) La température n'ayant pu être mesurée exactement, je me suis servi des termes usités de rouge, rouge cerise, etc., pour rendre à peu près compte des circonstances de l'opération.

(2) Le vase ne paraissait point rouge dans le jour à la lumière diffuse.

Il résulte des expériences rapportées dans ce paragraphe, que toutes les circonstances étant égales, l'évaporation est d'autant plus rapide que la température du vase est plus élevée.

## IV.

Les observations qui précèdent étaient plus que suffisantes pour conduire à l'explication des faits; cependant j'ai cru devoir les étendre en agissant sur d'autres liquides que l'eau.

Noms des substances.	Poids.	Temps de l'évaporat.
Acide sulfurique.....	0 <sup>r</sup> ,062	0' 24"
	0 ,124	0' 33"
	0 ,186	0' 40"
	0 ,310	0' 54"
Esprit de bois.....	0 ,340	0' 49"
	1 ,370	1' 36"
Alcool.....	0 ,270	0' 35"
	2 ,280	1' 47"
Ether hydrique.....	0 ,450	0' 27"
	1 ,430	0' 57"
Essence de térébenthine.	0 ,490	0' 25"

On voit par ces expériences que, indépendamment des différences qui sont apportées par la nature de chaque substance, le temps de l'évaporation n'est pas proportionnel aux quantités de liquide employées, mais qu'il croît à mesure qu'on les augmente.

Les différentes substances dont il vient d'être question n'ont point été essayées dans les mêmes circonstances; car j'ai observé que la température la plus basse à

laquelle le phénomène pouvait avoir lieu variait avec la nature de chacune d'elles , qu'il avait lieu pour l'éther quand il ne pouvait se manifester pour l'alcool , qu'il avait lieu pour celui-ci quand il ne se réalisait point encore avec l'eau , et qu'il en était de même de celle-ci à l'égard de l'acide sulfurique. Cet acide ne présente même le phénomène en question qu'à une température rouge très voisine de celle à laquelle l'éther et l'alcool s'enflamment ; ce qui , dans ces expériences , m'a empêché d'opérer dans des circonstances égales.

L'acide sulfurique répand des vapeurs blanches très visibles ; mais le phénomène est encore plus curieux à observer quand un liquide est enflammé ; il ne cesse point pour cela d'avoir lieu , seulement il dure moins long-temps. On ne peut douter de la formation d'une vapeur dans ce cas , puisque la flamme n'est rien autre chose qu'un corps aériforme en ignition.

Voulant opérer sur différens liquides placés dans des circonstances aussi égales que possible , j'ai cherché une température moyenne et élevée à laquelle ils pouvaient s'évaporer lentement. Cependant , quelque soin que j'aie pris , le sulfure de carbone a toujours pris feu à la température où les autres expériences étaient possibles. J'ai cru encore devoir opérer sur des volumes égaux en mesurant le liquide avec la pipette dont il a été question dans le troisième paragraphe. Cette série d'expériences étant terminée , la capsule de platine a été portée à une température telle , qu'il fût impossible d'y introduire un des liquides inflammables sur lesquels j'ai opéré sans qu'il prît feu immédiatement. Dans ces expériences comme dans les précédentes , le volume du liquide a

toujours été le même, et le temps de son évaporation a été mesuré aussi exactement que possible.

Noms des substances.	Temps de l'évaporat.	Temps de la combustion.
Eau.....	1' 42 <sup>h</sup>	
Acide nitrique.....	1' 41 <sup>h</sup>	
Acide sulfurique.....	1' 16 <sup>h</sup>	
Sulfure de carbone.....		0' 43 <sup>h</sup>
Esprit de bois.....	1' 14 <sup>h</sup>	0' 35 <sup>h</sup>
Alcool.....	1' 6 <sup>h</sup>	0' 36 <sup>h</sup>
Ether.....	0' 33 <sup>h</sup>	0' 15 <sup>h</sup>
Essence de térébenthine..	0' 29 <sup>h</sup> (1)	0' 15 <sup>h</sup>

Il est remarquable que la durée de l'évaporation d'un liquide est sensiblement diminuée de moitié quand cette évaporation a lieu au milieu de la flamme qu'il produit par sa combustion.

## V.

Puisqu'il était évident que tous les liquides soumis à l'expérience s'évaporaient entièrement, il était sans doute inutile de la répéter dans un vase fermé et muni d'un manomètre. Cependant, j'ai cru devoir le faire pour démontrer par les mêmes moyens l'inexactitude des expériences de Perkins et de M. Lechevallier. Pour cela, je me suis servi d'un tube de verre vert de quinze millimètres de diamètre et de quatorze centimètres de

---

(1) Il est difficile d'opérer sur l'essence de térébenthine, car elle s'enflamme à un point très voisin de celui auquel elle présente le phénomène de l'évaporation lente à une température élevée.

longueur. Je l'ai fermé à l'une de ses extrémités, et à l'autre j'ai adapté un bouchon percé de trois trous, dont l'un recevait un tube effilé; le second, un manomètre ouvert à mercure, et le troisième une espèce de pipette dans laquelle se trouvait un piston qui me permettait d'injecter de l'eau dans le tube en le maintenant complètement et constamment fermé. La partie inférieure du tube a été entourée de clinquant recuit, afin qu'il pût être fortement chauffé sans se déformer. Après l'avoir fixé sur un support convenable, son bouchon et les instrumens qu'il portait ont été isolés du foyer par une lame de clinquant très brillante.

Le tube effilé que je n'avais point fermé était destiné à donner issue à l'air dilaté, et, aussitôt que la température parut assez élevée et à peu près stationnaire, il fut soudé. Le manomètre monta alors; mais il s'arrêta bientôt et de l'eau fut injectée dans le tube.

On vit qu'elle s'était formée en gouttelettes, car en se balançant elle remonta jusqu'au dessus du clinquant. Le manomètre monta lentement, puis redescendit après son évaporation, parce que la température de tout l'appareil n'était pas uniforme. De nouvelle eau fut injectée, le manomètre remonta lentement, et l'observation fut répétée un nombre de fois plus que suffisant pour ne pas laisser le moindre doute sur l'ascension du mercure dans le manomètre.

En injectant une plus grande quantité d'eau à la fois, elle s'évapora rapidement et le manomètre monta très brusquement; alors le verre avait été mouillé; aussi fut-il fendu en plusieurs endroits.

*Résumé général et conclusions.*

Quand on examine le phénomène de l'évaporation lente à une température élevée, et que l'on multiplie les moyens d'observation, on voit que plusieurs liquides versés sur des corps rouges (1) peuvent ne point les mouiller, qu'ils prennent alors une forme variable qui dépend de celle du vase et de plusieurs conditions qui leur sont propres ; telles que la quantité, l'adhésion, la pesanteur, etc. Lorsque leur forme n'est point sphéroïdale, elle présente celle d'un ellipsoïde aplati dont les axes varient à chaque instant par leur dimension et leur position, quelquefois celle de deux ellipsoïdes pénétrés et croisés. Le liquide tourne sur lui-même, et son mouvement devient très rapide lorsqu'il n'occupe plus qu'un très petit volume. Il s'éloigne des parois du vase à mesure qu'on le chauffe davantage ; de manière qu'à une température très élevée il semble flotter dans l'air. Le liquide s'évapore lentement et sans ébullition. Son évaporation est d'autant plus rapide qu'il est en plus grande quantité et que la température du vase est plus élevée. Les températures finales du liquide paraissent être les mêmes quelle que soit celle à laquelle il a été employé (2). La température la plus basse à laquelle le phénomène peut avoir lieu varie avec la nature du liquide. Il en est

---

(1) Je me suis assuré que le phénomène avait lieu en versant l'eau sur le platine, le verre, la porcelaine, etc., pourvu qu'ils fussent à une température assez élevée.

(2) Je n'ai point cherché à déterminer la température des autres liquides que l'eau, quoique je sois persuadé qu'elle doit varier pour

de même du temps de l'évaporation, et celle-ci est une fois moins longue quand le liquide est enflammé.

. Tous ces phénomènes s'expliquent avec la plus grande facilité par l'évaporation du liquide. En effet, un liquide porté dans un vase à une température élevée doit s'échauffer en dessous. La quantité de vapeur produite doit le soulever si elle a été formée assez rapidement pour l'empêcher d'adhérer au vase. Il ne peut alors s'échauffer que par rayonnement ; mais comme il produit constamment de la vapeur qui lui enlève de la chaleur par le contact, il s'ensuit que la température du liquide ne peut s'élever beaucoup et que son ébullition est absolument impossible ; car, pour qu'elle ait lieu, il faut qu'il adhère à la paroi du vase qui le renferme, afin que la vapeur, s'appuyant sur elle, puisse vaincre la cohésion du liquide plutôt que son adhésion avec le vase (1). Dans le cas où le liquide adhère au vase qui le contient, son évaporation est alors très rapide, non seulement parce

chacun d'eux selon le point de leur ébullition, leur quantité et la chaleur latente de leur vapeur, parce que le procédé que j'ai employé pour l'eau ne leur était applicable qu'en les supposant d'une pureté absolue ; je m'en étais rapproché autant que possible, mais j'ai encore craint de trop grandes erreurs.

(1) Ces phénomènes se rattachent à l'explication des *soubresauts* que présentent les liquides qui ont un point d'ébullition fort élevé. J'y reviendrai peut-être un jour.

La température de la vapeur qui se produit dans cette circonstance doit être beaucoup plus élevée que celle qui se forme au point d'ébullition du liquide, car j'ai reconnu que l'acide nitrique était décomposé et produisait d'abondantes vapeurs rouges d'acide hyponitrique, ce qui n'a lieu que quand on en fait passer la vapeur dans un tube incandescent.

qu'il s'opère des mouvemens dans son intérieur, comme je le dirai plus bas, mais parce qu'il s'échauffe par le contact. L'évaporation des liquides doit être plus accélérée quand on chauffe davantage le vase dans lequel on les place ; car c'est définitivement de lui que vient toute la chaleur employée pour la vaporisation ; la vapeur qui se produit étant plus abondante à une température plus élevée qu'à une température plus basse, il doit en résulter que le globule du liquide dont elle vient soit plus ou moins soulevé selon cette dernière circonstance. Le temps de l'évaporation doit être moindre quand le liquide est en assez grande quantité pour prendre la forme ellipsoïde ; car il s'exécute alors des mouvemens dans son intérieur qui communiquent la chaleur par le mélange des couches ; ce qui ne peut avoir lieu quand le liquide affecte la forme d'un sphéroïde qui ne fait que tourner sur lui-même. La température la plus basse à laquelle le phénomène peut se manifester avec chaque sorte de liquide doit dépendre principalement de son point d'ébullition ; le temps de son évaporation doit dépendre à la fois de sa quantité, de la cohésion de ses molécules, de sa température initiale, de celle du vase, de son point d'ébullition et de la chaleur latente de sa vapeur ; il doit enfin s'évaporer une fois plus vite lorsqu'il est enflammé, parce qu'alors il est chauffé dans tous les points, tandis qu'en le versant dans un vase rouge il n'est chauffé qu'en dessous.

Il résulte donc de ce qui précède que l'équilibre de température dans un vase fermé ne souffre point d'exception jusqu'à présent.



*Note sur quelques Produits Pyrogénés ;*

PAR M. HESS.

Lue le 11 mars 1836 à l'Académie impériale des Sciences de Saint-Petersbourg.

Depuis le dernier mémoire que j'ai eu l'honneur de lire dans cette assemblée, j'ai poursuivi mes recherches sur la nature des produits pyrogénés que l'on obtient par la distillation sèche de différentes substances végétales.

Après avoir démontré que la composition du naphte de pétrole était analogue à celle de l'hydrogène bicarboné ou gaz oléfiant, et après avoir établi la grande analogie qui existe entre cette substance et l'eupion de M. Reichenbach, il était naturel de tâcher de le produire, et pour cela, je choisis le procédé recommandé par M. Reichenbach lui-même, c'est-à-dire, la distillation de l'huile.

Je me réserve de vous communiquer, dans un mémoire détaillé, toutes les particularités de cette recherche, que je ne puis vous présenter aujourd'hui, car il est nécessaire de lui donner une plus grande étendue, afin de pouvoir expliquer la filiation de différentes substances qui compliquent le phénomène. Je me bornerai donc à vous dire que, me servant de distillations réitérées, j'obtins bientôt un liquide d'une densité de 0,71 ; que ce liquide, traité par la potasse caustique et distillé en

suite à plusieurs reprises avec de l'eau, me fournit en définitive (en fracturant les produits), trois liquides dont l'un, bouillant de 70 à 90° C., avait une densité de 0,7. Un autre, bouillant de 47 à 70°, avait une densité de 0,68, enfin un troisième, bouillant de 20 à 47° et d'une densité de 0,648. L'échantillon que je vous présente est une portion du liquide intermédiaire; le liquide le plus léger n'en diffère point pour les caractères extérieurs.

Le liquide que je vous présente a encore la même composition que l'hydrogène bicarboné. Il ne contient point de benzine, mais un peu d'eupion, qu'on peut en séparer au moyen de l'acide sulfurique. La partie la plus volatile, qui ne contient point d'eupion, se combine complètement avec l'acide sulfurique. Il est donc fort vraisemblable que la substance que M. Reichenbach a si improprement appelée eupion, et qui jusqu'à la découverte du nouveau fluide dont il est question ici, était le liquide le plus léger connu, possède la même composition que le liquide décrit. Je m'abstiens cependant de créer un nouveau nom pour ce liquide, car j'espère que le temps n'est plus éloigné où la connaissance plus particulière des substances dont nous parlons, permettra de les désigner par une nomenclature scientifique. Je crois même que nous sommes dès aujourd'hui en possession du point de départ. En effet, parmi le nombre des combinaisons du carbone et de l'hydrogène qui se trouvent dans le rapport exprimé par la formule  $CH^2$ , il existe une série qui, à commencer par la paraffine, solide à la température ordinaire, et remontant ensuite par toutes les densités connues du naphte jusqu'à l'e-

tion et de là au gaz oléfiant, se distingue par la propriété qu'elle possède de résister à l'action de l'acide sulfurique concentré.

Mais il existe encore une autre série d'hydrogène bicarboné, et celle-ci se distingue au contraire par une forte affinité pour l'acide sulfurique. L'hydrogène bicarboné solide qui appartient à cette série, n'a point encore été isolé; mais quant à l'hydrogène bicarboné liquide, correspondant à tous les liquides de la série antérieure, il l'est, du moins en partie; le liquide que j'ai obtenu, de même que le gaz bicarboné de Faraday, appartiennent tous deux à cette série. Ces deux séries reconnues, il devient indispensable, pour éviter des longueurs et pour conserver la clarté nécessaire dans l'exposition des faits, de les distinguer par un nom; je propose donc de dire hydrogène bicarboné *passif*, pour désigner génériquement tout hydrogène bicarboné appartenant à la première série, et hydrogène bicarboné *actif*, comme nom collectif pour tous les membres de la seconde série.

Cette base une fois donnée, il ne reste plus qu'à y appliquer le principe de nomenclature si heureusement proposé par Sérullas, et qui détermine la substance selon le nombre d'atomes qui viennent se grouper pour former un atome composé. On dirait donc, par exemple, hydrogène bicarboné actif biatomique, hydrogène bicarboné passif triatomique etc. Mais pour faire cette application, il faut d'abord isoler tous les membres de ces différentes séries, et alors, les substances des deux séries étant isomères, et se trouvant, pour chaque série, entre elles dans le rapport de substances

polymères, il en résulte, pour le départ de ces substances, des difficultés qui n'ont point encore été surmontées.

Les personnes qui se sont occupées de recherches sur les matières que je traite en ce moment, connaissent toutes les difficultés qu'il y a à obtenir des résultats précis et incontestables, avec des substances où la détermination de la capacité de saturation ne saurait éclairer votre marche; mais ces difficultés se trouvent encore augmentées quand on vient y joindre les faits mal observés, mais annoncés avec assurance par quelque auteur. Il en est un que je ne puis passer sous silence, pour prévenir tout mésentendu. M. Reichenbach, qui mérite notre reconnaissance sous tant de rapports et dont les recherches sont trop importantes pour que je puisse me dispenser de réfuter quelques unes de ses assertions, dit (*Journal für prakt. Chemie*, t. 1, p. 381) positivement, que l'action véhémement qu'exerce l'acide sulfurique sur l'eupion dépend de la présence de l'acétone, substance qu'il a fort mal-à-propos proposé d'appeler *mésite*. Cette idée fixe, mais mal fondée et qu'on trouvera réfutée dans mon mémoire, m'a cependant occasionné beaucoup de travail. Le liquide que je vous présente a la propriété d'absorber l'oxygène et de former avec lui des composés particuliers, dont je vais m'occuper incessamment.

Je ne saurais passer ici sous silence que M. Faraday, à l'occasion de ses belles recherches sur les liquides obtenus par la compression de l'huile du gaz, prétend que si on parvenait à le produire en plus grande quantité, il pourrait servir à alimenter une lampe; or, c'est sous ce

rapport justement, que le liquide que je vous présenté deviendra d'une utilité importante pour l'éclairage. En effet, dans l'éclairage au gaz, selon l'opinion des personnes qui peuvent le mieux juger la matière, c'est justement la production du gaz qui est la partie la moins étudiée. D'après ce que j'en sais maintenant par ma propre expérience, il n'est plus sujet à aucun doute, qu'en modifiant d'une manière convenable les appareils et les méthodes pour obtenir le gaz, on ne puisse obtenir une quantité suffisante de ce liquide. Tous les becs apposés aux murs des appartemens pourront donc être éclairés par le gaz, tandis que toutes les flammes transportables pourront être produites par le liquide en question qui, substitué dans l'appareil ingénieux connu chez nous sous le nom de lampe à gaz, les transformera véritablement en un appareil gazogène. L'avantage qui doit en résulter est évident. Le meilleur gaz tiré de l'huile ne contient pas au delà d'un  $\frac{1}{4}$  de son volume en gaz hydrogène bicarboné qui est la véritable source de son pouvoir éclairant, tandis que tout le liquide en question n'est autre chose que l'hydrogène bicarboné plus condensé.

---

## OBSERVATIONS METEOROLOGIQUES. Mars 1836.

JOURS.	HEURES DU MATIN.			MIDI.			3 HEURES DU SOIR.			9 HEURES DU SOIR.			THERMOMETRE.		ETAT DU CIEL à midi.	VENTS à midi.
	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	maxim.	minim.		
1	742,88	+ 2,0		740,85	+ 6,4		739,26	+ 9,8		741,55	+ 8,2		+11,6	- 0,4	Couvert.	S. S. O.
2	749,58	+ 7,8		750,10	+10,6		749,53	+ 9,8		750,32	+ 8,6		+11,0	+ 5,4	Couvert.	S. O.
3	751,50	+ 7,7		751,61	+11,6		751,94	+12,8		753,25	+ 9,0		+12,9	+ 6,6	Couvert.	S.
4	754,00	+ 7,1		753,66	+11,3		753,21	+11,5		753,03	+ 6,9		+11,7	+ 6,4	Nuageux.	S. S. O.
5	749,10	+ 8,0		749,13	+ 9,2		747,37	+ 9,5		747,28	+ 8,2		+ 9,4	+ 6,1	Couvert, pluie.	S. S. O.
6	742,67	+ 8,6		741,42	+12,4		740,08	+12,8		742,75	+ 6,6		+14,0	+ 6,3	Couvert.	S. S. E.
7	744,68	+ 6,8		743,57	+10,0		742,37	+11,0		740,54	+ 8,8		+11,3	+ 3,0	Très nuageux.	S. S. E.
8	738,58	+ 6,6		739,25	+ 6,2		740,27	+ 6,4		744,69	+ 5,0		+12,0	+ 4,7	Couvert, pluie.	N. O.
9	748,60	+ 5,4		747,09	+ 7,8		744,41	+ 7,8		742,40	+ 5,4		+ 2,0	+ 8,5	Couvert.	S. S. O. tr. f.
10	745,25	+ 7,4		745,45	+ 8,4		745,09	+ 8,0		744,23	+ 7,7		+ 9,4	+ 2,7	Couvert.	S. S. O. fort.
11	740,40	+ 9,7		740,81	+14,2		741,64	+11,9		744,16	+ 8,8		+14,2	+ 6,2	Couvert.	S. O.
12	748,00	+ 9,8		748,18	+11,8		747,64	+12,2		748,34	+ 8,4		+13,0	+ 6,1	Nuageux.	S. S. O. fort.
13	750,89	+ 9,9		752,48	+10,6		752,92	+11,2		753,73	+ 6,1		+11,9	+ 6,4	Nuageux.	O. fort.
14	748,20	+ 9,2		747,22	+10,6		745,13	+11,4		746,53	+ 12,2		+11,7	+ 5,0	Couvert.	S. O. fort.
15	742,68	+12,3		744,82	+13,6		746,01	+13,7		750,19	+ 7,6		+13,8	+ 8,4	Nuageux.	O. S. O. fort.
16	755,77	+ 8,1		756,17	+ 9,8		756,72	+10,3		762,43	+ 4,4		+11,1	+ 3,9	Nuageux.	O. S. O.
17	765,88	+ 9,3		765,56	+11,4		764,50	+12,6		765,94	+ 9,0		+12,7	+ 1,0	Beau ciel.	S. O. fort.
18	769,24	+ 7,2		769,33	+ 9,4		768,02	+12,2		767,34	+ 9,4		+13,0	+ 4,2	Couvert.	N. O.
19	764,38	+10,6		763,28	+17,2		761,74	+20,0		762,08	+13,0		+20,7	+ 2,7	Serein.	S. E.
20	763,51	+12,7		763,18	+19,2		762,06	+21,6		762,20	+16,3		+22,0	+ 5,9	Serein.	S. E.
21	759,99	+10,1		759,08	+16,8		757,55	+19,7		757,11	+12,5		+20,2	+ 6,2	Serein.	O.
22	759,95	+10,4		758,53	+15,0		755,06	+17,2		756,27	+12,0		+17,6	+ 8,1	Couvert.	N. O.
23	753,58	+11,7		751,85	+11,8		749,46	+11,8		747,03	+ 9,7		+12,2	+10,0	Couvert.	S. S. O.
24	749,25	+ 9,0		749,97	+11,0		750,63	+ 9,8		751,01	+ 6,2		+11,7	+ 7,0	Nuageux.	O. N. O.
25	738,66	+ 7,8		735,46	+11,8		735,25	+13,4		743,33	+ 6,0		+14,0	+ 5,0	Couvert, pluie.	S. S. O. fort.
26	744,35	+ 7,9		744,81	+ 8,6		746,12	+ 8,7		748,03	+ 2,6		+ 8,7	+ 3,5	Couvert.	O. violent.
27	748,59	+ 6,0		748,19	+ 8,8		747,33	+ 9,5		745,73	+ 6,5		+ 9,7	- 0,2	Nuageux.	S. S. O.
28	728,63	+ 7,2		724,69	+ 8,0		724,00	+ 6,8		734,09	+ 5,3		+ 9,1	+ 2,9	Pluie.	S. S. O. très v.
29	750,80	+ 6,9		752,22	+ 9,2		753,08	+10,0		755,54	+ 6,7		+10,5	+ 3,0	Très nuageux.	O. fort.
30	756,47	+ 9,4		754,99	+ 8,8		751,21	+ 9,0		754,68	+10,2		+11,8	+ 5,3	Couvert, pluie.	S. O. fort.
31	754,75	+11,0		755,41	+12,2		755,75	+12,2		757,90	+ 6,0		+12,6	+ 8,3	Nuageux.	O. fort.
1	746,68	+ 6,7		746,21	+ 9,4		745,35	+ 9,9		746,00	+ 7,4		+10,5	+ 4,9	Moyennes du 1 au 10.	Pluie, en cent.
2	754,89	+ 9,9		755,10	+12,8		754,64	+13,7		756,29	+ 9,4		+14,4	+ 5,0	Moyennes du 11 au 20.	Cour. 8,931
3	749,27	+ 8,9		748,55	+11,1		747,77	+11,6		750,07	+ 7,6		+12,6	+ 5,4	Moyennes du 21 au 31.	Terrasse 6,826
	750,25	+ 8,3		749,87	+11,1		742,75	+11,7		750,76	+ 8,1		+12,3	+ 5,1	Moyenne du mois	+ 8,7.

*Recherchès sur l'Alcalinité de la Conicine, principe actif de la Ciguë;*

Présentées à la Société de Pharmacie

PAR MM. BOUTRON-CHARLARD ET O. HENRY.

De tous les travaux entrepris depuis environ quinze ans dans le but d'isoler le principe actif de la ciguë (*conium maculatum* L.), les plus intéressans sont ceux qui ont été publiés dans ces dernières années par MM. Giesecke et Geiger. Avant eux MM. Peschier et Brandes avaient cru devoir attribuer les vertus énergiques de cette plante à la présence d'un alcaloïde, mais les matières qu'ils ont désignées comme jouissant de cette propriété, nous ont paru d'une nature complexe et ne ressemblent en rien à celle que MM. Giesecke et Geiger nous ont fait connaître depuis. Le procédé suivi par ces chimistes, et notamment celui que M. Geiger a indiqué pour obtenir la *Conéine*, nom que M. Berzelius a changé en celui de *Conicine* que nous adoptons p'une manière définitive, consiste à distiller la plante fraîche avec de la potasse caustique et de l'eau aussi longtemps que le produit de la distillation a de l'odeur. On neutralise ce produit avec de l'acide sulfurique, on évapore les liqueurs en consistance sirnpeuse, et on ajoute de l'alcool anhydre tant que celui-ci en précipite du sulfate d'ammoniaque. On sépare par le filtre le sel précipité, on distille pour retirer l'alcool, on mêle le résidu avec de la potasse caustique très concentrée et on dis-

tille de nouveau. La conicine passe mêlée à une certaine quantité d'eau, mais elle surnage sous forme d'une huile jaunâtre, très inflammable, d'une odeur forte et désagréable qui rappelle celle des souris et du tabac, d'une saveur âcre, caustique et amère. La conicine ramène fortement au bleu le papier de tournesol rougi, sature les acides et produit, comme l'ammoniaque, une fumée ou vapeur blanche à l'approche d'un tube imprégné d'acide hydrochlorique. Elle est très vénéneuse, mais ses sels le sont à un moindre degré.

Tel était à peu près ce que nous savions sur les propriétés de la conicine, propriétés que d'ailleurs nous avons été à portée de vérifier sur l'échantillon que M. Pelouze avait reçu d'Allemagne et qu'il avait bien voulu mettre à notre disposition, lorsque la Société de pharmacie reçut vers la fin de l'année 1834 un mémoire de M. Deschamps, pharmacien à Avallon, qui, après avoir répété le procédé de M. Geiger, avait cru devoir déduire de ses essais les conclusions suivantes :

« Que le principe odorant qui accompagne l'ammoniaque dans la ciguë, n'est point alcalin et qu'il ne sature pas les acides.

« Que la conéine de M. Geiger (conicine) ne doit son alcalinité qu'à l'ammoniaque.

« Enfin que si le principe actif de la ciguë est alcaloïde, il est encore à isoler. »

Ce mémoire, messieurs, vous vous le rappelez sans doute, fut renvoyé à deux commissaires, MM. Planche et Boutron. Dans le rapport qu'ils firent à la Société sur le travail de M. Deschamps, ils exprimèrent le regret que la saison ne leur eût pas permis de répéter les expé-



iences du chimiste allemand, et ils furent surtout d'avis que jusqu'à ce que des faits bien positifs vinssent démontrer que ce chimiste avait fait erreur, on devait peut-être s'abstenir de regarder ses expériences comme inexactes. Cette manière d'agir, conseillée par la prudence et par les égards que l'on doit à un chimiste dont le nom se rattache à des travaux utiles, n'en laissait pas moins la question indécise. Aujourd'hui, tout nous porte à croire que M. Deschamps n'a pas obtenu la conicine de M. Geiger, ou au moins que s'il l'a obtenue, elle était étendue d'eau et unie à une grande proportion d'ammoniaque qu'il n'a pas cherché à éliminer ; car, pour l'avoir à l'état huileux, inflammable et pourvue enfin de tous les caractères que M. Geiger lui attribue, il faut la réunion de plusieurs circonstances et entre autres amener les liqueurs à un état de concentration dont M. Deschamps ne fait pas mention dans son mémoire. Si de plus aux caractères physiques et aux propriétés chimiques qui sont des plus tranchés, nous ajoutons que l'action de la conicine sur l'économie vivante est très délétère, nous demeurerons convaincus que M. Deschamps n'a pas agi sur cette substance isolée et concentrée, qu'alors il n'a pu l'étudier et la reconnaître, et que conséquemment les conclusions de son mémoire, au moins en ce qui concerne la conicine, ont besoin d'être modifiées. Au reste, dans le cours de ce travail, nous allons chercher à prouver, d'une manière implicite, ce que nous venons d'avancer, et nous espérons parvenir à dissiper l'incertitude qui a pu rester encore, dans quelques esprits, sur ce point de science auquel la Société a paru prendre quelque intérêt.

Dans la discussion qui eut lieu au sein de la Société,

lors du rapport sur le mémoire de M. Deschamps , quelques membres objectèrent que le moyen indiqué par M. Geiger , pour séparer l'ammoniaque de la conicine , ne leur paraissait pas très rigoureux , et ils pensèrent que jusqu'à ce qu'on ait prouvé que le principe alcaloïde de la ciguë en était entièrement exempt, on pouvait toujours supposer que c'était à cette base puissante qu'il devait ses propriétés alcalines. Nous devons donc chercher à nous mettre à l'abri d'un pareil reproche.

En examinant la conicine qui avait été envoyée d'Allemagne , nous fûmes frappés de l'abondant précipité qu'elle formait avec le tannin pur ; et , comme la plupart des sels ammoniacaux ne sont pas précipités par cet agent, nous conçûmes l'espoir de pouvoir obtenir par ce moyen la conicine entièrement privée d'ammoniaque. Malheureusement, les inconvéniens que ce procédé entraîne , bien qu'il nous ait fourni de la conicine , nous ont engagés à l'abandonner. D'ailleurs , comme notre intention était de faire un mémoire qui vint confirmer ou combattre celui de M. Geiger, il était plus naturel de suivre , pour l'obtenir, le procédé qu'il avait décrit.

Nous distillâmes donc dans un alambic 10 kil. de ciguë verte additionnée de 500 grammes de soude caustique. Le produit de la distillation fut reçu dans un récipient contenant un peu d'acide sulfurique étendu, afin de saturer et au delà toute la liqueur alcaline. Après deux heures de feu soutenu et après avoir retiré 5 litres de liquide , on cessa l'opération et on évapora les liqueurs acides jusqu'à environ 200 grammes. Ainsi rapprochées , on les introduisit avec un excès de soude caustique dans une petite cornue , dont on engagea le col

dans une alonge terminée par une ampoule effilée à la lampe, et qui n'avait d'accès avec l'air extérieur que par un tube capillaire. L'appareil chauffé convenablement, on a recueilli, dans l'ampoule qui plongeait dans de l'eau très froide, une liqueur sur laquelle surnageait une couche d'apparence huileuse, qui fut décantée et mise à part. Le liquide qui passa ensuite ne contenait plus de matière huileuse, mais il était fortement alcalin et tout faisait supposer qu'il contenait encore de la conicine; on continua donc le feu jusqu'à ce que le liquide de la cornue eût acquis assez de densité pour faire craindre des soubresauts. Le dernier produit de la distillation saturé par un peu d'acide sulfurique, concentré sous un petit volume et distillé de nouveau avec un excès de soude caustique, a donné une nouvelle quantité de conicine huileuse.

Cependant, comme la ciguë fraîche ne nous fournissait qu'une trop petite quantité de conicine pour pouvoir multiplier nos recherches, nous eûmes recours à la semence de cette plante que l'on savait en contenir aussi (1). A cet effet, nous traitâmes par le même procédé 2 kilogrammes de semences de ciguë grossièrement

(1) Dernièrement, M. Christison, professeur à Édimbourg, dans une lettre qu'il a adressée à M. Robiquet, et qui a été insérée par extrait dans le *Journal de Pharmacie*, 1836, page 17, annonce avoir retiré une assez grande proportion de conicine oléagineuse des semences de ciguë, et avoir obtenu des résultats qui concordent en ce point avec ceux de M. Geiger. Dans ce travail, où l'auteur s'est attaché à étudier les effets thérapeutiques de cette matière, il pense, contrairement à l'opinion émise par le chimiste de Heidelberg, que les acides augmentent son action vénéneuse au lieu de la diminuer.

pulvérisées. Le produit, reçu dans un flacon contenant un peu d'acide sulfurique étendu, fut rapproché sous un petit volume et distillé avec un excès de soude caustique dans un petit appareil analogue à celui décrit précédemment. On fractionna ces produits avec soin. Le premier avait une odeur ammoniacale très prononcée ; sur le second était une couche oléaginiforme, d'une odeur forte, qui, agitée dans le liquide, le rendait laiteux pendant quelques instans, et finissait par regagner la partie supérieure. Quoique la couche huileuse allât toujours en diminuant, on n'en continua pas moins l'opération, afin de retirer tout le liquide alcalin, qui, saturé de nouveau, rapproché et traité de la même manière, a fourni encore une nouvelle quantité de conicine huileuse.

Une fois maîtres d'avoir de la conicine par ce procédé, nous nous attachâmes à nous en procurer assez pour faire de nombreux essais, et surtout pour chercher à la priver de l'ammoniaque qui paraissait toujours l'accompagner. Mais avant de décrire les moyens que nous avons mis en pratique pour parvenir à ce but, nous croyons nécessaire de relater une expérience que nous avons jugée utile, afin de mettre notre travail à l'abri de toute objection. On sait en effet que la plupart des semences des ombellifères donnent à la distillation une huile volatile plus ou moins abondante. La ciguë appartient à cette famille ; il était donc possible que la matière huileuse que nous obtenions fût l'huile volatile de ces semences. Il ne fallait pas laisser cette supposition sans réponse. Voilà ce que nous avons fait : Nous avons distillé 500 grammes de semences de ciguë, en ajoutant à l'eau de la

cucurbite 10 grammes d'acide sulfurique à 66°. Le produit obtenu était surnagé de flocons d'un blanc sale, gras au toucher, d'une odeur forte, désagréable et pénétrante, analogue à celle du cumin. Ce liquide fut agité fortement avec de l'éther sulfurique, qui, décanté, filtré et mis à évaporer dans une capsule de verre, laissa pour résidu une huile volatile qui paraissait se concréter assez facilement, et qui n'avait aucune ressemblance avec la conicine.

Les semences restées dans l'alambic furent alors additionnées de 200 grammes de soude caustique, et la distillation fut continuée. Le produit obtenu contenait de la conicine en quantité très notable; elle avait toutes les propriétés de celle retirée dans les précédentes opérations. Ce fait met hors de doute la différence qui existe entre ces deux produits.

Revenons maintenant à la conicine, et disons par quels moyens nous avons cherché à la priver de l'ammoniaque à laquelle elle pouvait être unie; car, nous ne nous dissimulons pas que c'est là le plus fort argument que l'on ait opposé au travail de M. Geiger. Ce chimiste employait, comme on sait, l'alcool à 40° pour séparer le sulfate d'ammoniaque du sulfate de conicine. Nous avons répété son procédé avec beaucoup d'exactitude, et nous n'avons pas tardé à reconnaître que l'alcool isolait en effet la plus grande partie du sulfate d'ammoniaque, mais que cependant une petite quantité de ce sel se dissolvait dans ce menstrue. Force nous fut donc de recourir à un autre mode, et l'on sait que souvent le plus simple est le meilleur. Nous introduisîmes la conicine dans un long tube de verre, et nous la lavâmes

à plusieurs reprises avec de l'eau distillée ; en l'agitant à chaque fois. Le tube laissé en repos pendant quelques heures , la conicine revint occuper la partie supérieure. Décantée avec une pipette , elle a été mise dans un flacon bien sec et bouché à l'émeri.

Il s'agissait de s'assurer et surtout de prouver que ce lavage enlevait bien toute l'ammoniaque à la conicine , et nous comptions que le phosphate de magnésie nous fournirait un réactif des plus sensibles , par la propriété qu'il possède de former du phosphate ammoniacomagnésien , qui se précipite sous forme de flocons très abondans toutes les fois qu'il est en contact avec de l'ammoniaque ou un sel de cette base ; mais nous nous aperçûmes bientôt qu'il formait avec la conicine un sel triple insoluble , et conséquemment qu'il ne pouvait nous être d'aucune utilité. Trompés dans notre attente, nous eûmes recours à un autre moyen. Voici celui auquel nous nous arrêtâmes : On connaît la promptitude avec laquelle le chlore décompose l'ammoniaque : il se dégage au contact de ces deux corps étendus d'eau une certaine quantité d'azote , dont le volume recueilli dans un appareil de précision peut conduire à déterminer par le calcul des proportions très minimes d'ammoniaque. Supposant que dans la conicine les élémens dont l'azote fait partie étaient groupés dans un ordre qui permettait au chlore d'agir d'une manière différente , nous avons fait dans des cloches très étroites des mélanges d'eau chargée de conicine lavée et de chlore liquide. A froid comme à chaud , les liqueurs sont devenues d'un blanc légèrement laiteux (1), mais n'ont laissé

---

(1) Cet effet a lieu avec la plupart des solutions d'alcalis végétaux.

dégager aucune bulle de gaz , tandis qu'avec des solutions d'ammoniaque très étendues on voyait de suite se manifester un mouvement causé par le dégagement d'une grande quantité de petites bulles d'azote. Pour rendre cette expérience plus concluante encore , nous ajoutâmes aux solutions précédentes de conicine pure qui n'avaient pas donné d'azote , une ou deux gouttes d'ammoniaque très affaiblie. La réaction entre le chlore et cet alcali ne tarda pas à apparaître , et l'azote produit gagna rapidement la partie supérieure des cloches.

Cette expérience ne nous laissant aucun doute sur la pureté de la conicine que nous avons à notre disposition, nous avons étudié ses caractères et ses propriétés.

### *De la Conicine.*

Elle se présente sous la forme d'un liquide huileux jaunâtre , entièrement soluble dans l'éther et dans l'alcool ; elle est plus légère que l'eau qui la dissout en petite proportion. Son odeur forte et pénétrante rappelle à la fois celles de la ciguë , du tabac et de la souris. Sa saveur est très âcre et corrosive ; elle tue les animaux avec une grande rapidité et à des doses très minimes. Son alcalinité est très développée ; elle se dissout dans les acides qu'elle sature fortement , et produit avec les acides sulfurique , phosphorique , nitrique et oxalique des combinaisons qui cristallisent en prismes d'un assez beau volume. Pendant la saturation, on remarque que les liqueurs prennent une teinte vert-bleuâtre , qui passe plus tard au rouge-brun ; et lorsqu'on évapore ces sels , soit à une douce chaleur , soit dans le vide ou à l'air libre , ils perdent ; comme les sels ammoniacaux, une partie de leur base , dont l'odeur est fort reconnais-

sable. Les sels de conicine attirent très promptement l'humidité de l'air et sont solubles dans l'alcool. Le nitrate de conicine, décomposé au feu, donne naissance à des produits bruns pyrogénés.

La conicine mise dans le vide en présence de corps très avides d'eau se volatilise en partie, et laisse pour résidu un enduit rougeâtre, poisseux, très âcre, qui paraît être la conicine anhydre. La vapeur de la conicine est inflammable, et donne lieu à des fumées blanches en présence d'un tube imprégné d'acide hydrochlorique.

Dissous dans l'eau, les sels de conicine forment, avec le tannin pur, un précipité blanc caséiforme très volumineux, soluble dans l'alcool. Enfin, la conicine dissoute dans l'alcool à 30° produit, avec l'acide iodique, un précipité blanc abondant, analogue à celui auquel donnent lieu, dans de semblables circonstances, la quinine, la cinchonine, la strychnine et la brucine.

Pour compléter l'histoire de la conicine, notre intention était de voir quelle était sa composition élémentaire; mais la petite quantité qui nous restait ne nous a pas permis d'en faire l'analyse. Ce projet n'est toutefois que différé; et aussitôt que nous aurons pu nous en procurer de nouvelle, nous nous empresserons de le mettre à exécution et d'en faire connaître les résultats à la Société (1).

---

(1) Nous avons appris depuis peu que M. Liebig avait analysé la conicine; voici les résultats obtenus par ce savant professeur :

Carbone . . . . .	66,91
Hydrogène . . . . .	12,00
Azote . . . . .	12,80
Oxigène . . . . .	8,29



Nous ne nous étendrons pas sur les essais que nous avons faits de la conicine sur l'économie vivante. Nous dirons seulement que son action est extrêmement vénéneuse, et que la plupart des animaux auxquels nous en avons fait prendre ont succombé en peu de temps, en proie aux convulsions les plus affreuses. Les cris plaintifs, les contorsions, la rigidité des membres qui ont toujours précédé la mort, ne nous laissent aucun doute sur les douleurs cruelles que cet empoisonnement entraîne.

En comparant les propriétés qui distinguent la conicine avec quelques unes de celles qui appartiennent à l'ammoniaque, on voit que si elles se rapprochent en quelque point, elles en diffèrent en beaucoup d'autres. D'abord leurs caractères physiques n'ont aucune analogie ; la couleur, l'odeur, la saveur, la légèreté spécifique et l'inflammabilité de la conicine suffiraient seules pour la faire distinguer de tout autre corps. Elle forme avec l'acide sulfurique un sel déliquescent soluble en toute proportion dans l'alcool, tandis que l'ammoniaque donne naissance avec le même acide à un sel qui, non seulement n'attire pas l'humidité de l'air, mais même qui s'y effleurit, et n'est pour ainsi dire pas sensiblement soluble dans l'alcool à 40°. Le nitrate de conicine très pur, décomposé par le feu, donne lieu à des produits pyrogénés, tandis que le nitrate d'ammoniaque se décompose sans résidu. L'ammoniaque et ses sels n'ont pas d'action sur le tannin pur, tandis que nous avons vu que les sels de conicine forment avec cet agent des précipités très abondants. Enfin, l'action vénéneuse de la conicine ne ressemble en rien à celle que l'ammoniaque paraît exercer sur les animaux.

Le seul caractère qui rapproche donc véritablement ces deux alcalis l'un de l'autre, c'est la propriété que possèdent leurs vapeurs de donner lieu à une fumée blanche quand elles se trouvent en contact avec un acide volatil. Mais si l'on veut bien considérer que ce caractère doit être inhérent à tout corps qui peut se volatiliser à la température ordinaire et se combiner instantanément à un acide lui-même volatil, en donnant naissance à un sel, on ne fera désormais aucune difficulté d'étendre à la conicine, et à tous les alcalis volatils qu'on viendrait à découvrir plus tard, une propriété qui jusqu'ici n'appartenait qu'à l'ammoniaque.

### Conclusions.

Des expériences qui précèdent, nous pensons pouvoir conclure :

1° Qu'il existe dans la ciguë (*conium maculatum* de L.), et dans les semences de cette plante, un principe volatil particulier très vénéneux;

2° Que ce principe, quand il est pur et exempt d'eau, se présente toujours sous la forme d'un liquide d'apparence huileuse, plus léger que l'eau, et jouissant à un haut degré de la propriété de saturer les acides et de former des sels cristallisables;

3° Que, contrairement à l'opinion émise par quelques chimistes, cette alcalinité lui est propre et n'est pas due à la présence de l'ammoniaque;

4° Que ce principe, qui est le premier exemple d'un alcali végétal liquide et volatil, et qui a été désigné d'abord sous les noms de *conin*, de *cicutine*, de *conéine*, et enfin de *conicine*, doit prendre rang parmi les bases salfiables organiques.

*Note additionnelle en réponse aux dernières expériences de M. Deschamps sur la Conicine (1).*

Dans les dernières observations que M. Deschamps vient d'adresser à la Société de pharmacie, sur les causes de l'alcalinité du principe actif de la ciguë, nous voyons qu'il tend à établir de nouveau, d'abord que c'est à l'ammoniaque que cette alcalinité doit être attribuée; en second lieu, que la conicine ne paraît pas préexister dans la ciguë, et qu'elle n'est que le résultat de l'action énergique de la potasse ou de la soude caustique sur cette plante. Ces idées, qui sont entièrement opposées à celles que nous avons émises plus haut, nous font un devoir de revenir un instant sur ce sujet, et de tâcher de démontrer qu'à cet égard M. Deschamps est complètement dans l'erreur:

D'abord nous avons vu avec satisfaction que ce pharmacien, en reprenant ses essais sur la ciguë, avait été cette fois assez heureux pour obtenir la conicine à l'état huileux, et pourvue de tous les caractères qui lui sont propres. Mais comment se fait-il qu'après avoir recueilli ce produit, il n'ait pas cherché à le débarrasser de l'ammoniaque qui l'accompagne constamment et qui peut si facilement induire en erreur sur ses propriétés alcalines? Comment n'a-t-il pas senti que la base de ses expériences serait toujours vicieuse, tant qu'il n'aurait pas isolé ces deux substances d'une manière absolue? Faut-il donc s'étonner maintenant si, quand M. Deschamps expose sous une cloche de verre de la conicine impure, c'est-à-dire, unie à une grande proportion d'ammoniaque, au

---

(1) *Journal de Pharmacie*, 1836, Université Lille 1

dessus d'une capsule renfermant de l'acide hydrochlorique, il se forme de l'hydrochlorate d'ammoniaque, et si la propriété alcaline de la conicine se trouve sensiblement affaiblie ?

Les expériences que nous avons rapportées dans le Mémoire précédent font voir qu'il est facile d'isoler l'ammoniaque de la conicine, et les moyens que nous avons mis en usage pour nous assurer de la pureté de cette dernière, mettent hors de doute qu'elle est bien alcaline par elle-même, et que ce n'est point à l'ammoniaque qu'est due cette propriété.

Quant à l'opinion que la potasse et la soude caustiques sont la cause de la production de la conicine, nous allons faire mention ici de deux expériences qui prouvent que cette assertion n'est pas plus fondée que la première. Si, au lieu de se servir de potasse ou de soude caustique pour obtenir la conicine, M. Deschamps eût employé la magnésie calcinée, qui, certes, est un agent bien moins énergique que les deux premiers, il aurait probablement reculé devant l'idée d'attribuer à ces alcalis la production de la conicine. C'est positivement ce que nous avons fait. Mais, dans la crainte qu'on ne vînt encore nous objecter que la magnésie était une base alcaline assez puissante pour donner lieu au même résultat, nous avons fait un essai qui, à coup sûr, ne laissera aucun doute dans l'esprit des chimistes sur la préexistence de la conicine dans la ciguë.

Nous avons fait des décoctions de semences de ciguë, et, après les avoir rendues bien neutres, nous les avons précipitées par une infusion de noix de galles. Le dépôt cailleboté, recueilli et lavé légèrement, a été traité à chaud par l'acétate neutre de plomb. Le liquide filtré,

faiblement acide, a été précipité par le sulfate de soude, afin de séparer tout le plomb. Le sulfate de plomb isolé par le filtre, on a évaporé la liqueur à une douce chaleur, et le résidu a été traité par de l'alcool à 40°. Ce véhicule, distillé avec soin, a laissé dans la cornue une liqueur concentrée qui a été mêlée à un excès de carbonate de chaux, et qui, distillée de nouveau, a fourni une petite quantité de conicine d'une odeur très forte, et qui était très alcaline, quoique entièrement privée d'ammoniaque. Cette expérience démontre bien évidemment que la conicine préexiste dans la ciguë, et qu'elle n'est pas, comme le suppose M. Deschamps, le résultat de l'action puissante des alcalis caustiques.

---

*Réplique à la Réponse de M. Guérin-Varry, insérée dans le dernier numéro (février 1836) des Annales de Chimie et de Physique.*

PAR M. PAYEN.

M. Guérin ayant fait toutes ses analyses sur des substances bien desséchées, j'ai cru devoir rapporter les nombres en question au sucre anhydre. Cela me semblait ressortir encore des passages ci-dessous, textuellement extraits du Mémoire de M. Guérin, inséré dans le n° de septembre 1835 des Annales de Chimie, page 64 : « *La formule atomique de ce sucre est donc* »  $C^{12} H^{28} O^{14}$ . Le sucre d'amidon préparé avec la » diastase peut donc être représenté par du sucre de » canne cristallisé, plus trois atomes d'eau ; j'ai fait » quelques tentatives dans l'intention d'enlever ces trois

« atomes, mais comme je n'ai pas obtenu de résultats  
 « satisfaisans, je passerai sous silence les expériences  
 « que j'ai entreprises... » On trouve, vol. iv<sup>e</sup>, 6<sup>e</sup> édition  
 de M. Thénard, p. 350 : « *Le sucre de raisin desséché*  
 « *est formé d'après MM. Saussure et Prout de... ce*  
 « *qui donne.. C<sup>12</sup> H<sup>4</sup> O<sup>7</sup>. M. Guérin est parvenu tout*  
 « *récemment à de semblables résultats... et... si l'on*  
 « *supposait qu'il contint... encore 1 at. d'eau, la for-*  
 « *mule du sucre anhydre deviendrait C<sup>12</sup> H<sup>12</sup> O<sup>6</sup>.* »

C'était donc le sucre anhydre dont je croyais devoir prendre le poids, soit quant à la proportion obtenue, soit quant à l'analyse, et le lecteur verra bien qu'en me prêtant, à ce sujet, une intention malveillante, on a fait une supposition purement gratuite.

Mon objection s'applique d'ailleurs dans toute sa force à d'autres expériences de M. Guérin. J'ai été conduit à la présenter en cherchant les causes de la divergence entre ses résultats et les miens, et si l'on veut bien jeter les yeux sur le tableau ci-dessous, on reconnaîtra que les équivalens en sucre anhydre (et ici les relations subsisteraient les mêmes si on prenait le sucre hydraté), loin de s'accorder avec les analyses de l'auteur, seraient en général d'autant plus faibles qu'ils proviendraient au contraire de substances plus riches en carbone. On trouve en effet, dans les *Annales de Chimie*, vol. LVI, page 239 à 252, les données suivantes, que j'en ai extraites et mises en regard :

	Sucre anhydre.
L'amidine. . . . .	= C <sup>5</sup> H <sup>11</sup> O <sup>5</sup> et donne 0,958
La lichénine. . . . .	= C <sup>5</sup> H <sup>11</sup> O <sup>5</sup> id. 0,939
L'amidon . . . . .	= C <sup>6</sup> H <sup>10</sup> O <sup>5</sup> id. 0,915
Les deux amidins	= C <sup>7</sup> H <sup>14</sup> O <sup>1</sup> id. 0,889

Il est vrai que dans son avant-dernier mémoire (n° de janvier 1836), l'auteur trouve sensiblement les mêmes proportions de carbone : 0,5360 ; 0,5357 et 0,5366, pour l'amidon, l'*amidine* et les deux *amidins* ; ce qui peut s'accorder avec mes résultats, mais n'explique pas les différences ci-dessus dans les équivalens en sucre.

J'avais dans un précédent mémoire, en parlant des *fécules commerciales*, indiqué les substances étrangères qu'elles contiennent toutes et notamment la matière odorante qui les caractérise ; M. Guérin annonce, p. 67, avoir obtenu d'autres résultats, mais il a employé de la fécule *pure*. J'ajouterai que pour réaliser une épuration complète, l'eau distillée est insuffisante, tandis qu'on y parvient en faisant usage des agens indiqués dans mon dernier mémoire. (V. plus loin, p. 365.)

Quant aux applications de la fécule, soit intacte, soit plus ou moins désagrégée, soit convertie en sirop ou en sucre, elles ont pris un tel développement que depuis l'année dernière les cours de la fécule se sont élevés au double des prix ordinaires : les faits ont donc prononcé à cet égard.

On trouve encore dans le numéro précité des *Annales*, p. 80, que les eaux de lavage de l'amidon long-temps broyé à froid contiendraient : *amidine* 0,532 + *amidin soluble* 0,330 = 0,862 ; or, la matière qui ne cède plus rien à l'eau malgré les broyages = *amidine* 0,538 + *amidin soluble* 0,354, ce que M. Guérin reconnaît par l'eau bouillante. Il est donc évident : 1° que dans ce cas les broyages à froid ont séparé deux parties différemment agrégées, mais sensiblement de même nature : 2° qu'on ne peut obtenir à froid que la moitié de la quantité d'a-

midine que produit l'eau bouillante : il est probable qu'on désagrègerait des proportions intermédiaires par des températures variées entre ces limites, et il est certain que l'on désagrège plus des 0,99 de l'amidon par d'autres agens, et par la diastase surtout, qui n'a d'action connue que sur ce principe immédiat. On nous permettra de rappeler ici que l'amidon, la dextrine et l'amidine ont le même pouvoir moléculaire sur la lumière polarisée.

Je ne puis guère me dispenser de faire observer enfin, que dans son dernier Mémoire, lu le premier février 1836 (t. LI, p. 72 des *Annales*), M. Guérin annonce la solution de quatre problèmes, dont les trois premiers étaient déjà résolus dans le mémoire que j'ai lu à l'Académie des Sciences, le 3 novembre 1835, ainsi que je l'ai fait remarquer dans le n° 6 du Compte rendu des séances; ces trois résultats avaient dès lors été exprimés dans les termes suivans :

« Trois expériences étaient conseillées dans le dernier rapport à l'Institut, je les ai faites; il en résulte  
 « que l'amidon et l'iode produisent la coloration bleue  
 « dans de l'eau privée d'air; que la féculé et l'amidon  
 « chauffés en vases clos, même à  $+ 140^{\circ}$  et avec l'eau,  
 « bleussent encore par l'iode après le refroidissement;  
 « qu'enfin l'amidon, chauffé et dissous par la diastase,  
 « dans un appareil distillatoire, ne donne pas de produits volatils qui puissent représenter la propriété de  
 « bleuir par l'iode. »

Je pourrais ajouter encore quelques observations sur l'isomérisie soit entre l'amidine et la lichénine, soit entre les deux amidins, sur l'altérabilité de l'amidine au dessus de  $115^{\circ}$ , tandis que l'amidon résisterait à  $135$  et  $140^{\circ}$ , etc.



mais j'y renonce d'autant plus volontiers que je sens tout l'avantage de terminer ici des discussions qu'il n'était en mon pouvoir ni d'éviter, ni d'abrégé, puisque je ne les ai pas commencées et ne les ai jamais reprises spontanément.

• Ces débats ne me semblent pas, toutefois, avoir été stériles; quant à ce qu'ils peuvent encore laisser de douteux, il faudra bien en définitive se conformer à la décision des juges compétens, qui ont acquis l'heureux et juste privilège d'éclairer l'opinion sur les points difficiles de la science.

---

### *Nouveaux Faits sur l'Amidon;*

PAR M. PAYEN.

L'indulgence avec laquelle l'Académie accueillit mes dernières recherches sur ce produit de la végétation, m'encouragea dans de nouveaux efforts pour le mieux étudier; deux circonstances heureuses dirigèrent mes premiers essais à cet égard.

#### *Maximum et minimum d'empois produits par l'amidon de pommes de terre.*

M. Dumas ayant bien voulu m'inviter à examiner le phénomène curieux d'une production extraordinaire d'empois par une *fécule* commerciale, je constatai d'abord que cette fécule ne contenait aucun corps nouveau, et il me sembla que sa propriété spéciale pouvait dépendre de l'extensibilité variable de l'amidon sous l'influence

de l'eau et de la chaleur ; ayant d'ailleurs observé que cette substance s'altère dans l'eau chaude, de manière à laisser désagréger peu à peu ses parties, je supposai qu'elle retiendrait d'autant plus d'eau interposée et avec plus de consistance, que son gonflement à chaud serait plus rapide, et l'influence de l'eau à cette température moins prolongée.

J'essayai donc de la mettre dans les circonstances où certains corps (l'argile par exemple) sont rapidement pénétrés par l'eau : à cet effet, la fécule bien desséchée fut délayée dans vingt fois son poids d'eau, chauffée préalablement à 68° ; le mélange acquit immédiatement une consistance d'empois, qui augmenta avec la température vivement portée à 70°.

Tandis que la fécule mise, à froid, dans les mêmes proportions d'eau, chauffée graduellement à 55°, puis portée en trois heures à 66° (sans déperdition d'eau), conserva une fluidité sirupeuse jusqu'à 70°. Nous ajouterons, pour fixer les idées par des nombres, que le développement complet, mais rapide, de dix grammes de fécule dans deux cents grammes d'eau, donna un empois aussi consistant que celui obtenu de quatorze grammes de la même substance lentement hydratée.

*Rupture de l'amidon dans l'eau à la température de +40°.*

Ainsi donc la rapidité de l'introduction de l'eau entre les particules de l'amidon, ajoutait une force notable à la dilatation produite par l'élévation de la température ; j'en conclus que cette force pourrait rompre les grains d'amidon au dessous des températures observées jusqu'ici.

En effet, si l'on projette dans de l'eau pure privée

d'air, à la température de  $40^{\circ}$ , de la fécule à la même température (desséchée préalablement à  $20^{\circ}$  dans le vide sec, ou dans de l'air à  $80^{\circ}$  durant vingt-quatre heures), on observera sous le microscope, et par diverses réactions, la rupture des grains les plus faibles et la dispersion d'une partie de l'amidon dans le liquide surnageant.

Les figures *EF*, planche ci-jointe, comparées à la figure *D*, qui représente un grain non altéré, montrent les effets de cette réaction de l'eau; on voit que le gonflement, après avoir fait disparaître les lignes concentriques, a laissé former quelques longs replis, et que plusieurs grains ont éprouvé des déchirures.

#### *Contraction de l'amidon hydraté, par le refroidissement.*

En réfléchissant à cette extensibilité, que nous verrons se manifester par des phénomènes bien plus remarquables, je fus conduit à penser qu'un effet inverse, une contraction, serait produite par l'abaissement de la température.

Plusieurs expériences curieuses ont justifié cette hypothèse; ainsi l'amidon déchiré dans 25 à 200 fois son poids d'eau, par des températures variées entre  $70$  et  $100^{\circ}$ , puis jeté sur un filtre, laissa couler des liquides diaphanes, incolores, qui, soumis à la température de  $-10^{\circ}$ , puis dégelés, offrirent une grande partie de la substance contractée, apparaissant en flocons volumineux avec toutes ses propriétés caractéristiques. Le magma resté sur le filtre et complètement égoutté, soumis à la congélation, fut tellement contracté, qu'après le dégel il s'en sépara spontanément une eau limpide.

Le même effet de contraction opéré sur l'empois par

la congélation, permet d'en éliminer l'eau qui exsude facilement après le dégel comme d'une matière spongieuse, sous une faible pression ; il peut donner une sorte de cartonnage, moulé, blanc et opaque, en le laissant égoutter et sécher.

*Séparation complète entre l'amidon et l'eau, par un simple rapprochement dans le vide, à froid.*

Des évaporations dans le vide et des contractions alternatives, par congélation, séparent en définitive complètement l'amidon de 50 à 200 fois son volume de l'eau dans laquelle on l'avait distendu ou dissous, par une élévation de température à 70, ou par une courte ébullition. Ainsi, par exemple, un gramme de fécule rapidement porté à 70° dans 50 gr. d'eau, puis refroidi et congelé, laissa sortir en dégelant un liquide clair, dont 25 cent. cubes furent rapprochés à sec ; le résidu délayé sans frottement avec 4 grammes d'eau à +5°, contenait des flocons que l'on sépara ; le liquide clair qui en fut extrait, encore rapproché à sec dans le vide et délayé, offrit quelques flocons que la congélation resserra et qui, séparés du liquide, avaient toutes les propriétés de l'amidon : quant au liquide, il ne contenait plus que des traces impondérables d'amidon ; rapproché à sec et délayé il laissa voir quelques parcelles floconneuses à peine perceptibles en les bleuissant par l'iode.

*Précipitation de l'amidon hydraté et bleui, par un abaissement de température à zéro, même sans congélation.*

démontrer directement les caractères contractiles de l'amidon hydraté et bleui par l'iode, propriétés que j'avais cru reconnaître déjà sous l'influence d'une foule d'acides et de sels en très minimes proportions.

Non seulement j'obtins, après avoir congelé le liquide, la contraction et l'élimination complète du réseau bleui, même dans un liquide qui en contenait moins que la millième partie de son poids, mais encore cet élégant phénomène se manifesta par un simple abaissement de la température à zéro, sans congélation; dans ce dernier cas les flocons restaient quelquefois tellement volumineux dans trois à quatre cents fois leur poids d'eau, qu'ils occupaient toute la hauteur du liquide; or, bien qu'ils se trouvassent pendant plusieurs jours en contact par une énorme surface avec l'eau entre 12 et 15°, il ne s'en dissolvait pas la moindre trace; un filtre les retint tous, et le liquide en sortit sans coloration bleue; souvent même la séparation ne fut pas visible directement pendant plusieurs jours; mais en jetant alors le liquide sur un filtre, la totalité de l'amidon bleui restait sur le papier, tandis que le liquide passait, diaphane, incolore ou jaunâtre.

Ces flocons séparés par un simple refroidissement, se comportent dans l'eau à la température de 65 à 100°, comme s'ils eussent été isolés par de minimes proportions de sels ou d'acides; ainsi ils se détendent et se décolorent d'autant plus difficilement, et exigent pour cela une température d'autant plus élevée qu'ils ont pris une plus forte cohésion; cependant après avoir éprouvé cette nouvelle extension qui les rend incolores à chaud et laisse reprendre une coloration bleue générale au liquide refroidi, on peut encore les contracter et les séparer de

l'eau par un nouvel abaissement à 0° de la température.

Le phénomène de la séparation, par refroidissement, de l'amidon étendu dans l'eau et bleui par un léger excès d'iode, varie lorsqu'une altération a eu lieu dans la solution aqueuse (avant l'addition d'iode), soit par le temps, soit par une ébullition trop prolongée ; dans ce cas l'amidon se sépare incomplètement, et sa coloration par l'iode est différente : les parties altérées ou excessivement distendues résistent à la contraction, elles sont colorées en violet qu'un petit excès d'iode fait virer au rouge (1), tandis que dans l'eau contenant seulement 0,0005 de son poids d'amidon dissous à l'aide d'une température de 70 à 100° ou d'une courte ébullition, l'excès d'iode produit une nuance verdâtre résultant du bleu d'amidon mêlé à la couleur jaune du réactif en excès.

*La coloration bleue par l'iode ne peut être attribuée à l'action de l'air ni à la présence d'un produit volatil dans l'amidon.*

Dans le rapport sur nos précédens mémoires les commissaires de l'Académie voulurent bien nous prescrire trois expériences, je les ai faites ; il en résulte que l'iode produit la coloration bleue sur l'amidon dans l'eau privée d'air ; que la fécule chauffée en vases clos même

(1) Les mêmes effets ont lieu par suite de broyages très énergiques opérés sur l'amidon à froid, soit dans l'eau, soit à sec. En d'autres temps, nous avons démontré l'extensibilité et la contractilité très grandes de l'ichthyocolle réduite en gelée à froid, et la destruction de ces propriétés par une simple ébullition.

à 140° et dans l'eau, bleuit encore par l'iode après le refroidissement (1).

Qu'enfin, l'amidon chauffé et dissous par la diastase dans un appareil distillatoire, ne donne pas de produits volatils qui puissent représenter la propriété de bleuir par l'iode.

*Propriétés caractéristiques de l'amidon, communes aux fécules amylicées extraites de diverses plantes.*

En employant l'iode, les acides, les sels, la congélation et les autres agens qui produisent avec l'amidon de pommes de terre les phénomènes décrits ci-dessus et plus loin, on obtient les mêmes résultats avec plusieurs autres amidons; ainsi la *fécule des panais*, si fine et si facilement attaquable à l'eau, traitée de la même manière, laisse apparaître des flocons d'une belle nuance bleue, mais d'une finesse très grande, qui semble être en rapport avec la ténuité de la fécule employée et la plus faible agrégation de ses parties. Les mêmes causes expliqueraient, sans doute, la plus grande promptitude de son hydratation et des diverses actions chimiques des alcalis, des acides et de la diastase.

On obtient des résultats analogues avec l'amidon plus fin encore de l'endosperme des graines du nyctago (*mirabilis jalapa*, *belle de nuit*).

Les fécules suivantes ont encore les mêmes propriétés caractéristiques, bien qu'elles offrent dans la conformation de leurs grains plusieurs particularités.

On trouve dans la racine tuberculeuse de l'igname

(1) L'empois très consistant, formé d'une partie de fécule dans 15 parties d'eau, chauffé ensuite au bain-marie, jusqu'à 140°, acquiert

( *dioscorea alata* ) une fécule ayant des figures assez variées ; un grand nombre de ses grains sont plus ou moins irrégulièrement arrondis , d'autres ont une forme ellipsoïde ou celle d'un cylindre terminé par deux portions de sphéroïde. Parmi ces derniers, le corps cylindrique est dans quelques uns plus ou moins infléchi ; enfin, dans plusieurs, on remarque un contour triangulaire dont les côtés sont curvilignes , et les angles arrondis.

Les grains de l'amidon des tubercules de l'oxalis crenata, venus à maturité, ont aussi la plupart une conformation remarquable ; les plus gros d'entre eux sont en général très irréguliers ou gibbeux : les uns sont piriformes , et portent des gonflemens arrondis ; d'autres , plus allongés et un peu courbes , ont la figure d'un concombre ; tous laissent distinctement voir, à partir du hile , les lignes excentriques qui semblent indiquer l'accroissement progressif de la sécrétion amy lacée.

La grande laxité du tissu cellulaire des racines tuberculeuses de cet oxalis me fit penser qu'elles se comporteraient à la cuisson autrement que les pommes de terre très aqueuses , qui renferment jusqu'à 0,84 d'eau. On sait que ces dernières , chauffées à 100° même dans l'air sec , deviennent pâteuses , l'extension et la soudure de tous leurs grains d'amidon formant à l'intérieur une sorte d'empois compacte. Il en fut autrement des tubercules de l'oxalis : dans les mêmes circonstances , ils laissèrent exhaler en vapeur une grande partie de l'eau surabondante , et leurs grains féculens restèrent distincts , gonflés , offrant une masse grenue et farineuse , bien que



ces tubercules continssent, avant d'être chauffés, 0,85 d'eau.

*Observations sur les caractères de l'Amidon à l'état naissant et particularité relative à ce principe dans quelques légumineuses.*

Afin de rechercher si les mêmes propriétés existaient dans l'amidon à l'état naissant ou très jeune, j'examinai cette sécrétion au moment où elle se montre dans les cotylédons encore baignés par le liquide sucré de l'ovule du *pisum sativum*.

Ses grains, très petits alors, offrirent aussi les caractères physiques et chimiques qui précèdent et ceux que nous exposerons plus loin ; mais une particularité remarquable était manifeste dans leurs formes : plusieurs d'entre eux se dessinaient dans le champ du microscope par leurs bords sinueux ; leurs parois étaient plus ou moins fortement ondulées ; la plupart des autres étaient d'ailleurs plus ou moins allongés ou irrégulièrement arrondis.

Dans les cotylédons de la graine incomplètement développée de la fève commune (*fabā vulgaris*), on trouve aussi des grains d'amidon plus sinueux encore.

Les cotylédons extraits d'une graine de haricot près de l'état de maturité, ont présenté, comme ceux des pois et des fèves, des grains d'amidon qui se dessinaient par des contours sinueux.

Dans les mêmes circonstances, les lentilles donnent des grains d'amidon plus ou moins irrégulièrement arrondis, mais non sinueux.

L'amidon en très petite quantité dans les graines de *colutea* (bagueaudier) est en grains excessivement petits qui tous sont arrondis.

Ainsi donc la configuration sinueuse , contournée ou vermiforme , observée dans plusieurs graines de légumineuses , ne se retrouve pas dans toutes ; elle offre un exemple de plus des variétés de formes que peut affecter l'amidon dans les circonstances légèrement variables , sans doute , où se produit cette sécrétion.

Les phénomènes observés dans les applications usuelles des *fécules* et de l'*amidon* , s'accordent avec les propriétés ici constatées ; nous en pourrions citer beaucoup d'exemples. Ainsi l'on voit bien comment l'empois , surtout celui des grosses *fécules* , peut se séparer en partie de l'eau en se refroidissant ; comment une contraction semblable , mais plus forte , fait détacher des murs les peintures à la colle , lorsqu'elles ont été gelées après un temps humide , etc. , etc.

Ces premières notions ont amené une série d'expériences d'un nouveau genre.

Voici comment j'y fus conduit : il me sembla que si l'amidon , même très étendu dans l'eau , conservait entre ses particules de telles relations , que des agents peu énergiques , ou même un simple abaissement de température , fissent contracter celles-ci , et les agrégeassent entre elles , un filtre considérablement plus fin que tous ceux de nos laboratoires pourrait suffire pour les agglomérer et les arrêter au passage.

*Séparation de l'amidon dissous dans l'eau , en filtrant celle-ci au travers des tissus des végétaux.*

J'ai cherché ce filtre dans les spongioles des radicales des plantes.

Voici comment on opère : Le liquide diaphane et re-

froidi d'une partie d'amidon chauffé à 100° dans cent parties d'eau est réparti entre deux éprouvettes. Dans l'une, on plante les radicules d'un bulbe de jacinthe, et l'on voit, au bout de vingt-quatre heures, de légers flocons d'amidon se séparer, tandis que dans l'autre éprouvette la limpidité n'a pas été troublée.

La précipitation augmente graduellement autour des radicules ; si l'on plonge ensuite celles-ci dans l'eau pure, puis dans une solution aqueuse d'iode, on voit les flocons se détacher en une belle nuance bleue sur le fond jaunâtre des radicules. Un frottement léger enlève toute la substance bleue ; alors des sections dans l'axe ou perpendiculaires à l'axe des radicules, prouvent que l'amidon n'a pu pénétrer dans le tissu ; la superficie de l'épiderme au bout des spongioles a seule retenu une très légère couche d'amidon adhérente ; c'est un effet de la succion plus forte en ce point, et toutefois le tissu sous-jacent n'a été pénétré que par l'eau éliminée pure des flocons amylicés.

Ce mode d'expérimentation, varié dans ses circonstances, et répété en employant les radicules de plusieurs autres plantes, donna lieu aux mêmes phénomènes. Si, par exemple, on plante des radicules dans un empois refroidi de 20 d'eau pour 1 de fécule, elles ne puisent encore que de l'eau exempte d'amidon.

*Amidon complètement épuré, dissoluble, sans reste appréciable, par la diastase, l'eau aiguisée d'acide sulfurique, etc.*

Voici un résultat dont je dois les premiers indices à

M. Beudant. Lorsque ce savant s'occupait d'appliquer avec tant de succès, en grand, la réaction de la diastase, la très faible proportion du résidu de cette réaction lui fit penser qu'il pouvait être dû à des corps étrangers, et non à un *tégument* d'une autre nature que l'amidon : je suis parvenu à démontrer cette hypothèse en débarrassant l'amidon de pommes de terre des corps adhérens à sa superficie (1). Il suffit, pour cela, de le traiter à froid alternativement par l'alcool, l'acide chlorhydrique étendu de 500 parties d'eau, et la potasse ou la soude étendues de 2000 fois leur poids d'eau, en ayant le soin d'opérer un lavage complet à l'eau pure, après la réaction de chacun de ces agens. L'amidon est alors d'une blancheur éclatante, soluble, sans reste appréciable dans l'eau, par la diastase comme par l'eau aiguisée d'acide sulfurique. Il a servi en cet état aux expériences optiques de M. Biot, et m'a permis d'observer, sous l'influence d'une hydratation plus rapide, une transformation plus complète de l'amidon par la diastase, et d'obtenir ainsi un sirop plus sucré, immédiatement limpide.

*Gonflement énorme de l'amidon par la pénétration à froid d'une eau faiblement alcalisée.*

Une expérience curieuse laisse distinctement apercevoir l'effet de l'extensibilité remarquable de l'amidon.

On alcalise faiblement de l'eau, par exemple en y dissolvant 0,02 de son volume d'une solution de soude à

(1) Lorsque je communiquai ce fait à la Société philomatique, M. Pelletier se rappela qu'ayant un jour chauffé à 100° dans l'eau, de la fécule dite de *maranta arundinacea*, il obtint un empois diaphane exempt de résidu tégumentaire.

35°, puis on y projette, sous le microscope, des grains d'amidon, et l'on voit ceux-ci se gonfler considérablement, se dérider, puis s'étendre beaucoup et assez irrégulièrement pour former plusieurs plis alongés.

Les figures A, B, C, ci-jointes, dessinées sous un grossissement de 250 fois, à la chambre claire de M. Chevalier, offrent une représentation assez exacte du phénomène.

### *Mesure du gonflement de l'amidon.*

Si l'on compare les grains d'amidon avant et après leur gonflement par l'eau alcalisée, on voit, comme le montrent aussi les figures, que la surface de leur projection horizontale est augmentée dans le rapport de 1 à 30; ils avaient d'ailleurs, tout en se gonflant, subi une dépression difficile à mesurer, mais dont nous avons cru tenir compte en portant l'augmentation totale à 75 ou 80 fois le volume primitif.

Deux expériences nous ont paru propres à vérifier approximativement ces mesures : l'une consistait à délayer de l'amidon à froid dans un volume d'eau alcalisée, moindre que celui qu'on lui supposait pouvoir acquérir; et, dans ce cas, ses grains gonflés les uns sur les autres devaient occuper le volume total, retenus même dans leur gonflement par le manque de liquide.

L'autre tenait à l'emploi d'un excès de liquide qui permit à tous les grains de prendre leur maximum de développement, puis de se précipiter ensuite en se reposant les uns sur les autres.

Les faits suivans confirmèrent ces prévisions. 1° L'on agita pendant deux minutes l'amidon à froid, avec 50

fois son poids d'eau, contenant 0,02 de solution de soude à 35°. Les grains gonflés occupèrent effectivement toute la masse, et aucun liquide ne surnageait même au bout de 24 heures. 2° La même expérience fut répétée en employant 150 parties d'eau alcalisée pour une d'amidon. Les grains gonflés commencèrent, en moins d'une minute, à se déposer; et, au bout de 12 heures, comme après 24 heures, surnagés par un liquide diaphane, ils occupaient un volume de 72,6; leur premier volume observé au bout de 24 heures, dans l'eau pure, avant le gonflement, étant = 1 (1).

*Plus fort gonflement opéré par un effet d'endosmose.*

Si les grains plissés n'avaient pas éprouvé de déchirures, et si les grains déchirés avaient conservé dans leurs parties internes la propriété spongieuse, un nouveau gonflement devait déplisser les premiers, et augmenter le volume de tous. J'essayai d'obtenir ces effets, et j'y parvins à l'aide d'un phénomène d'endosmose produit par une addition d'eau pure.

Ainsi, en ajoutant de l'eau au mélange de la première expérience (100 fois le poids de l'amidon), agitant et examinant sous le microscope, on obtint le déplissement de la plupart des grains, et l'augmentation du volume de tous; celle-ci fut d'ailleurs manifeste au bout de 12 heures, car alors la masse des grains d'amidon occupait, sous le liquide diaphane surnageant, 96 fois le volume primitif de l'amidon employé.

---

(1) 1 gramme de fécule non déformée occupe dans l'eau pure à + 10° le volume de 1 centim. cube, avec l'eau interposée.

*Cohésion ou perméabilité différente dans les amidons  
de différens âges.*

Il me sembla que l'on pourrait vérifier, à l'aide de la réaction des solutions alcalines faibles, si l'amidon est doué de degrés différens de cohésion, suivant son âge. A cet effet, de très petits tubercules de pommes de terre, n'ayant encore que trois à quatre millimètres de diamètre, furent écrasés entre les doigts dans l'eau; l'amidon très fin qui en sortit fut lentement déposé. Quelques grains mis en contact sur le porte - objet du microscope, avec une solution de soude à 35°, étendue de 10<sup>6</sup> fois son volume d'eau, se gonflèrent considérablement. Plusieurs d'entre eux, irrégulièrement allongés, formèrent de longs replis; mais dans la plupart la dilatation, plus uniforme que dans les amidons moins jeunes, laissait voir une figure arrondie, peu ou pas plissée et sans déchirures. L'addition d'iode et d'eau acidulée rendait plus évidente cette particularité remarquable.

Une solution alcaline deux fois plus faible avait donc produit les phénomènes précités. La même observation fut faite en employant l'amidon de jeunes tubercules d'*oxalis crenata* (1).

(1) On pourrait peut-être expliquer ainsi comment les différens grains d'amidon d'un même tubercule se rompent et se détendent successivement dans l'eau à des températures différentes: c'est qu'alors, sans doute, ces effets suivent les degrés d'une cohésion graduellement accrue avec l'âge de leur formation.

Afin de rechercher si la plus petite dimension des grains n'était pas aussi une circonstance déterminante, je soumis aux mêmes essais de l'amidon extrait de batates bien mûres. Il exigea l'emploi de la plus forte solution pour produire les mêmes phénomènes, toutes choses égales d'ailleurs. Ainsi les dimensions ont peu ou pas d'influence quand elles ne résultent pas de l'âge.

Il était probable que l'énergie absorbante, accrue dans l'amidon par une forte dessiccation, favoriserait aussi beaucoup la pénétration de l'eau alcalisée. En effet, cette dernière, deux fois plus étendue (c'est-à-dire contenant 0,01 de solution), fit gonfler alors l'amidon des pommes de terre mûres; quelques grains étaient même déchirés par suite, sans doute, de la rapidité du gonflement.

Des phénomènes analogues, avec les mêmes différences dues sans doute aux mêmes causes, eurent lieu en employant des solutions d'acide sulfurique; mais il fallut donner à celles-ci une très forte acidité; car la solution qui fit gonfler et rompre les grains d'amidon les plus âgés, contenait 0,3 de son volume en acide à 66°, et la plus faible, qui suffit pour gonfler et rompre les plus jeunes amidons, contenait 0,2 de son volume d'acide concentré. On constatait facilement des déchirures dans la plupart des grains gonflés; enfin on put observer le développement, continuant après la rupture, et souvent même se prononçant dans la matière interne qui se gonflait au dehors. La solution d'iode rendit encore tous ces phénomènes très distincts.



*Analyse comparée de l'amidon et de ses parties le plus fortement agrégées.*

Afin de reconnaître s'il existait des différences dans la composition élémentaire de l'amidon doué de plus ou moins de cohésion, j'ai cru devoir comparer la composition des parties agrégées le plus fortement, le moins altérables par conséquent pendant leur séparation, avec celle de l'amidon intact.

A cet effet, l'amidon fut soigneusement épuré par les procédés ci-dessus décrits ; on a constaté d'ailleurs, par le microscope, qu'aucun des grains n'avait éprouvé de déchirures.

Cet amidon fut alors chauffé à la température de 90 degrés dans 100 fois son poids d'eau ; tous ses grains étant ainsi dilatés et rompus, on laissa refroidir à 0° ; puis on élimina le mieux possible les portions les plus désagrégées ou dissoutes, au moyen de lavages successifs, par 100 fois le volume de toute la masse d'eau à 0°, et enfin par une pression, très lentement graduée, de la substance mise entre 20 doubles de papier à filtre lavé.

L'amidon le plus résistant étant obtenu ainsi très pur et d'une blancheur éclatante, j'ai cru offrir toutes les garanties désirables d'exactitude dans la détermination de sa composition élémentaire, en y procédant avec M. Péligot, dans le laboratoire de M. Dumas, à l'École polytechnique.

La matière fut séchée dans le vide sec à froid, mise en poudre, puis la dessiccation alors achevée dans le vide sec, et au bain d'huile chauffé à 110°.

0<sup>gr</sup>,445 brûlés avec tous les soins utiles, ont donné en eau 0<sup>gr</sup>,260, et en acide carbonique 0<sup>gr</sup>,707, d'où l'on déduit la composition suivante :

Carbone.....	43,9
Hydrogène.....	6,4
Oxigène.....	49,7
	<hr/>
	100,0

Et la formule :  $C^{12} H^{10} O^5$ .

C'est la même que celle de l'amidon pur. Or les parties qui ont le plus de cohésion, ayant la même composition élémentaire que l'amidon tout entier, les portions de celui-ci, qui ont une cohésion moindre, ne sauraient avoir une composition différente; toute la substance constitue donc un seul principe immédiat organique.

#### *Extraction de la dextrine pure.*

Les moyens dont je me suis servi pour éliminer complètement le sucre de la dextrine dans le produit de la réaction de la diastase sur l'amidon, exigent du temps et de la patience, car, après la dissolution par l'alcool faible, et la précipitation par l'alcool, on n'obtient qu'une solution alcoolique contenant plus de sucre que de dextrine, et un précipité renfermant plus de dextrine que de sucre; en redissolvant dans l'eau et précipitant encore sans employer un excès d'alcool, le même phénomène se passe, et la dextrine précipitée est seulement moins impure.

Ce n'est qu'en réitérant jusqu'à dix fois toute cette manipulation, et sacrifiant une grande partie de la dex-

trine, qu'on obtient l'autre portion de celle-ci entièrement exempte de sucre.

En cet état, elle se dessèche facilement en couches minces dans un courant d'air sec, et sans conserver d'adhérence avec les corps polis, la porcelaine ou le verre, par exemple, tandis que son mélange avec le sucre adhère au point qu'après sa dessiccation on ne peut l'enlever sans arracher une partie de la substance même des vases; la dextrine diaphane, incolore, offre d'ailleurs cet ensemble de caractères précédemment décrits.

#### *Pouvoir de rotation de la dextrine.*

Ayant remis à M. Biot un échantillon de dextrine ainsi obtenue, ce savant voulut bien observer son pouvoir de rotation, à droite, sur la lumière polarisée, et il le trouva égal à celui de l'amidon récemment mis en dissolution par l'eau bouillante ou par d'autres agens.

La composition chimique que nous avons trouvée, M. Péligot et moi, s'accorde bien, comme on va le voir, avec cette observation directe d'un pouvoir moléculaire constant.

#### *Analyse de la dextrine.*

Notre première analyse fut faite en employant de la dextrine desséchée à froid dans le vide sec; elle avait donné pour 0<sup>gr</sup>,355 de matière : acide carbonique 0<sup>gr</sup>,55, eau 0,22, produits qui représentaient :

( 374 )

Carbone.....	42,816
Hydrogène.....	6,760
Oxigène.....	50,424
	<hr/>
	100,000

D'où l'on pouvait déduire la formule  $C^{12} H^{10} O^5 + H^2 O$ .

M. Dumas ayant pensé que nous devions essayer de pousser plus loin la dessiccation, nous avons recommencé l'analyse sur de la dextrine desséchée à 120° dans le vide sec.

Voici les détails de l'analyse :

Matière employée.....	0 <sup>gr</sup> ,340
Acide carbonique.....	0,540
Eau.....	0,202

Ce qui donne pour 100 :

C.....	44,0
H.....	6,59
O.....	49,41

La formule  $C^{12} H^{10} O^5$  donnerait :

C.....	44,836
H.....	6,118
O.....	50,045

Elle représente donc la composition de la dextrine qui se trouve ainsi être égale à celle de l'anidon pur (1).

*Mémoire sur la Polarisation de la Chaleur ;*

PAR M. MELLONI.

M. Bérard de Montpellier annonça, il y a environ vingt-cinq ans, que la chaleur pouvait subir la double réfraction et la polarisation (1). Ses expériences, répétées en présence de Berthollet et de M. Dulong, furent admises par tous les physiciens jusque vers la fin de l'année 1829, époque où M. Powell éleva des doutes sur la certitude des conséquences qu'on en avait tirées, en publiant quelques essais infructueux du même genre, tentés avec un appareil semblable à celui dont s'était servi M. Bérard pour polariser la chaleur par réflexion (2). Je trouvais en 1834 que les rayons calorifiques ne donnaient aucun signe apparent de polarisation en traversant des plaques de tourmaline qui polarisaient complètement la lumière (3). Nobili, dont les sciences déplo-

tion si spéciale de la diastase qui caractérisent l'amidon pur, ne nous semblent plus nécessiter un nom nouveau, maintenant que nous savons que l'on peut débarrasser cette substance des corps étrangers qui salissent sa superficie et ne forment qu'une très minime proportion de son poids : nous avons donc cru devoir conserver le mot amidon pour désigner ce principe immédiat, qui ne pourra d'ailleurs se confondre avec la dextrine, produit de sa dissolution.

(1) *Mémoires de physique et de chimie de la Société d'Arcueil*, tome III, page. 5.

(2) Edinburgh, *Journal of science*, S. S. vol. VI and X.

(3) *Annales de chimie et de physique*, tome LV, page 375.

rent la perte récente, parvint, quelque temps après, au même résultat; il essaya en outre de polariser la chaleur par réflexion, mais sans obtenir aucune indication satisfaisante (1). Enfin, M. Forbes observa, vers la fin de l'année 1834, des signes de polarisation sur la chaleur transmise par des tourmalines et des piles minces de mica convenablement inclinées sur les rayons incidens. Dans ces expériences, la plus forte proportion de chaleur polarisée fut donnée par un système de piles micacées, et s'éleva à 40/100 lorsque M. Forbes opérait sur les rayons calorifiques d'une spirale de platine maintenue à l'état d'incandescence par la flamme d'alcool; mais cette proportion descendit à 17/100, ou à 6/100 en faisant agir les mêmes piles sur la chaleur émanée d'un vase chauffé par le mercure ou par l'eau en ébullition (2).

Les rayons calorifiques des sources de différentes températures constituent, relativement à la chaleur rayonnante, ce que sont les rayons lumineux de diverses couleurs par rapport à la lumière. Or, on sait que ces derniers rayons se polarisent tous également sous l'action du même système polarisant. Les expériences de M. Forbes sembleraient donc indiquer sous ce rapport une différence très marquée entre les lois de la polarisation de la chaleur et celles de la lumière.

Les rayons calorifiques sont-ils réellement polarisables? le sont-ils tous également et complètement? Voilà les questions que je me propose de traiter dans ce Mémoire. Je tâcherai en même temps d'expliquer les con-

(1) Bibliothèque universelle de Genève, tom. LVII, p. 1.

(2) *Transactions of the royal Society of Edinburgh*, vol. 13, part. 1, page 152.

tradictions plus ou moins apparentes qui existent entre les résultats auxquels sont parvenus les divers observateurs que je viens de citer.

L'instrument qui m'a constamment servi dans ces recherches est un excellent thermo-multiplicateur construit par M. Gourjon. Pour donner une idée de sa grande sensibilité, je dirai que la simple chaleur naturelle de la main placée près de l'une des extrémités des tubes dont la pile est armée, suffit pour chasser l'index au *maximum* de déviation lorsque la température de l'air est inférieure à 15°. La pile, parfaitement symétrique sur ses deux faces terminales (1), contient trente-deux couples bismuth-antimoine réunis dans un faisceau qui a huit lignes de diamètre pour sa section transversale, et dix lignes de longueur; les tubes ou appendices cylindriques en cuivre mince qui enveloppent ses deux

---

(1) La symétrie, ou plutôt l'égalité des deux côtés opposés de la pile est une condition indispensable pour rendre les observations indépendantes des petits changemens de température qui peuvent survenir dans l'air ambiant pendant les expériences. En effet, si les dimensions des barreaux de bismuth et d'antimoine étaient plus fortes, ou leurs soudures moins étendues, sur l'un des deux côtés, l'échauffement ou le refroidissement de l'air ne se communiquerait plus avec la même facilité aux deux faces par le contact de ce fluide : mais les extrémités des barreaux qui présenteraient le moins de masse proportionnellement à l'étendue de la soudure, s'échaufferaient ou se refroidiraient plus rapidement que les bouts opposés : de là la naissance d'un courant qui troublerait, par son intervention, l'effet calorifique des rayons que reçoit la face antérieure. Ainsi avec des piles à faces inégales on ne peut avoir des mesures précises des rayonnemens calorifiques que dans le cas où la température atmosphérique reste sensiblement constante. Si elle varie, les résultats seront d'autant moins exacts que la variation se fera

faces possèdent à peu près la même dimension en largeur sur une longueur trois fois plus grande. Le système astatique du galvanomètre, composé de deux aiguilles très fortement aimantées, ayant  $0^{\text{mm}},47$  de diamètre et  $53^{\text{mm}}$  de longueur, ne fait que deux oscillations par minute : cependant si, après avoir interrompu la communication avec la pile, on écarte ce système de  $35$  à  $40^{\circ}$  par l'attraction d'un aimant ou d'un morceau de fer doux tenu à une distance convenable, et qu'on l'abandonne ensuite à lui-même, il reprend sa position naturelle d'équilibre, et se tient parfaitement immobile au zéro du cadran dans l'intervalle de trois à quatre minutes. Ce prompt retour à l'état de repos provient de l'action amortissante du disque de cuivre que l'on a posé expressément au dessous du cercle divisé ; action qui diminue, comme on le sait d'après la belle découverte de M. Arago, l'amplitude des oscillations sans en altérer le temps ; de manière que le mouvement oscillatoire des aiguilles autour de la position d'équilibre se trouve considérablement réduit en durée, sans que pour cela les forces qui produisent ce mouvement aient subi aucune altération sous le rapport de

avec plus de rapidité et que les expériences exigent un intervalle de temps plus considérable. Les piles à rayons et à biseau, décrites par Nobili, dans le tome LVII de la Bibliothèque universelle, n'ont point leurs faces symétriques. Aussi ne sont-elles point exemptes du défaut que je viens de signaler : l'auteur en convient lui-même à la page 8 du même volume, où, après avoir donné les rapports de transmission calorifique d'une série de corps, obtenus avec sa pile à rayons, il ajoute. « Les conditions de température qui peuvent exercer de l'influence sur les résultats, et par conséquent les changer par leurs variations, sont les suivantes : 1<sup>o</sup> la température de la source ; 2<sup>o</sup> celle des corps et surtout de l'air ambiant. »



l'intensité. Le temps de retour est encore moindre lorsqu'on laisse le galvanomètre en communication avec la pile, et que l'on produit la déviation de 35 à 40° par l'influence d'un rayonnement calorifique; car alors deux minutes environ suffisent pour faire reprendre à l'index sa position fixe du zéro après l'interception du rayonnement: dans ce cas, la chaleur, qui reste encore quelque temps sur la face de la pile qui a été exposée au rayonnement, soutient pour ainsi dire les aiguilles dans leur chute et les empêche d'osciller au delà du zéro, où elles arrivent presque exactement dans l'intervalle de temps nécessaire au rétablissement de l'équilibre de température entre les deux faces de la pile.

Mais pour observer ces dernières périodes avec toute l'exactitude dont elles sont susceptibles, il fallait mettre la pile à l'abri des courans d'air différemment échauffés qui viennent successivement en contact de chacune des deux appendices. Ces différences de température, quoique excessivement faibles et insensibles aux meilleurs thermoscopes ordinaires, suffisent pour produire sur mon instrument des déviations à droite ou à gauche, qui montent parfois à quelques degrés et troublent d'une manière fâcheuse les actions dues aux rayons calorifiques. Pour faire disparaître ce grave inconvénient, j'ai couvert la pile et son support avec un large récipient métallique, ayant la forme d'une caisse renversée, de dix-huit pouces de long sur huit pouces de large. Les parois latérales de cette caisse ont la hauteur convenable pour que le fond ne touche pas les sommités les plus élevées de la garniture de la pile; elles sont doubles, et l'intervalle qui les sépare est rempli vers le bord infé-

rieur de coton, afin d'intercepter autant que possible l'entrée de l'air extérieur. Les fils qui établissent la communication entre la pile et le galvanomètre passent par dessous les bords un peu échancrés expressément à l'une des extrémités.

Sur l'un des côtés les moins larges, se trouve pratiquée une ouverture circulaire à la hauteur de la pile ; elle a près d'un pouce de diamètre, mais on peut la réduire à un degré quelconque en glissant dans un châssis extérieur des plaques percées d'une ouverture plus petite. Une fente longitudinale parcourt toute la longueur de la paroi supérieure et permet de voir si l'axe de la pile est dirigé dans le sens du rayonnement. En transportant doucement la caisse dans l'un ou l'autre sens, on donne à l'ouverture circulaire la position que l'on désire relativement à la pile qui, dans ce mouvement de translation, reste évidemment à la même place de la table où elle se trouve posée.

Au moyen de cette double enveloppe, l'air qui environne le corps thermoscopique reste parfaitement calme ; du moins les mouvemens qui s'y propagent par ses variations lentes de température réagissent sur les deux côtés de la pile avec une telle uniformité, que l'index du thermo-multiplicateur se maintient exactement au zéro de l'échelle, et y revient toujours en quelques minutes aussitôt que, après avoir produit une déviation déterminée par l'influence d'un rayonnement calorifique extérieur, on intercepte de nouveau la communication rayonnante par un écran métallique.

Les personnes qui se servent souvent des galvanomètres astatiques auront sans doute remarqué que ces in-

strumens, disposés sur une table telle solide qu'elle soit, prennent, par le déplacement de l'observateur ou le passage des voitures dans le terrain adjacent, un léger tremblement qui se transmet au fil de suspension et aux aiguilles et leur communique un mouvement de pendule plus ou moins prolongé. Pour empêcher ces oscillations excentriques, qui deviennent très nuisibles dans les observations délicates, il n'y a qu'à fixer l'instrument sur le marbre d'une cheminée, ou sur un plan horizontal quelconque attaché solidement à l'un des gros murs de la maison où l'on a établi son cabinet. Alors le fil se conserve toujours dans la direction verticale ; les aiguilles ne sont plus susceptibles pour ainsi dire que des mouvemens horizontaux, et à voir l'index dévier avec tant de régularité sous l'action des courans électriques, on ne le croirait pas suspendu à un fil, mais posé sur un pivot.

Dans le cas particulier qui nous occupe, la déviation commence aussitôt que les rayons de la source calorifique, à température constante, parviennent sur la face antérieure de la pile à travers l'ouverture de la caisse. Le mouvement des aiguilles est d'abord très lent ; mais il s'accélère peu à peu, atteint un certain *maximum* de vitesse, puis se ralentit encore par gradations insensibles et finit par s'éteindre complètement : alors les aiguilles reviennent doucement vers le zéro, parcourent un arc de quelques degrés, reprennent de nouveau la direction du mouvement primitif, et après avoir décrit de la sorte trois à quatre oscillations de moins en moins étendues, elles finissent par s'arrêter et prendre une position fixe. Or, cette déviation stable est toujours un peu inférieure à la déviation indiquée par les aiguilles dans

leur premier écartement : la différence varie avec l'amplitude de la déviation primitive, que nous appellerons *arc d'impulsion*; et on conçoit que la lenteur du mouvement à l'extrémité de cet arc permet de l'observer avec beaucoup d'exactitude, et de le comparer ensuite avec l'indication stable correspondante; comparaison qui peut s'étendre facilement à tous les points du cadran en faisant varier l'intensité du rayonnement calorifique par un changement convenable de distance entre la source et la pile. D'ailleurs, les déviations fixes étant données, on sait toujours déterminer par l'expérience les *forces* correspondantes (1). On a donc tous les élémens nécessaires pour construire une table qui donne immédiatement les rapports des forces d'après les arcs d'impulsion. Les forces représentent, comme on sait, les températures (2) :

(1) Voir, pour la description des méthodes, la Bibliothèque universelle, tome LV, page 9, et les Mémoires de l'Académie des sciences, tome XIV, page 445 et 446.

(2) M. Becquerel avait montré en 1826 (*Ann. de chimie et de physique*, tome XXXI, page 371), que les intensités des courans thermo-électriques du cuivre, du platine et d'autres métaux sont proportionnelles aux températures pour toute l'étendue de l'échelle thermométrique. Or, les courans qui produisent la plus grande déviation possible dans les thermo-multiplicateurs ordinaires, dérivent d'un échauffement sur une des faces qui se monte à peine à quelques degrés : la proportionnalité entre les forces de déviation magnétique et les températures était donc déjà constatée par l'expérience, lorsque je commençais mes recherches sur la chaleur rayonnante : voilà pourquoi je l'avais admise, comme un fait connu, dans les précédens mémoires. Néanmoins, comme M. Becquerel n'avait pas opéré directement sur les métaux qui entrent dans la composition de la pile, MM. les commissaires chargés par l'Académie des sciences d'examiner mes expériences sur la chaleur, montrèrent le désir que le

ainsi, par le moyen de notre table, les intensités relatives de deux rayonnemens calorifiques s'obtiendront par la simple inspection des deux arcs d'impulsion qu'ils impriment successivement à l'index du galvanomètre. Le

principe de la proportionnalité des forces aux températures fût mis hors de doute dans le thermo-multiplicateur même, par des expériences spéciales. A cet effet, je me procurai une pile thermo-électrique de quatre élémens fort minces bismuth antimoine, recourbés en guise de siphon, afin de pouvoir introduire chacune des deux faces terminales dans un récipient séparé, et leur communiquer différentes températures par le contact de liquides échauffés. Les extrémités des deux derniers élémens ressortaient des vases où l'on avait plongé les deux bouts du faisceau électrique recourbé, et communiquaient par deux fils de cuivre avec le galvanomètre : mais comme une différence de quelques degrés suffisait pour pousser les aiguilles aimantées aux limites du cadran, je plaçais dans le circuit électrique un fil de fer très fin de plusieurs pieds de longueur : le courant se trouva alors tellement affaibli, qu'une variation d'un degré centigrade de température entre les deux faces ne produisait plus qu'une déviation d'un degré environ dans le galvanomètre. Cela posé, on introduisit successivement de l'eau plus ou moins échauffée dans l'un des vases, et de la glace fondante dans l'autre. La seconde face était ainsi maintenue constamment à zero, tandis que la première prenait successivement les températures de l'eau que l'on mesurait avec un thermomètre à mercure très sensible. Les nombres des degrés marqués par le thermomètre plongé dans l'eau chaude se trouvèrent exactement proportionnels aux forces ou intensités électriques correspondantes indiquées par les déviations du galvanomètre. On varia l'expérience d'une autre manière afin de se rapprocher davantage des circonstances où l'on emploie ordinairement le thermo-multiplicateur. La branche de la pile qui était environnée de glace fut bien essuyée et abandonnée ensuite à l'air libre ; l'autre plongeait toujours dans de l'eau portée successivement à diverses températures : les intensités des courans électriques devinrent alors proportionnelles à l'excès de la température de l'eau du vase sur la température de l'air ambiant ; car les conductibilités du bismuth et

temps nécessaire aux aiguilles pour arriver à l'extrémité de ces arcs est de dix à douze secondes : elles ne s'arrêtent stablement qu'après un intervalle de quatre-vingt-dix à cent secondes. Or, les sources de chaleur, telles

---

de l'antimoine en barreaux minces sont tellement faibles, que la chaleur communiquée par l'eau à l'une des faces ne peut guère arriver en quantité sensible sur l'autre face et y exciter une élévation appréciable de température.

Ces expériences, répétées avec un égal succès sous diverses températures atmosphériques, ne me parurent pas encore tout-à-fait satisfaisantes. En effet, la pile recevait par le contact les différences de température qui donnent lieu aux courans électriques, et dans l'usage ordinaire du thermo-multiplicateur, les différences de température résultent de l'action du rayonnement : il fallait donc démontrer, au moyen de la chaleur rayonnante, ce que l'on avait prouvé avec la chaleur de contact. Après les expériences précédentes, toute la question consistait évidemment à montrer que *les rayons calorifiques produisent sur les substances thermoscopiques des dilatations égales lorsqu'ils excitent dans le thermo-multiplicateur des courans égaux d'électricité : et cela quelles que soient les intensités de ces rayons, leur origine et les modifications qu'ils peuvent avoir subies par la transmission, la réflexion ou la réfraction.* Pour voir si cette proposition était exacte, je fis construire par M. Buntén un thermoscope à air ayant ses réservoirs en cuivre mince, et des dimensions et une monture égales, autant que possible, à celles de la pile du thermo-multiplicateur : les communications entre les réservoirs étaient établies par un tube de verre qui descendait d'abord de chaque côté très obliquement à l'horizon et prenait la direction horizontale dans la partie intermédiaire contenant l'index liquide : les faces extrêmes, renfermées dans les appendices métalliques, étaient couvertes de noir de fumée, ainsi que l'intérieur de ces appendices : l'instrument se trouvait enfin muni d'une tige de même grosseur que celle de la pile, de manière qu'on pouvait le lui substituer à sa place sur le même support. Cela posé, j'ouvris les deux tubes de la pile thermo-électrique, et je fis tomber sur chacune des faces le rayonnement d'une source différente. Le Locatelli, par exemple, d'un côté, et le

constantes qu'elles soient , sont nécessairement assujéties à de petits changemens dans leur état physique, qui entraînent des variations du même ordre dans la température, de manière qu'il est toujours avantageux d'abrèger l'intervalle qui s'écoule entre deux expériences comparatives. La table que je viens d'indiquer rend donc les observations plus promptes et plus exactes que si on observait directement les déviations fixes. Aussi me suis-je constamment servi d'une telle méthode dans le cours de ce Mémoire, et on trouvera pour chaque résultat la force correspondante à côté de l'arc d'impulsion observé. Il est presque inutile d'ajouter que la force à laquelle toutes les autres sont rapportées est celle qui fait parcourir aux aiguilles le premier degré du cadran.

M'étant procuré par ces divers moyens un instrument thermoscopique extrêmement sensible, prompt et sûr

---

cuivre à 400° de l'autre ; j'approchais plus ou moins la plus faible des sources jusqu'à ce que l'aiguille indicatrice du galvanomètre se tint immobile au zéro. Après avoir obtenu ainsi deux actions calorifiques opposées donnant des courans électriques de même force, j'ôtai la pile et j'y substituai le thermoscope à air. La même immobilité se manifesta aussi dans l'index liquide. Cette expérience délicate fut répétée avec le plus grand soin sur diverses espèces de rayonnemens, d'abord directs et plus ou moins intenses, par un rapprochement convenable des sources, puis sur des rayons transmis par des lames de différente nature, ou concentrés par des lentilles ; puis enfin avec de la chaleur renvoyée par des réflecteurs.—Elle donna toujours le même résultat, à savoir que les rayonnemens calorifiques quelconques qui excitent dans la pile des courans égaux d'électricité, ou des actions électromagnétiques égales, produisent aussi des dilatations ou des températures égales dans le thermoscope à air. (Voir, pour plus de détails, le rapport de M. Biot, dans le tome XIV des *Mémoires de l'Académie des Sciences.*)

Pour éviter ces différens écueils et obtenir un flux calorifique qui agisse avec force sur le thermoscope, et qui provienne uniquement des rayons directement transmis par les tourmalines, je reçois d'abord sur une large lentille de sel gemme le faisceau de rayons calorifiques que j'ai rendus parallèles au moyen d'un réflecteur. La chaleur concentrée arrive sur les tourmalines ; une forte portion est absorbée et convertie en chaleur ordinaire ; l'autre poursuit son chemin en conservant sa forme rayonnante, se disperse ensuite et vient tomber sur une seconde lentille d'un foyer plus court située au delà du foyer de la première, à une distance qui est précisément égale à sa propre distance focale principale. Les rayons que cette seconde lentille reçoit divergens en sortent parallèles et forment un faisceau de chaleur condensée qui entre dans la caisse thermoscopique et parvient enfin sur la pile convenablement éloignée de l'ouverture. La section du faisceau étant un peu moindre que celle de la pile, toutes ses parties concourent à la production de l'effet thermoscopique, et on ne perd ainsi l'action échauffante d'aucun des rayons de chaleur qui sortent du système polarisant.

Il est très important de remarquer que le centre de figure des deux plaques superposées de tourmaline ne se trouve pas précisément au foyer commun des deux lentilles conjuguées, mais un peu plus près de la seconde ; et cela afin que la portion de chaleur absorbée par ces plaques et rayonnée sur la seconde lentille soit nécessairement réfractée en rayons divergens dont l'action s'affaiblit et se perd complètement à une petite distance, sans influencer le corps thermoscopique, qui est



ainsi affecté uniquement par le faisceau de chaleur provenant de la transmission directe. On s'assure que cette condition est effectivement remplie en noircissant les tourmalines, ou en leur substituant des plaques quelconques de la même épaisseur, bien couvertes de noir de fumée; car alors l'index du galvanomètre reprend sa position naturelle d'équilibre, et la conserve, soit que l'on établisse ou que l'on intercepte la communication rayonnante avec la source calorifique.

Par ce simple artifice on parvient à faire passer par de très petites plaques de tourmaline un faisceau de chaleur presque aussi large que la surface de la première lentille, et on emploie ensuite *tous* les rayons émergens, et ces *seuls* rayons, purs, sans le moindre mélange de chaleur dérivée de l'échauffement des plaques, à produire leur effet sur le thermoscope.

En combinant une lentille de deux pouces et demi de diamètre et de trois pouces de foyer avec une lentille de quatorze lignes, j'obtiens des faisceaux émergens des tourmalines, qui, dans plusieurs cas, font dévier les aiguilles de mon galvanomètre de 60 à 80°, à un mètre de distance de la petite flamme d'une lampe Locatelli à réflecteur. Cette action énergique, nécessaire aux expériences que j'avais en vue, est alors trop grande; mais il y a un moyen facile de la diminuer tant que l'on veut en rendant les derniers rayons de chaleur plus ou moins divergens par un rapprochement convenable des deux lentilles.

Les plaques de tourmaline sont adaptées à la partie centrale de deux opercules parallèles, en liège, remplissant l'intérieur d'une boîte ronde, assez plate, percée à

dans ses indications, je suis passé aux expériences de polarisation calorifique en commençant par les tourmalines.

La grande difficulté que l'on rencontre d'abord lorsqu'on veut étudier la polarisation de la chaleur par les tourmalines, c'est la faible transmission calorifique de ces substances; circonstance qui, jointe à la petitesse ordinaire de leurs dimensions, rend les rayons émergens du système polarisant extrêmement peu intenses et à peine appréciables aux thermo-multiplicateurs les plus délicats. De là la nécessité de rapprocher beaucoup la source du système des tourmalines, afin qu'elles puissent recevoir la plus grande quantité possible de rayons calorifiques. Mais ce rapprochement exagéré chauffe sensiblement les tourmalines, les fait rayonner sur la pile, et trouble ainsi, par l'effet de cette chaleur secondaire, l'action des rayons qui passent immédiatement à travers le système.

À la vérité, on peut, sans changer la distance ordinaire de la source, augmenter la quantité de chaleur incidente, en la concentrant sur les tourmalines au moyen d'une lentille de sel gemme. Mais alors les plaques s'échauffent encore davantage, et il faut nécessairement placer la pile à une grande distance derrière les tourmalines, si on veut la soustraire à l'action perturbatrice de cette seconde source calorifique. Or, on ne saurait augmenter ainsi l'éloignement de la pile sans retomber dans l'inconvénient primitif d'une action trop faible; car les rayons, après s'être croisés au foyer, subissent une divergence considérable, et décroissent rapidement en intensité lorsqu'on s'éloigne des plaques.

son centre d'une petite ouverture circulaire, et soutenue à la hauteur convenable par un écran métallique pareillement percé : l'une est fixe, l'autre mobile avec la moitié de la boîte qui la contient : des marques tracées sur les bords permettent de distinguer facilement les deux positions principales des axes de cristallisation.

Je réunis ici dans un seul tableau les résultats que j'ai obtenus en opérant sur neuf couples de tourmalines qui m'ont été obligeamment prêtées par plusieurs personnes. Tous ces couples polarisaient presque complètement les rayons lumineux, c'est-à-dire, qu'en regardant à travers chacun de ces systèmes la flamme d'une bougie, on l'apercevait assez vive et brillante lorsque les axes étaient parallèles, tandis que l'image était presque complètement éteinte dans le cas des axes perpendiculaires.

TABLEAU I.

*Source de chaleur : flamme d'une lampe Locatelli.*

Nombres d'ordre.	Couleur de chaque couple de tourmalines.	Transmissions calorifiques dans la position des axes.				Indices de polarisation en centièmes de la quantité de chaleur transmise lorsque les axes sont parallèles.
		Parallèles.		Perpendiculaires.		
		Arcs d'impulsion.	Forces.	Arcs d'impulsion.	Forces.	
1	Vert foncé	30°,56	27,50	29°,78	26,48	3,71
2	Vert bleuâtre	29,81	26,51	28,22	24,60	7,20
3	Vert bleu	32,35	29,40	30,11	26,90	8,50
4	Vert jaunâtre	31,42	28,51	29,32	25,89	9,19
5	Vert jaunâtre	33,23	30,18	30,01	26,77	11,30
6	Vert jaune	31,96	29,07	29,11	25,61	11,90
7	Brun rougeâtre	29,89	26,62	25,32	21,88	17,72
8	Violet sale	31,50	27,67	25,45	22,00	20,48
9	Jaune fauve	31,27	28,37	25,60	22,16	21,89

D'après ce que nous avons dit précédemment, les nombres contenus dans les quatre colonnes qui précèdent la dernière n'ont besoin d'aucune explication. Je ferai seulement observer que chaque nombre, rapporté sous le titre d'arcs d'impulsion, représente la moyenne de plusieurs observations faites alternativement dans les deux positions des axes parallèles et perpendiculaires : c'est-à-dire, que l'on observait d'abord l'arc décrit en vertu de la transmission par les deux plaques aux axes parallèles, puis l'arc dérivant de la transmission par les mêmes tourmalines aux axes perpendiculaires; après quoi l'on recommençait encore la première observation, et ainsi de suite. Cette méthode sert à compenser les erreurs qui peuvent provenir de l'observation même ou des petites variations d'intensité que subit le rayonnement de la source calorifique; erreurs qui, attendu la perfection de l'appareil, ne dépassent pas, dans les limites extrêmes, la cinquantième partie de la valeur moyenne. Quant à la dernière colonne, on entend par indice de polarisation la portion de chaleur qui disparaît en vertu du croisement des axes rapportée à la quantité de chaleur qui traverse le système dans le cas où les axes sont parallèles. Ainsi, le premier couple de tourmalines transmet 27,50 pour les axes parallèles, et 26,48 pour les axes croisés; la différence de ces deux nombres, qui est 1,02, représente la quantité de chaleur disparue par l'effet du croisement; et pour avoir l'indice de polarisation calorifique de ce couple de tourmalines, exprimé en centièmes de la quantité de chaleur transmise dans le cas du parallélisme des axes, il faut évidemment poser la proportion  $26,48 : 1,02 :: 100 : x$ , qui donne  $x = 3,71$ .

La colonne des indices nous montre que la proportion de chaleur polarisée varie avec la qualité des tourmalines qui constituent chaque couple de plaques employées : ces variations, déjà assez étendues pour les tourmalines soumises à l'expérience, me firent penser qu'elles pourraient l'être encore davantage pour d'autres plaques, et qu'elles tenaient très probablement à la diathermansie de chaque espèce de tourmaline, c'est-à-dire, qu'elles dérivait de la propriété que possédaient ces différentes espèces de la même substance minérale de laisser passer des flux calorifiques différemment constitués. Pour vérifier ma conjecture, je fixai sur l'appareil le couple de tourmalines qui polarisait la plus grande proportion de chaleur, et après avoir disposé les choses de manière à rendre la quantité de chaleur transmise aussi forte que possible, j'interposai successivement sur le passage des rayons concentrés par la première lentille des lames de différentes substances. La chaleur incidente sur les tourmalines se trouva ainsi plus ou moins diminuée par l'absorption partielle de l'écran ajouté : mais j'avais soin de changer convenablement la distance réciproque des deux lentilles de sel gemme, afin d'obtenir une transmission calorifique à peu près constante à travers ces divers systèmes, lorsque les axes des deux tourmalines étaient parallèles.

Les résultats de cette seconde série d'expériences exécutées sur les rayons de la même source, et avec le même couple de tourmalines, sont consignés dans le tableau suivant :

TABLEAU II.

Source de chaleur : flamme d'une lampe Locatelli.

Noms des substances interposées avant l'introduction du rayonnement calorifique dans les tourmalines.	Épaisseurs millimétriques des couches formées par ces substances.	Transmissions calorifiques à travers chaque couche interposée, et le même couple de tourmalines (le n° 9 du tableau précédent) dans la position des axes.				Indices de polarisation en centièmes de la quantité de chaleur transmise par le système des trois plaques lorsque les axes de tourma- lines sont parallèles.
		Parallèles.		Perpendiculaires.		
		Arcs d'impul- sion.	Forces.	Arcs d'impul- sion.	Forces.	
Point d'écran. . . . .	0 <sup>m</sup> ,00	17°,37	15,06	13°,47	11,76	21,91
Verre incolore . . . . .	1,85	17,93	15,53	13,94	12,15	21,79
Verre coloré en rouge. . . . .	1,80	16,75	14,54	13,04	11,40	21,57
— orangé. . . . .	1,87	17,21	14,93	13,31	11,66	21,90
— jaune. . . . .	1,79	17,83	15,45	13,84	12,07	21,89
— bleu. . . . .	1,83	17,59	15,24	13,66	11,92	21,78
— indigo. . . . .	1,78	17,29	14,99	13,44	11,74	21,68
— violet. . . . .	1,81	16,81	14,59	13,02	11,39	21,92
Verre coloré en vert bleuâtre (1). . . . .	0,74	16,99	14,74	15,95	13,86	5,95
Idem . . . . .	1,93	17,32	15,02	16,85	14,62	2,76
Verre noir opaque. . . . .	0,81	17,55	15,21	16,76	14,55	4,35
Idem . . . . .	1,98	17,80	15,42	17,52	15,19	1,51
Baryte sulfatée . . . . .	2,60	17,10	14,83	13,18	11,52	22,30
Chaux sulfatée . . . . .	2,71	16,95	14,71	10,54	9,18	37,63
Huile de colza . . . . .	8,49	16,97	14,72	10,40	9,05	38,50
Tartrate de potasse et de soude. . . . .	2,50	17,39	15,08	9,49	8,26	45,21
Eau saturée de sel (2). . . . .	8,49	17,49	15,16	5,78	5,06	66,60
— d'alun . . . . .	8,49	17,56	15,22	5,81	5,08	66,63
— d'acide tar- trique . . . . .	8,49	17,39	15,08	5,76	5,04	66,59
— idem . . . . .	0,74	16,96	14,72	10,76	9,38	36,31
Eau distillée . . . . .	8,49	16,77	14,55	5,54	4,85	66,67
Idem . . . . .	0,74	17,20	14,92	10,91	9,50	36,27
Ambre jaune . . . . .	3,08	17,23	14,94	8,35	7,29	51,23
Alun . . . . .	2,58	16,98	14,73	0,58	0,52	95,81

(1) Les caractères physiques de cette espèce de verre, qui se comporte si différemment des autres verres colorés dans tous les phénomènes d'absorption calorifique, sont, 1° d'intercepter presque totalement les rayons de chaleur qui parviennent à traverser l'alun; 2° d'absorber tout-à-fait les rayons rouges du spectre solaire. J'ai déjà dit que leur coloration provient presque entièrement de l'oxide de cuivre.

(2) La température de ces diverses solutions saturées était d'environ 15°.

Nous savions déjà que les rayons immédiatement transmis par les corps de diverse nature passent en proportion très différente par une lame donnée d'une substance diathermane (1) : nous savions encore que ces mêmes rayons sont différemment absorbés par les surfaces de certains corps opaques (2). Maintenant, nous pouvons ajouter à ces deux caractères distinctifs celui d'une polarisation apparente variable par le même système de tourmalines.

En effet, nous voyons que sur 100 rayons de la chaleur transmise par les tourmalines aux axes parallèles, 22 environ disparaissent par le simple effet du croisement de ces axes. Cette proportion n'éprouve pas de changement bien prononcé relativement aux rayons transmis par le verre ordinaire et les verres rouge, orangé, jaune, bleu, indigo, violet; elle s'abaisse jusqu'à 2 ou 3/100 pour les verres vert et noir opaque; et pour la chaux sulfatée, l'ambre jaune, l'eau pure ou chargée de sels, et l'alun, la quantité de chaleur polarisée s'élève successivement de 22/100, à 38/100, 51/100, 67/100 et 96/100.

Remarquons que le caractère tiré de l'indice de polarisation conduit aux mêmes conséquences que nous avons déduites des expériences de transmission. En effet, ce dernier moyen d'analyse nous avait permis de reconnaître que les matières colorantes introduites dans la composition des verres colorés ne font qu'éteindre une partie du flux calorique transmis par le verre incolore, sans

(1) *Ann de Chim et de Phys.*, tom. LV, page 384.

(2) *Idem*, page 388.

altérer d'une manière sensible les rapports de quantité qui existent entre les différens groupes de rayons qui le composent : en sorte que ces matières se comportent, relativement à la chaleur rayonnante, comme le feraient, par rapport à la lumière, des substances brunes ou noires que l'on délayerait dans un liquide n'exerçant aucune action chimique sur ces substances (1). Or, puisque la proportion de chaleur polarisée par les tourmalines varie avec la qualité des rayons calorifiques transmis par les divers écrans, la constance de cette proportion dans les rayons qui sortent des verres incolores et colorés indique évidemment, comme dans les expériences de transmission, que les matières colorantes n'altèrent point la composition du flux calorifique transmis par le verre. Il y a bien une exception très marquée pour les verres vert et noir opaque; mais une exception totalement analogue ressort aussi des expériences de transmission (2).

(1) *Ann. de Chim. et de Phys.*, tom. LV, page 381.

(2) On arrive encore aux mêmes conséquences par le moyen des expériences de réfraction. A cet effet, on couvre une des faces de l'angle réfringent d'un prisme de sel gemme avec une lame de verre coloré, et on étudie la distribution des températures dans les diverses bandes du spectre qui en résulte lorsqu'on expose ce système à la lumière solaire. En changeant la couleur du verre, on trouve que, non seulement la forme du spectre calorifique se conserve très régulière, comme nous l'avons vu ailleurs (*Ann. de Chim. et de Phys.*, tom. LX, p. 426), c'est-à-dire, donnée d'un seul maximum, et de températures régulièrement décroissantes des deux côtés, mais on voit que les distances de ce maximum et des bandes environnantes à une zone donnée du spectre normal lumineux, restent sensiblement invariables. Quant à la quantité absolue de chaleur, elle varie considérablement avec la teinte et la nature du verre; mais cette variation se fait toujours proportionnellement aux valeurs des ordonnées qui représentent les températures des diverses zones dans le cas de l'une quelconque des lames colorées; de manière que les in-



Nous avons trouvé par la transmission que les rayons émergens des verres vert et noir opaque jouissaient de propriétés diamétralement opposées, pour ainsi dire, à

---

tensités du *maximum* et des bandes adjacentes sont plus ou moins altérées dans un rapport constant pour toute l'étendue de chaque nouveau spectre produit par le changement du verre. De ces deux faits on tire évidemment la conclusion que la qualité du flux calorifique transmis par les différentes lames de verre coloré ne varie point en passant de l'une à l'autre lame. Ici encore il se présente, comme dans les autres analyses que nous avons faites d'un tel phénomène, une exception extrêmement marquée pour le verre vert doué des qualités ci-dessus énoncées, car cette espèce de verre déplace le spectre calorifique et le porte dans le sens de la moindre réfraction presque totalement en dehors des limites communes aux spectres dérivant de tout autre verre coloré.

Lorsque la même conséquence se déduit de plusieurs méthodes différentes, comme le sont effectivement les procédés d'absorption, de polarisation et de réfraction que nous avons décrits ici et ailleurs, il me semble qu'elle offre toutes les garanties nécessaires pour être admise au rang des vérités solidement établies pour l'expérience.

Ainsi les matières colorantes des verres de couleur, qui altèrent si fortement les rapports de quantité existans entre les différens rayons de la lumière ordinaire, n'exercent aucune *action élective* sur les rayons calorifiques concomitans. Ce curieux phénomène est d'autant plus remarquable que les mêmes matières colorantes absorbent presque toujours une portion assez forte de la chaleur *naturellement transmise par le verre*. Voici en effet les transmissions calorifiques de nos sept verres colorés rapportées à la transmission du verre incolore que nous représentons par 100. Verre rouge 82,5. Orangé 72,5. Jaune 55. Vert bleuâtre 57,5. Bleu 52,5. Indigo 30. Violet 85. La quantité de chaleur absorbée par l'effet des substances colorantes est donc 17,5 pour le verre rouge, 27,5 pour l'orangé, 45 pour le jaune, 42,5 pour le vert, 47,5 pour le bleu, 70 pour l'indigo, 15 pour le violet. Or ces absorptions éteignant une partie proportionnelle de chaque rayon qui compose le flux calorifique naturellement transmis par le verre ordinaire, peuvent se comparer, comme nous venons de le dire ci-dessus, aux actions absorbantes que des matières brunes ou noirâtres plus ou moins foncées exercent sur la lumière lorsqu'on les introduit dans l'eau ou autre liquide incolore qui ne fait que les dissoudre sans les altérer chimiquement.

celles des rayons sortant de l'alun (1). Le même antagonisme de propriétés se manifeste relativement à la polarisation apparente que ces deux sortes de chaleur éprouvent en traversant les tourmalines, puisque la dernière augmente de trois à quatre fois l'indice de polarisation, tandis que la première le diminue de huit à neuf dixièmes.

Enfin, l'expérience nous avait montré que les rayons calorifiques immédiatement transmis par l'alun se rapprochent beaucoup des rayons lumineux, soit par leur transmission abondante à travers toutes les substances diaphanes incolores, soit par la faible absorption qu'ils éprouvent de la part des surfaces blanches (2); et cette analogie se complète ici par la polarisation presque totale des mêmes rayons sous l'influence des tourmalines.

Il sera facile maintenant de se rendre compte des différences qui existent entre les indices de polarisation des diverses tourmalines. Tous les rayons calorifiques lancés par la flamme de la lampe ne traversent pas indistinctement les tourmalines, mais chacune d'elles admet des quantités et des qualités de chaleur dépendantes de sa propre nature. Ce fait, qui s'observe sur les substances diathermanes en général, est tellement vrai dans le cas particulier qui nous occupe, que chacune des plaques qui composent les systèmes polarisants désignés dans le premier tableau par les numéros 1, 2, 3, 4, réunie à une lame d'alun, ne fournit plus aucune transmission appréciable : preuve évidente que la chaleur susceptible de se transmettre par l'alun manque tout-à-fait parmi les

(1) *Ann. de Chim. et de Phys.*, tome LV, page 382.

(2) *Idem*, page 390.

rayons du flux calorifique émergent de ces quatre systèmes. Or, nous venons de voir que les différentes espèces de chaleur contenues dans le rayonnement de la flamme donnent des indices de polarisation extrêmement divers. Donc le flux calorifique admis par chaque couple polarisant devra nécessairement avoir un indice moyen de polarisation variable avec la qualité des tourmalines.

Si on interpose en dehors du système polarisant un écran doué de la même diathermansie que les plaques dont ce système se compose, savoir, un écran susceptible de se laisser traverser par les mêmes espèces et les mêmes proportions de rayons calorifiques, alors l'effet de transmission absolue sera bien diminué plus ou moins selon la diathermanéité plus ou moins grande de cet écran : mais les tourmalines n'accuseront aucun changement dans leur indice de polarisation : c'est le cas des verres blanc, rouge, orangé, jaune, bleu, indigo, violet. L'eau, l'huile, l'ambre, l'alun, les verres vert et noir opaque altèrent cet indice en plus ou en moins, parce que leur diathermansie diffère de celle des tourmalines employées.

Mais changeons le système polarisant. Si le nouveau système n'a plus la même diathermansie, il est clair que l'ordre et le sens des variations introduites par les divers écrans dans la valeur de l'indice de polarisation ne seront plus les mêmes.

Voici en effet une série d'observations faites sur le couple de tourmalines vertes désignées dans le premier tableau par le n<sup>o</sup> 5 :

TABLEAU III.

*Source de chaleur : flamme d'une lampe Locatelli.*

Noms des substances interposées avant l'introduction du rayonnement calorifique dans les tourmalines.	Épaisseurs millimétriques des couches formées par ces substances.	Transmissions calorifiques à tra- vers chaque couche interposée et le même couple de tourmalines (le n° 3 du premier tableau) dans la position des axes.				Indices de polarisation en centèmes de la quantité de chaleur transmise par le système des trois plaques lorsque les axes des tourma- lines sont parallèles.
		Parallèles.		Perpendiculaires.		
		Arcs d'impul- sion.	Forces.	Arcs d'impul- sion.	Forces.	
Point d'écran . . . . .	0 <sup>mm</sup> ,00	17°,11	14,84	15°,15	13,15	11,35
Verre vert bleuâtre. . .	1 ,93	17 ,65	15,30	15 ,54	13,49	11,83
Verre noir opaque . . .	1 ,98	17 ,10	14,83	15 ,06	13,05	11,94
Baryte sulfatée . . . . .	2 ,60	17 ,33	15,03	15 ,23	13,21	12,07
Huile de colza . . . . .	8 ,49	17 ,52	15,19	12 ,95	12,80	15,65
Chaux sulfatée. . . . .	2 ,71	17 ,76	15,39	12 ,74	12,63	17,91
Verre incolore . . . . .	1 ,85	17 ,27	15,08	16 ,24	14,11	6,46
<i>Idem</i> . . . . .	8 ,27	17 ,81	15,43	17 ,05	14,79	4,17
Verre coloré en rouge. .	1 ,80	17 ,49	15,16	16 ,32	14,17	6,53
— orangé . . . . .	1 ,87	16 ,91	14,67	15 ,77	13,69	6,70
— jaune . . . . .	1 ,79	17 ,22	14,93	16 ,12	14,00	6,15
— bleu . . . . .	1 ,83	16 ,87	14,64	15 ,81	13,73	6,20
— indigo . . . . .	1 ,78	16 ,98	14,73	15 ,86	13,78	6,44
— violet . . . . .	1 ,81	17 ,30	15,00	16 ,20	14,06	6,29

Remarquons d'abord que les limites extrêmes des variations introduites dans l'indice par l'interposition des écrans sont beaucoup plus rapprochées qu'elles ne l'étaient relativement aux tourmalines fauves ; ce qui indique une plus grande homogénéité dans le flux calorifique transmis par les tourmalines actuellement employées. En outre, l'indice de polarisation ne subit qu'une altération très faible sous l'influence des verres vert et noir opaque qui faisaient baisser de 12 à 19/20 l'indice direct du tableau précédent. La diathermansie de ces tourmalines vertes est donc analogue à la diathermansie des verres vert et noir opaque.

Quant aux verres blancs ou colorés en rouge, orangé, jaune, bleu, indigo, violet, ils diminuent l'indice de polarisation au lieu de le laisser dans son état naturel comme pour le cas des tourmalines fauves ; et cela n'a rien qui doive nous surprendre, puisque la différence de diathermansie propre aux deux systèmes polarisants fait en sorte que ces verres incolores et colorés agissent ici comme les verres vert et noir opaque du tableau précédent et *vice versa*.

De plus, les verres blanc, rouge, orangé, jaune, bleu, indigo, violet, produisent tous à très peu près la même altération dans la valeur de l'indice de polarisation des tourmalines vertes ; et nous venons de rappeler que ces verres avaient exercé une action sensiblement nulle sur l'indice des tourmalines fauves. Cet effet, variable de l'un à l'autre système polarisant, mais constant à chaque système pour toute la série des lames, est tout-à-fait analogue à l'invariabilité des rapports qui s'observent, malgré les changemens d'intensité, entre les quantités de chaleur transmises par ces mêmes verres incolores et colorés lorsqu'on les expose successivement aux rayons émergens des diverses sortes d'écrans (1). Nous sommes ainsi ramenés de nouveau à l'une des conclusions précédentes, savoir, que les substances colorantes n'exercent aucune absorption élective sur les différens rayons du flux calorifique qui traverse le verre.

Avant de quitter l'action des écrans sur l'indice de polarisation des tourmalines, nous ferons encore quelques observations sur l'effet produit par la variation d'é-

---

(1) *Ann. de Chim. et de Phys.*, tome LVI, pages 390 et 391.

paisseur de la substance interposée, et par la solution des sels dans l'eau.

On voit aisément à l'inspection du second tableau que l'influence de chaque substance pour augmenter ou diminuer l'indice de polarisation devient de plus en plus énergique à mesure que l'on en interpose une plus grande épaisseur. Ainsi, l'eau réduite à une couche de  $0^{\text{mm}},74$  d'épaisseur fait monter l'indice des tourmalines fauves de 22 à 36, tandis qu'une couche de 8 millimètres le porte jusqu'à 67. D'autre part, une lame de verre noir de  $0^{\text{mm}},81$  d'épaisseur, qui fait descendre le même indice de 22 à 4, l'abaisse jusqu'à 1,5 lorsqu'elle a une épaisseur d'environ  $2^{\text{mm}}$ . Cela se trouve parfaitement d'accord avec les expériences de transmission successive qui montrent que le flux calorifique émergent d'une substance donnée devient d'autant plus simple, plus épuré si l'on veut, qu'il a traversé une plus grande épaisseur de cette substance. C'est ainsi que la lumière blanche se comporte en pénétrant dans les milieux colorés.

L'acide tartrique, le sel gemme, l'alun dissous à saturation dans l'eau, ne changent pas sensiblement son action sur l'indice de polarisation des tourmalines. Nous avons déjà trouvé dans un précédent mémoire que l'alun et le sel gemme (qui, entre toutes les substances parfaitement diaphanes et incolores, sont celles qui possèdent le *minimum* et le *maximum* de diathermanéité) n'altéraient pas d'une manière sensible, par leur dissolution dans l'eau, le pouvoir diathermique de ce liquide (1). L'action sensiblement égale de ces mêmes dissolutions et de l'eau pure sur l'indice naturel de polarisation des tour-

---

(1) *Ann. de Chim. et de Phys.*, tom. LV, page 55.

malines, nous fait faire un pas de plus ; car cette égalité nous indique que, non seulement il n'y a aucune différence appréciable dans la *quantité* de chaleur transmise par l'eau pure et l'eau saturée de sel ou d'alun, mais que la *qualité* des rayons calorifiques émergens de l'eau pure est la même que celle des rayons émergens de l'eau saturée de sel gemme ou d'alun. En effet, que l'on reçoive successivement sur la pile les flux calorifiques qui sortent de l'eau distillée, et des solutions de sel gemme et d'alun : on obtiendra sur le galvanomètre des déviations à très peu près égales dans les trois cas : bien entendu que cela arrivera seulement lorsque les trois couches d'où sortent les rayons auront la même épaisseur. Or, cette invariabilité d'action, dans le cas d'épaisseurs égales, a encore lieu si on interpose successivement derrière chacune des couches liquides la même lame d'alun ou de toute autre substance : car la déviation commune baisse toujours d'une quantité constante, lors même que, par la concentration du rayonnement calorifique au moyen des lentilles, on a élevé jusqu'à 35 ou 40° l'arc d'impulsion décrit en vertu du seul flux transmis par chacune des trois couches liquides.

Pour finir l'étude expérimentale de la polarisation calorifique des tourmalines, il ne nous reste plus qu'à comparer entre elles les actions polarisantes exercées par ces substances cristallisées sur les rayonnemens des différentes sources de chaleur. Je choisis pour cela les quatre systèmes désignés dans le premier tableau par les numéros 1, 5, 8 et 9, qui, étant exposés dans les deux directions principales des axes aux rayonnemens calorifiques d'une lampe d'Argent, d'une lampe Locatelli,

d'une spirale de platine incandescent et d'une lame de cuivre chauffée à 400°, m'ont donné les indices de polarisation contenus dans le tableau suivant :

TABLEAU IV.

Numéros d'ordre du premier tableau.	Couleur de chaque couple de tourmalines.	Indices de polarisation pour les rayonnemens directs.			
		De la lampe d'Argent avec cheminée de verre.	De la lampe de Locatelli.	Du platine maintenu à l'état d'incandescence par la flamme d'alcool.	D'une lame de cuivre chauffée à 400° C. environ.
1	Vert foncé	0,37	3,71	5,27	0,59
5	Vert jaunâtre	5,33	11,30	13,89	3,22
8	Violet sale	24,50	20,48	17,20	2,30
9	Jaune fauve	26,21	21,89	18,16	2,98

Considérons d'abord les deux derniers systèmes de tourmalines. Leurs indices subissent une augmentation graduelle en allant du cuivre à 400° à la lampe d'Argent.

NOTA. On n'a pas indiqué ici les arcs d'impulsion pour ne pas trop compliquer le tableau. Nous observerons cependant que ces arcs étaient souvent plus étendus que ceux des tableaux précédens : et il le fallait bien pour apercevoir les indices excessivement faibles qui se manifestent dans plusieurs cas. Le n° 1, par exemple, exposé au rayonnement de l'Argent, ne donne qu'une différence de 0°,1 dans les deux positions des axes sur des arcs de 26 à 27° : différence qui n'a pu se rendre sensible qu'en prenant la moyenne de 10 observations ; et encore je ne puis assurer qu'elle ne disparût tout-à-fait en multipliant davantage les expériences ; car j'avais souvent une transmission plus forte dans le cas des axes perpendiculaires. Le fait est qu'en opérant sur des arcs de 15 à 20°, la transmission de ce système de tourmalines ne semblait pas varier du tout par le croisement des axes. Du reste, après les expériences précédentes, l'existence de tourmalines ne donnant aucun signe de polarisation calorifique ne doit pas plus nous surprendre que ne devrait le faire la découverte de tourmalines qui polariseraient complètement la chaleur.



Cela montre qu'il existe, dans le rayonnement des quatre sources, de la chaleur d'autant plus polarisable par les tourmalines, que la température de la source est plus élevée.

Cependant, les indices de polarisation des systèmes 1 et 5 subissent, pour les trois premières sources, des changemens tout-à-fait opposés à ceux que nous venons d'examiner. Pour se rendre compte d'une telle anomalie, il faut avoir présent l'état de diathermanéité très incomplète que possèdent ces qualités de tourmalines. En effet, il est bien vrai que les flux calorifiques de l'Argant et du Locatelli contiennent des rayons plus polarisables par les tourmalines qu'aucun de ceux qui se trouvent dans les flux calorifiques des sources inférieures. Mais ici de tels rayons ne contribuent guère à augmenter l'indice de polarisation; car nous avons vu qu'ils ne peuvent traverser les plaques qui forment les deux systèmes polarisants. Les tourmalines vertes admettent cependant diverses espèces de chaleur; et comme dans les rayonnemens de chaque source il existe plusieurs de ces espèces, on conçoit que, si un certain groupe de rayons doué d'un indice de polarisation inférieur à ceux des rayons exclus, mais supérieur à ceux des rayons transmis, est plus abondant dans le flux calorifique du platine incandescent que dans le flux calorifique du Locatelli, on conçoit, dis-je, que, dans ce cas, l'indice de polarisation des deux systèmes de tourmalines vertes diminuera en passant de la première à la seconde source. Le même raisonnement peut s'appliquer au Locatelli comparé à la lampe d'Argant; de manière que, malgré l'existence des rayons plus polarisables à mesure que l'on avance du platine incandescent aux sources supé-

rieures, les deux systèmes de tourmalines vertes donneront des indices de polarisation plus faibles.

Sans la connaissance des lois de la transmission calorifique, et les moyens d'analyse qu'elles nous fournissent, ces phénomènes si bizarres de polarisation nous auraient peut-être présenté un chaos inextricable. Maintenant nous pouvons les résumer ainsi :

« Les divers rayons calorifiques coexistans dans le  
 « rayonnement de la même source de chaleur, ou lan-  
 « cés par des sources différentes, sont très inégalement  
 « affectés par la cause qui rend sensibles les phénomè-  
 « nes de polarisation dans les tourmalines. Il y en a qui  
 « ne subissent en apparence aucune action de ce genre :  
 « d'autres qui donnent des indices de polarisation plus  
 « ou moins marqués ; d'autres enfin qui se polarisent  
 « complètement comme la lumière. Les tourmalines en  
 « général, et particulièrement les tourmalines vertes,  
 « absorbent les rayons les plus polarisables et transmet-  
 « tent ces espèces de chaleur qui semblent échapper en  
 « tout ou en partie à l'action polarisante. Il en résulte  
 « que leur indice apparent de polarisation est générale-  
 « ment très faible, et quelquefois même inappréciable.  
 « Mais il s'accroît jusqu'à  $\frac{22}{100}$  et peut-être au delà  
 « pour les systèmes de plaques qui se laissent traverser  
 « par une plus grande proportion de la chaleur suscep-  
 « tible d'un haut degré de polarisation, ainsi que cela  
 « arrive relativement aux plaques de tourmalines jau-  
 « nes, brunes ou violettes. L'indice de polarisation ap-  
 « parente d'un système donné varie beaucoup en passant  
 « de l'une à l'autre source, parce qu'il y a un change-  
 « ment dans la qualité et le groupement des rayons du  
 « flux calorifique émis par le foyer de chaleur. Cet indice

« varie enfin, et dans certains cas il atteint ses deux  
 « limites extrêmes 0 et 100, lorsqu'on interpose, entre  
 « la même source et le même système de tourmalines, des  
 « plaques diathermanes de différente nature, parce que  
 « l'absorption particulière de ces écrans altère les rap-  
 « ports de quantité existant entre les divers groupes de  
 « rayons qui composent le flux calorifique naturelle-  
 « ment transmis par le système polarisant.

Dans toutes ces définitions, nous avons eu soin de qualifier d'*apparens* les signes de faible polarisation calorifique qui se manifestent au moyen des tourmalines; et en effet, tous les rayons de chaleur, directe ou transmise par un écran quelconque, pourraient se polariser complètement, comme la lumière, dans l'intérieur de ces corps cristallisés, sans que pour cela l'action polarisante fût rendue sensible par une diminution dans la quantité de chaleur que les plaques transmettent lorsqu'on fait passer les axes de la position parallèle à la position perpendiculaire.

Pour bien comprendre cette proposition, il est nécessaire de rappeler les phénomènes qui se passent dans la polarisation de la lumière par les tourmalines.

Lorsqu'un rayon de lumière naturelle pénètre perpendiculairement une plaque de tourmaline taillée parallèlement à l'axe des aiguilles, la double réfraction divise d'abord ce rayon en deux faisceaux d'intensité sensiblement égale et polarisés à angle droit; mais, à mesure que ces faisceaux avancent dans la substance de la tourmaline, ils éprouvent une absorption très différente, et beaucoup plus forte pour celui qui subit la réfraction ordinaire; de sorte qu'au delà d'une épaisseur souvent très petite, l'un des faisceaux est entièrement absorbé;

l'autre continue son chemin, sort de la plaque, et se montre avec son sens propre de polarisation. Cette inégalité d'absorption est mise en évidence par l'expérience suivante, que l'on doit à M. Biot : on prend une plaque assez épaisse de tourmaline taillée parallèlement à l'axe, et on l'amincit obliquement d'un côté, de manière à ce que les plans des deux faces viennent à se couper précisément sur l'une des arêtes et forment ainsi un certain angle. Alors une bande très étroite de papier blanc ou tout autre objet mince regardé à travers cet angle dans la direction de l'arête donne deux images qui ne sont plus superposées ou confondues ensemble comme dans le cas des faces parallèles, mais séparées par la double réfraction de la tourmaline. Si on achromatise l'angle réfringent avec un prisme de verre pour avoir une vision plus nette, on trouve que ces deux images, regardées à travers la partie la plus mince de la tourmaline, sont d'une intensité à peu près égale ; mais en faisant passer successivement devant l'œil les portions de plus en plus épaisses, on voit l'image provenant de la réfraction ordinaire s'affaiblir peu à peu et s'éteindre enfin complètement.

Ainsi, c'est bien en vertu de l'inégale absorption des deux faisceaux formés par la double réfraction que la polarisation devient sensible dans une plaque de tourmaline. Si l'absorption de la matière dont la plaque est composée s'exerçait sur chacun d'eux avec la même intensité, les deux faisceaux en sortiraient entremêlés et présenteraient toutes les propriétés de la lumière ordinaire : de manière qu'une seconde plaque de tourmaline ne produirait plus par le croisement de son axe de cristallisation, avec celui de la première, aucun affaiblisse-

ment appréciable dans l'intensité de la lumière transmise.

Appliquons maintenant ces notions à la polarisation calorifique. Supposons que tous les rayons de chaleur éprouvent, comme la lumière, la polarisation complète en entrant dans une plaque de tourmaline, et que chacun d'eux se divise par conséquent en deux faisceaux d'égale intensité, polarisés à angle droit. Admettons, en outre, que l'*inégalité* d'absorption exercée par la matière de la tourmaline sur les deux faisceaux varie avec les différens rayons calorifiques : qu'elle soit très grande pour certains rayons, faible ou nulle pour d'autres; il est évident que les premiers sortiront de la tourmaline entièrement polarisés dans un seul plan, tandis que les derniers seront plus ou moins polarisés dans les deux plans rectangulaires, et présenteront l'apparence d'une polarisation nulle ou incomplète.

Tous les faits que nous avons décrits peuvent donc s'expliquer dans la supposition d'une polarisation complète des rayons calorifiques, et nous verrons en effet cette supposition devenir de plus en plus probable et je dirais presque certaine par les expériences subséquentes. Mais, avant de quitter ce sujet, il ne sera peut-être pas inutile de mettre en parallèle, par un exemple facile à saisir, les deux effets divers que les rayons de lumière et de chaleur éprouvent sous l'influence des tourmalines.

Imaginons une série de flammes d'alcool colorées par des sels différens, et plusieurs flammes ordinaires masquées par des verres de diverses couleurs. Si on regarde ces lumières à travers nos systèmes de tourmalines ayant les axes d'abord parallèles, ensuite perpendiculaires, toutes les images colorées, que l'on voit assez vives et

brillantes dans le premier cas, disparaissent complètement dans le second, ou du moins il ne reste plus dans ce dernier cas que des lueurs excessivement faibles (1). Les rayons du platine à l'état d'incandescence, et du cuivre à  $400^{\circ}$ , représentent, relativement à la chaleur rayonnante, les flammes alcooliques colorées; et les rayons du Locatelli, transmis par l'eau, le verre, ou l'alun, ne sont autre chose, par rapport à cette chaleur, que les lumières de différentes couleurs que l'on aperçoit au travers des verres colorés. Or, nous avons vu que l'effet des tourmalines sur ces diverses espèces de rayons, loin d'être égal, comme dans le cas de la lumière, donne des différences tellement marquées, que tantôt la chaleur passe en quantité sensiblement égale dans toutes les positions des axes de cristallisation, et tantôt elle se trouve

(1) M. Biot possède un prisme taillé dans une tourmaline légèrement colorée en rouge violacé, qui non seulement n'éteint pas complètement le faisceau ordinaire comme le font les tourmalines trop minces ou trop faiblement colorées, mais qui le colore en l'affaiblissant, de manière que les deux images d'un objet mince regardé à travers ce prisme sont bien blanches sensiblement et d'égale intensité près de l'arête de l'angle réfringent, mais à mesure que l'on promène l'œil vers la partie la plus épaisse, on voit l'image ordinaire décroître un peu en intensité et prendre en même temps une teinte rouge de plus en plus prononcée, tandis que l'image extraordinaire ne se présente jamais que légèrement colorée de la nuance qui appartient à la tourmaline. Il paraît donc que deux plaques de cette espèce particulière de tourmaline n'agiraient pas également sur tous les rayons colorés, et que dans le cas des axes perpendiculaires elles se laisseraient encore traverser par de la lumière rouge. Peut-être ces rayons rouges eux-mêmes finiraient-ils par s'effacer si les deux plaques avaient une certaine épaisseur. Au reste, ce n'est là qu'un cas exceptionnel; car toutes les autres tourmalines produisent constamment l'effet que nous venons d'énoncer ci-dessus, c'est-à-dire qu'elles éteignent indistinctement et également les rayons lumineux d'une couleur quelconque, lorsqu'on les fait passer par les deux plaques ayant les axes croisés à angle droit.

presque complètement interceptée lorsque les axes des deux plaques sont perpendiculaires.

Les phénomènes de polarisation calorifique, en proportion variable, produits par un même système de tourmalines qui polarise également les rayons lumineux de toutes les couleurs, sont analogues aux différences d'absorption extrêmement marquées que les diverses espèces de rayons calorifiques éprouvent en traversant une lame assez mince de verre de cristal de roche, d'eau, d'alcool et de presque toutes les substances parfaitement diaphanes, dont la force absorbante entre ces limites d'épaisseur est nulle ou égale pour toute sorte de rayons lumineux (1). On peut encore classer parmi ces

(1) Les expériences sur l'absorption diverse que les milieux incolores et colorés exercent sur la lumière et la chaleur du spectre solaire (*Annales de Chimie et de Physique*, décembre 1835, p. 402) présentent un exemple encore plus frappant du même genre, car les différences se manifestent alors sur des couples de rayons calorifiques et lumineux qui étant isolés et épurés pour ainsi dire par la force de réfraction, semblent constituer la chaleur et la lumière les plus identiques. Et ici je me permettrai de relever une étrange méprise dans laquelle est tombé le jeune et savant successeur de Leslie au sujet de ces expériences. En effet je lis dans sa lettre adressée aux Rédacteurs du *Magasin philosophique* de Londres et d'Édimbourg (mars 1836, p. 245) que mon travail avait pour but spécial de faire des objections à la théorie ondulatoire de la chaleur (*M. Melloni lately read a paper to the Academy of Sciences stating certain objections to the undulatory theory of heat*). Or telle n'était pas bien certainement mon intention, et je l'ai assez nettement exprimé, je crois, dans une note qui se trouve à la fin du mémoire. En publiant ces faits, j'avais uniquement en vue l'énoncé qui se trouve en tête de ma communication à l'Académie, c'est-à-dire la *non identité* de la lumière et de la chaleur rayonnante, proposition qui est évidemment indépendante de toute théorie. Ainsi, que l'on adopte le système de l'émanation ou celui des ondulations, il ne me semble plus possible de soutenir aujourd'hui que la même molécule ou la même onde qui donne par exemple la lumière jaune à un endroit déterminé du spectre solaire, produit aussi la chaleur concomitante. Voilà l'*unique* conclusion que j'ai dé-

actions qui changent fortement en passant de l'un à l'autre rayon calorifique, tandis qu'elles demeurent sensiblement constantes pour la lumière, le pouvoir absorbant variable exercé sur les différentes espèces de chaleur par les surfaces blanches des corps opaques qui renvoient la même proportion de rayons colorés. Ce sont là autant de conditions auxquelles devra désormais satisfaire toute théorie qui fera dépendre d'un seul principe les agens de la lumière et de la chaleur rayonnante.

(La suite à un prochain numéro.)

duite des expériences contenues dans mon mémoire. L'auteur de la lettre a été probablement induit en erreur par l'énoncé même de cette proposition que j'ai rendue en termes appartenant à un seul des deux systèmes, et par les argumens qui me paraissaient devoir répondre, dans la supposition de l'identité, aux objections tirées des différences antérieurement connues entre l'action des milieux diaphanes et diathermanes sur la chaleur et la lumière des sources terrestres; argumens qu'il fallait nécessairement exprimer avec le langage d'une des hypothèses admises pour l'explication des phénomènes calorifiques. J'ai choisi le système des ondulations, mais je pouvais tout aussi bien les énoncer dans le système de l'émanation. Il est si vrai d'ailleurs que les objections contenues dans ce mémoire ne sont pas spécialement applicables à la théorie des ondulations, qu'en supprimant quelques expressions propres à cette théorie, et en changeant les mots d'onde et de longueur en molécule et espèce, les raisonnemens se soutiennent encore, et on arrive ainsi à la conclusion générale exprimée dans le langage de l'émanation, c'est-à-dire que dans l'intérieur du spectre solaire les mêmes corpuscules ne peuvent produire simultanément les deux effets de lumière et de chaleur. Au reste, le seul but que je me propose en poursuivant mes recherches sur la chaleur rayonnante est l'étude des lois et des propriétés de cet agent. Jamais je n'aurai la prétention de faire trembler par quelque nouveau résultat les partisans des ondes ou des corpuscules de chaleur : je tremblerai plutôt moi-même de méconnaître par des idées arrêtées d'avance la vérité des phénomènes, et je ne pense pas que personne trouve à redire sur une frayeur aussi salutaire..., mais j'avouerai franchement que toute autre crainte ne me paraît guère philosophique.



*Propositions faisant suite au Mémoire sur l'Etat moléculaire des Corps composés , envoyé à l'Académie le 11 mai 1835 ;*

PAR J. PERSOZ.

*Première proposition.*

En classant les corps simples d'après l'ensemble de leurs propriétés , il est possible de les ranger sur une droite , divisée en deux , de manière à placer les positifs d'un côté et les négatifs de l'autre (1) ; en donnant ensuite une valeur numérique à chacun d'eux , cette valeur ira en augmentant à partir du centre vers les extrémités.

Les considérations qui ont dirigé M. Ampère dans son système de classification n'ayant pu me suffire pour classer les corps de manière à ce que le groupement de ceux que nous considérons comme simples , conduisît à prévoir les propriétés les plus essentielles de leurs composés , comme cela était mon but , j'ai dû nécessairement m'appuyer de considérations d'un autre ordre ; et c'est alors que mon attention s'est fixée sur l'analyse chimique ; parce qu'il m'avait été prouvé qu'une méthode rationnelle d'analyse établit toujours des groupes formés par les corps qui ont le plus d'analogie.

A l'appui de l'utilité d'analyse chimique pour le su-

(1) Par corps positifs , j'entends ceux qui se comportent comme base ou qui en donnent les caractères aux composés qu'ils forment , et par corps négatifs , j'entends ceux qui jouent le rôle d'acide , ou qui peuvent imprimer ce caractère à leurs composés.

jet qui nous occupe, on peut consulter les méthodes proposées par nos analystes les plus distingués, et on verra, lorsqu'il s'agit d'isoler un grand nombre de corps réunis, que le soufre, par exemple, se trouve constamment avec le

- Sélénium et le tellure ;
- La potasse avec la soude ;
- Le chlore avec le brôme et l'iode ;
- La baryte avec la strontiane ;
- L'yttria avec le cérium ;
- L'alumine avec la glucine ;
- Le cobalt avec le nickel ;
- L'urane avec le fer ;
- Le molybdène avec le tungstène ;
- L'argent avec le plomb ;

Ces considérations ont d'autant plus de poids que la nature a groupé ces corps d'une manière semblable ; puisqu'au même état de combinaison, ils s'accompagnent presque toujours.

Si cette vérité eût été reconnue plus tôt, il est probable qu'on n'aurait pas éloigné des corps qui ont les plus grands points de connexion, et que, de même, des méthodes d'analyse qui ne respectent pas les rapprochemens fondés sur les propriétés les plus identiques, n'eussent pas été préconisées.

La propriété qu'ont certains corps de pouvoir imprimer à leurs composés un caractère d'acide ou de base, a aussi fixé mon attention, et j'ai vu que les métalloïdes en combinaison avec l'hydrogène ne se comportent pas de la même manière ; que les uns : le soufre, le sélénium, le tellure, le chlore, le brôme, l'iode, etc., doués d'un pouvoir acidifiable très grand, impriment à leurs

combinaisons hydrogénées un caractère acide; tandis que d'autres au contraire, le carbone, le phosphore l'arsenic, etc., ne possédant pas un pouvoir acidifiable aussi grand, se trouvaient incapables de vaincre l'énergie positive de l'hydrogène, et qu'en conséquence le composé formé partageait des propriétés de l'hydrogène et restait basique.

Il suit de là que ces métalloïdes doivent être divisés et classés d'après l'intensité de leur caractère acidifiable.

Ces caractères différentiels étant établis pour ces corps à l'état élémentaire, nous allons voir qu'ils se manifesteront de nouveau lorsqu'on étudiera ces mêmes corps à l'état de composés binaires. En effet, que l'on combine les acides sulfurique, sélénique, bromique, chlorique, avec l'oxide potassique, il en résultera des sels neutres et saturés; les corps étant employés dans le rapport de leurs nombres proportionnels; par la raison toute simple que les radicaux de ces acides étant doués d'un pouvoir acidifiable puissant, ils n'auront, par rapport à l'oxigène, qu'un pouvoir faiblement positif, et il s'ensuit de là que le composé jouira précisément du pouvoir négatif nécessaire pour pouvoir neutraliser le composé positif (oxide potassique) pris pour point de comparaison. Mais si au contraire on combine les acides carbonique, phosphorique et arsénique avec cette base, comme leurs radicaux ne possèdent qu'un pouvoir négatif extrêmement faible, ils jouiront en revanche, par rapport à l'oxigène, d'un pouvoir positif très grand, ce qui diminuera encore plus le pouvoir négatif de l'oxigène, et conséquemment la somme (—) de chaque composé sera insuffisante pour saturer l'oxide potassique; et

les sels formés par ces derniers acides auront une réaction alcaline ; à moins qu'on ne double leurs nombres proportionnels.

*Deuxième proposition.*

Les corps étant classés dans l'ordre que nous venons d'indiquer, on remarquera qu'en effectuant la combinaison de deux corps de signes contraires, il est une limite où ils se saturent réciproquement et qu'alors le composé ne manifeste plus aucune réaction acide basique, par rapport à des composés du même ordre ; mais si la proportion de l'un ou de l'autre vient à augmenter, le composé aura alors une réaction ou positive ou négative.

*Troisième proposition.*

Toutes les combinaisons possibles entre un nombre quelconque de corps sont binaires. Que trois corps, par exemple, A, B, C, se combinent, un composé AB ou AC prendra d'abord naissance, et se combinera ensuite soit avec B, soit avec C, etc.

Et si deux corps paraissent s'unir en plusieurs proportions, un premier composé sera d'abord formé, dans le rapport des élémens qui le constituent, déterminé par les conditions dans lesquelles ces corps se trouvent en présence, et une fois ce composé produit, il pourra s'unir indifféremment à l'un ou à l'autre de ses élémens pris isolément ; ou seulement à un seul ; et dans ce dernier cas la préférence qu'il accordera dépendra de l'intensité du pouvoir acide ou basique de l'élément qui s'unit au composé déjà formé (1).

---

(1) L'ammoniaque, d'après nous, n'est point un composé de nitrogène et d'hydrogène, mais bien un composé de 4 vol.  $H$   $N^2$  +

*Quatrième proposition.*

Si deux corps se combinent dans le rapport de leurs nombres proportionnels, ils pourront se saturer réciproquement; pourvu qu'ils soient affectés de signes contraires et de même valeur numérique.

*Cinquième proposition.*

Deux corps affectés de signes contraires, mais avec des valeurs numériques différentes, venant à se combiner dans le rapport de leurs nombres proportionnels, ne se satureront pas. Le composé manifestera une énergie positive ou négative, correspondant au corps qui a la plus grande valeur numérique. La saturation pourra néanmoins s'effectuer, et même la réaction se manifester dans un sens tout opposé au premier à l'aide d'une nouvelle proportion du corps dont la valeur numérique est la plus faible, pourvu toutefois qu'il puisse y être combiné.

*Sixième proposition.*

Deux corps doués d'une énergie puissante et de signes contraires ne produiront généralement qu'un petit nombre de combinaisons; parce que ces corps impriment immédiatement à leurs composés un caractère acide ou basique bien prononcé. Il en est encore de même quand un des deux corps seulement jouit d'une puissante énergie.

*Septième proposition.*

Si deux corps sont mis en présence, et que tous deux soient plus rapprochés du centre de la droite que nous

$H^2 = 4$  vol., etc. Il en est de même des autres composés hydrogénés qui lui correspondent.

avons indiquée, que des deux extrémités positive ou négative, ces deux corps (hydrogène et carbone par exemple) pourront s'unir si les circonstances sont favorables, et les combinaisons se multiplier pour ainsi dire à l'infini.

Soient deux corps A, B.

Les combinaisons se feront :

Volume des composans.	Vol. des composés.
Entre 1 vol. A + 1 vol. B	= 2 vol.
» 2 vol. A + 1 vol. B	= 2 vol.
» 2 vol. A + 2 vol. B	= 4 vol. R'
» 4 vol. A + 2 vol. B	= 4 vol. R''
» 4 vol. R' + 2 vol. B	= 4 vol. R'''
» 4 vol. R <sup>2</sup> + 2 vol. B	= 4 vol. R <sup>4</sup>
» 4 vol. R <sup>3</sup> + 2 vol. B	= 4 vol. R <sup>5</sup>
» 4 vol. R <sup>4</sup> + 2 vol. B	= 4 vol. R <sup>6</sup>
» 4 vol. R <sup>5</sup> + 2 vol. B	= 4 vol. R <sup>7</sup>
» 4 vol., etc., etc.	

Or, en raison du rapprochement de ces deux corps A, B, les radicaux composés R' et R<sup>2</sup>, etc., pouvant s'unir indifféremment à A ou à B selon les circonstances, il devient évident que si l'on parvient à combiner A autant de fois qu'on a combiné B avec ces mêmes radicaux R<sup>4</sup> R<sup>6</sup> R<sup>8</sup>, etc., il se produira successivement une série de composés qui seront isomères, c'est-à-dire qui auront une composition atomique identique, et qui cependant seront doués de propriétés essentiellement diverses; précisément en raison de leur état moléculaire qui n'est pas le même.

L'isomérisie des corps est donc une conséquence de la théorie moléculaire telle que je l'envisage.

En accordant toujours aux corps le pouvoir de s'unir par des combinaisons successives, il doit en résulter que la chaleur agissant sur une combinaison compliquée, celle-ci pourra se décomposer en des produits moins compliqués et toujours définis. Mais si en présence de ces composés multiples on fait intervenir un nouvel élément puissamment négatif, le nombre des combinaisons sera limité en vertu de la proposition précédente.

Si c'est l'oxygène qui interrompt le mouvement de ces combinaisons, l'oxidation de ces différens radicaux composés aura lieu, soit par une oxidation directe, soit au moyen de l'eau ou de l'acide carbonique.

*Huitième proposition.*

Les combinaisons entre deux corps pourront encore être limitées par la forme moléculaire du composé; cette forme étant en rapport avec la faculté qu'ont les composés de faire fonction d'acide ou de base, ou enfin de nouveaux radicaux, comme je l'ai établi dans mon premier mémoire sur l'état moléculaire des corps. On conçoit en effet qu'en admettant l'existence d'un acide qui a pu se former, celui-ci provoquera la formation d'une base capable de le saturer, et réciproquement; et dans les deux cas, un sel, composé binaire d'un autre ordre, prenant naissance, les chances de combinaisons entre les deux élémens diminueront, et qu'au contraire, s'ils produisent immédiatement un corps ayant la forme moléculaire d'un radical composé, celui-ci pouvant de nouveau s'unir à l'un ou à l'autre de ses élémens, des combinaisons plus nombreuses pourront avoir lieu.

*Neuvième proposition.*

L'oxide de carbone est isomorphe avec l'hydrogène ; l'acide carbonique l'est avec l'eau, ces corps peuvent donc se remplacer sans changer la forme moléculaire des composés dans lesquels ils entrent.

*Dixième proposition.*

Dans les composés organiques, l'acide carbonique se comporte comme l'eau dans deux circonstances.

Dans l'une il se combine simplement à un corps déjà composé et dans l'autre sa combinaison a lieu en oxide de carbone et oxigène à la manière de l'eau dans les oxisels ammoniacaux.

*Onzième proposition.*

L'oxide de carbone, dans les mêmes composés organiques, peut jouer trois rôles différens.

1° Il se comportera comme le chlore, le brôme, le soufre en faisant fonction de corps électro-négatif.

2° Il pourra remplacer l'hydrogène en totalité ou en partie dans de certaines combinaisons, mais en imprimant aux composés dans lesquels il entre des propriétés toutes particulières.

3° Puis en faisant fonction de radical d'acide.

*Douzième proposition.*

Lorsqu'on considère les composés sous le point de vue moléculaire et non atomique, on entrevoit des lois de contraction régulières, et dont la connaissance du coefficient promet de calculer à *priori* le maximum de densité d'un composé, pourvu que la formule moléculaire des élémens soit connue. Si au lieu d'envisager les corps sous ce point de vue, on les considèrerait sous celui des



atomes, aucune contraction régulière ne pourrait être manifestée, ce qui est suffisamment prouvé par les nombreuses combinaisons organiques, dont la formule atomique compliquée ne peut laisser entrevoir aucune loi, bien que la formule moléculaire soit des plus simples.

*Treizième proposition.*

Le maximum de solubilité d'un sel quelconque, correspond à une formule moléculaire, laquelle peut être déduite de la forme moléculaire de ses composans.

*Quatorzième proposition*

Si un corps A agit sur un composé BC, non en raison des altérations qui peuvent avoir lieu au contact des corps, ou des phénomènes dépendans de la forme de cohésion, mais en vertu du rang qu'il occupe dans notre classification, le rôle du corps déplacé B ou C sera naturellement celui que joue le corps déplaçant A; d'où il suit que, lorsqu'un corps A cessera d'agir sur un composé BC, parce que BC se trouve en présence de DE, le chimiste en pourra conclure positivement qu'une combinaison nouvelle entre BC et DE, s'est opérée, bien que jusqu'à présent on n'ait pas même supposé de combinaisons possibles entre ces corps.

---

*Nouvelles Recherches sur le Pouvoir Neutralisant  
de quelques Corps simples;*

PAR M. AVOGADRO.

(Extrait.)

Dans un mémoire sur les pouvoirs neutralisants de  
IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

*différens corps simples, déduits de leurs proportions en poids dans les composés neutres qui en sont formés, faisant partie du t. 34 des mémoires de l'Académie des Sciences de Turin, et dont j'ai donné un extrait dans le Bulletin de Férussac, sciences mathématiq. et physiques, juillet 1829, j'avais déjà cherché à déterminer les pouvoirs neutralisans du carbone, de l'hydrogène et de l'azote; c'est-à-dire, les degrés de la qualité électro-positive ou électro-négative, comme on s'exprime ordinairement, dont ces corps jouissent dans les combinaisons, en prenant pour unité de ces pouvoirs, le pouvoir neutralisant acide, ou la force électro-négative de l'oxygène.*

Je suis revenu, dans le mémoire dont je donne ici l'extrait, sur cette détermination, en y employant un plus grand nombre de composés formés par ces mêmes substances, afin d'en avoir des résultats plus exacts, et j'y ai étendu en outre cette recherche aux pouvoirs neutralisans de deux autres corps simples, le chlore et le soufre.

Les principes que j'ai suivis à cet égard dans ce mémoire, comme dans celui que je viens de citer, sont ceux que j'avais établis antérieurement dans un mémoire publié dans le t. 28, de l'Académie de Turin. Je vais le rappeler en peu de mots.

La mesure la plus naturelle du pouvoir que possèdent les différens corps électro-positifs ou basiques, pour neutraliser un autre corps donné électro-négatif, savoir, pour détruire, dans leur combinaison avec lui, les propriétés acides que ce corps possède, ou tend à donner aux composés où il entre, en perdant eux-mêmes leurs propriétés alcalines ou basiques, nous est fournie, comme Ber-

thollet l'a remarqué, par les différentes quantités en poids de ce dernier corps, qu'un poids donné des premiers peut neutraliser. On peut également prendre la quantité du corps électro-négatif pour donnée; les pouvoirs des différens corps électro-positifs sont alors en raison inverse des poids qui en sont requis pour le neutraliser, les pouvoirs neutralisans absolus de ces quantités, ou les produits de leurs poids par les pouvoirs neutralisans spécifiques devant être égaux, pour cette neutralisation, au pouvoir absolu contraire de la quantité du corps électro-négatif employée. Ce que nous venons de dire des pouvoirs électro-positifs des substances qui doivent neutraliser un corps électro-négatif, peut s'appliquer réciproquement à différens corps électro-négatifs employés à neutraliser un même corps électro-positif. Ainsi en général, pour la neutralisation de deux substances entre elles, l'une électro-positive ou basique, l'autre électro-négative ou de nature acide, il faudra que le produit du pouvoir électro-positif de l'une, par sa quantité en poids, soit égal au produit du pouvoir électro-négatif de l'autre, par sa quantité en poids aussi, dans le composé qui en résulte; et si l'on désigne par les signes contraires les deux pouvoirs neutralisans opposés, savoir par le signe  $-$  le pouvoir électro-négatif, et par le signe  $+$  le pouvoir électro-positif, il faudra que la somme de ces deux produits pris avec leur signe, soit zéro. Si donc on a un composé formé de deux substances dans une proportion connue, cela nous fournira une équation de relation entre leurs pouvoirs neutralisans supposés, exprimés dans la même unité; et si on prend pour unité le pouvoir neutralisant de l'une d'elles, on pourra en déduire le pouvoir de l'autre partie de

cette unité. Ainsi, si nous prenons pour unité le pouvoir neutralisant négatif de l'oxygène, lorsque nous aurons un composé neutre, formé d'oxygène et d'une autre substance, dans lequel  $a$  et  $b$  soient les quantités en poids de ces composans, en partie du poids du composé, le pouvoir électro-positif  $x$  de la substance unie à l'oxygène, nous sera donné par l'équation  $bx - a = 0$ , ou  $bx = a$ , d'où  $x = \frac{a}{b}$ . Par exemple l'eau étant formée en poids de  $\frac{8}{9}$  d'oxygène et  $\frac{1}{9}$  d'hydrogène, ce composé nous fournirait, pour déterminer le pouvoir neutralisant positif d'hydrogène, l'équation  $\frac{1}{9}x - \frac{8}{9} = 0$ , ou simplement  $x - 8 = 0$ , d'où  $x = 8$ ; c'est-à-dire, que, par la considération de ce composé, le pouvoir neutralisant positif de l'hydrogène se trouverait 8 fois aussi grand que le pouvoir électro-négatif de l'oxygène.

En généralisant le raisonnement indiqué, on voit que, si l'on a un composé neutre formé d'un nombre quelconque de substances, dont les poids soient  $a, b, c$ , etc., en partie du poids du composé, on aura entre les pouvoirs neutralisants  $x, y, z$ , etc., de ces substances la relation  $ax + by + cz + \text{etc.} = 0$ ; cette équation étant requise, entre les composans, pour que le pouvoir électro-positif des uns compense le pouvoir électro-négatif des autres, de manière que le composé qui en résulte ne soit ni acide, ni alcalin. Et si on suppose que l'oxygène soit un de ces composans, et qu'il y entre pour une portion  $A$  du poids total, on aura, en prenant toujours pour l'unité des pouvoirs neutralisants, celui négatif de l'oxygène, l'équation  $ax + by + cz - A = 0$ . Si donc on a deux équations de ce genre fournies par deux composés

différens, et renfermant deux élémens outre l'oxigène, ces équations, qui seront de la forme

$$ax + by - A = 0; \quad a'x + b'y - A' = 0,$$

pourront nous servir à déterminer à la fois, par leur combinaison, les pouvoirs neutralisans  $x$  et  $y$  de ces deux substances dans l'unité indiquée. Et en général pour déterminer les pouvoirs neutralisans d'un nombre quelconque de substances élémentaires, dans la même unité, il faudra avoir un nombre d'équations semblables, égal à celui de ces substances, fournies par autant de composés neutres, et qui seront de la forme

$$ax + by + cz... - A = 0; \quad a'x + b'y + c'z... - A' = 0; \quad a''x + b''y + c''z... - A'' = 0, \text{ etc.}$$

Quand on aurait déterminé ainsi les pouvoirs neutralisans de quelques substances dans l'unité indiquée, on pourrait ensuite les substituer, comme des quantités connues, dans les équations analogues fournies par des composés contenant d'autres substances, dont on pourrait ainsi déterminer encore le pouvoir neutralisant.

Mais il se présente ici une circonstance qui complique le problème. Nous avons supposé, dans ce qui précède, que les corps que nous appelons *neutres*, savoir ni acides, ni alcalins, étaient rigoureusement tels, c'est-à-dire qu'ils répondaient à un point tout-à-fait déterminé sous le rapport dont il s'agit. Mais nous n'avons aucun autre moyen de distinguer les substances neutres de celles qui sont acides ou alcalines, que l'observation de leur défaut d'action pour altérer les couleurs bleues végétales, sur lesquelles les acides et les alcalis produisent en général des changemens opposés; lorsque d'ailleurs

ces substances sont, ou par leur nature, ou à l'aide de leur solution dans l'eau, l'alcool, etc., dans le cas d'exercer sur ces couleurs l'action qui leur est propre. Or, comme les corps ne peuvent se combiner entre eux que dans des proportions déterminées, dépendant de la masse relative de leurs atomes, proportions qui ne sauraient, en général, coïncider avec celles qui répondraient à la neutralité absolue du composé, il arrive que les composés qui se montrent neutres, quant à leur action sur les couleurs bleues végétales, sont bien en général ceux qui présentent la combinaison déterminée la plus prochaine de celle qui constituerait la neutralité absolue, mais non pas précisément la proportion en poids, que cette dernière exigerait. D'ailleurs la différente manière dont les molécules élémentaires des composans peuvent être groupées entre elles, et dont l'influence se montre en particulier dans plusieurs composés connus par des travaux récents, peut aussi rendre les atomes composés plus ou moins propres à exercer l'action qui leur convient d'après les pouvoirs neutralisants de leurs composans, et changer par là la position du point de la neutralité, tel que nous pouvons l'observer. De là la nécessité de distinguer la neutralité *vraie* de la neutralité *apparente*. Par suite de cette distinction un seul composé neutre, ou un nombre de composés égal à celui des composans dont on veut déterminer les pouvoirs neutralisants ne peut nous donner les vraies valeurs de ces pouvoirs; il faut en considérer un grand nombre, afin que les écarts de la neutralité apparente, relativement à la neutralité vraie, se faisant tantôt dans un sens, tantôt dans l'autre, il en résulte une compensation, comme entre les erreurs de plusieurs observations, et pour déduire des équations

que ces composés fournissent les valeurs les plus probables des pouvoirs à déterminer, il faut combiner toutes ces équations entre elles, ainsi que cela se pratique dans tous les cas où l'on a un plus grand nombre d'équations que d'inconnues, par le moyen de la méthode connue sous le nom de *méthode des moindres carrés des erreurs*.

Cette marche me semble offrir le seul moyen de déterminer numériquement les degrés d'une qualité, de laquelle dépend essentiellement le rôle que les différentes substances jouent dans les combinaisons, et par rapport à laquelle on s'est borné jusqu'ici à établir, d'une manière vague et incomplète, l'ordre qu'elles paraissent présenter entre elles. Cette méthode est d'ailleurs fondée sur les relations chimiques mêmes auxquelles cette qualité se rapporte, et peut s'appliquer immédiatement aux substances qui jouent le plus grand rôle dans les combinaisons, au lieu que les méthodes fondées sur des propriétés physiques, et en particulier sur l'ordre que les différens corps présentent, comme électromoteurs, dans les appareils voltaïques, ou selon lequel ils se portent à l'un ou à l'autre pôle dans les décompositions opérées par ces appareils, outre qu'elles ne peuvent donner aucune détermination numérique, ne sont applicables qu'à quelques sortes de corps, d'après des circonstances étrangères à leurs rapports électro-chimiques, et qui pourraient bien exercer sur les résultats une influence qu'il est difficile d'apprécier.

Pour faire usage de la méthode indiquée, j'ai rassemblé d'abord, dans mon mémoire, un grand nombre de composés formés de carbone, d'hydrogène, d'azote et d'oxygène, et contenant soit tous ces quatre corps en-

semble, soit quelques uns seulement d'entre eux ; j'en ai pris la composition en poids, d'après leur composition atomique établie sur les travaux des chimistes les plus distingués, et sur laquelle on est aujourd'hui généralement d'accord. J'y ai compris tant les composés immédiats ou considérés comme tels, comme l'eau, l'alcool, l'éther, le sucre, l'esprit pyro-acétique, l'esprit pyro-nylique, etc., parmi les substances non azotées, et l'oxamide, l'urée, etc., parmi celles azotées, que des composés du 2<sup>e</sup> ordre, comme les éthers composés, formés par la combinaison des acides végétaux et animaux avec l'éther ordinaire, et les sels des mêmes acides à base d'ammoniaque ou d'alcalis organiques. J'ai tiré de ces différens composés autant d'équations de la forme de celles indiquées ci-dessus, en  $\gamma$  désignant les pouvoirs neutralisants inconnus du carbone par C, de l'hydrogène par H, et de l'azote par A, et j'en ai formé, par la méthode des moindres carrés, trois équations, qui par leur combinaison m'ont donné les valeurs de ces trois inconnues. J'ai ensuite introduit ces valeurs dans un grand nombre d'équations semblables, qui m'ont été fournies par d'autres composés présentant ces mêmes élémens, ou quelques uns d'entre eux, réunis au chlore ou au soufre, tels que les éthers composés, et les sels résultant de la combinaison des acides de ces deux corps avec l'éther ordinaire, l'ammoniaque et les alcalis organiques, et quelques autres composés particuliers, comme le chloral, la liqueur des Hollandais, le mercaptan, etc., et j'en ai déduit ainsi le pouvoir neutralisant de ces deux substances élémentaires.

Les résultats définitifs de ces déterminaisons sont



rassemblés dans la petite table suivante; le signe — y marque les pouvoirs électro-négatifs ou acides, et le signe + les pouvoirs électro-positifs ou basiques :

Oxigène....	— 1	
Chlore.....	— 0,1485	ou environ — 0,15
Carbone ...	+ 0,0596	+ 0,06
Soufre.....	+ 0,2243	+ 0,22
Azote.....	+ 0,4694	+ 0,47
Hydrogène..	+ 3,9190	+ 3,92

La qualité électro-négative ou électro-positive des différens corps simples, dont ces nombres expriment les degrés, est tout-à-fait distincte et indépendante de la grandeur des atomes de ces corps. Mais, parmi les applications dont ces nombres sont susceptibles, dans la théorie des combinaisons chimiques, on peut chercher quels sont, d'après eux, relativement aux pouvoirs neutralisants, les équivalens de ces corps en nombre d'atomes, tels qu'on admet généralement ces derniers, par exemple d'après Berzélius. Il ne faut pour cela que prendre en considération à la fois, le pouvoir neutralisant, et le poids de l'atome de chaque corps. Ainsi le pouvoir négatif du chlore étant, selon notre évaluation, 0,15 de celui de l'oxigène, et son atome 2,2 environ, lorsqu'on prend aussi pour unité l'atome de l'oxigène, le pouvoir neutralisant absolu d'un atome de chlore sera  $0,15 \times 2,2 = 0,33$ , ou approximativement  $\frac{1}{3}$  du pouvoir neutralisant de l'atome d'oxigène; il faudra donc à très peu près, 3 atomes de chlore pour produire dans une combinaison le même effet neutralisant que produit un atome d'oxigène; en d'autres termes l'équivalent en nombre entier

d'un atome d'oxygène dans les combinaisons, relativement à la neutralité, sera de 3 atomes de chlore.

En comparant de même les corps électro-positifs entre eux, et avec les corps électro-négatifs dont nous venons de parler, on trouvera, d'après nos évaluations des pouvoirs neutralisants, qu'il faut approximativement, et en nombres entiers, 2 atomes de soufre pour neutraliser 1 atome d'oxygène ou 3 atomes de chlore; 5 atomes d'azote pour neutraliser 2 atomes d'oxygène ou 6 atomes de chlore, et 4 atomes d'hydrogène pour en neutraliser 1 d'oxygène ou 3 de chlore; d'où il suit aussi que 4 atomes de soufre, 5 atomes d'azote et 8 atomes d'hydrogène sont équivalens, entre eux, en pouvoir neutralisant basique; ou plus simplement, quant à l'hydrogène et au soufre, 2 atomes du premier peuvent remplacer à cet égard 1 atome du second.

Plusieurs de ces résultats, fondés sur les pouvoirs neutralisants qui nous ont été fournis par l'ensemble des composés que nous avons considérés, ne s'accordent pas cependant, et ne doivent pas s'accorder avec les observations de la neutralité apparente dans les composés particuliers; et l'exemple le plus frappant en est fourni par l'eau, qui nous présente la neutralité par la combinaison de 1 atome d'oxygène avec 2 atomes seulement d'hydrogène, au lieu de 4 qu'en exigerait la neutralité vraie, selon notre calcul; c'est une conséquence de ce que le pouvoir neutralisant positif de l'hydrogène, auquel nous avons été conduit par l'ensemble des observations, n'est qu'environ la moitié de celui que l'eau nous aurait donné par elle seule.

Quelques uns des équivalens que nous venons d'in-

diquer, relativement au pouvoir neutralisant, offrent quelque rapport avec les équivalens déterminés par les combinaisons qu'on regarde comme analogues, c'est-à-dire qui se forment dans des circonstances semblables. Ainsi, par exemple, ce sont 2 atomes d'hydrogène et 1 atome de soufre simplement qui sont considérés comme équivalens à l'atome d'oxygène dans les combinaisons; le rapport de 2 à 1 serait donc aussi celui des nombres équivalens d'atomes de l'hydrogène et du soufre pris dans ce sens, et c'est le même que nous avons trouvé relativement aux pouvoirs neutralisants. On sait aussi que le chlore se combine par de doubles atomes, relativement à l'oxygène pris pour 1 atome, dans les combinaisons correspondantes; nous avons vu que, pour produire le même effet neutralisant, il faudrait aussi un multiple de l'atome de chlore pour 1 atome simple d'oxygène; mais ce multiple est 3 au lieu de 2. Il pourrait donc bien y avoir quelque dépendance entre les équivalens pris sous ces deux points de vue différens; mais en général nous n'avons aucune raison de les confondre entre eux.

Une autre application dont nos déterminations des pouvoirs neutralisants des corps simples sont susceptibles, consiste à en livrer l'expression numérique des degrés d'acidité et d'alcalinité de leurs différens composés qui constituent des acides ou des alcalis, ou qui en jouent le rôle dans les combinaisons; à en déduire le pouvoir absolu acide ou alcalin de leurs atomes, et chercher par là à rendre raison de leur capacité de saturation, telle que les observations la donnent immédiatement. Je vais donner ici quelques exemples de cette application, dont on trouvera les détails dans le mémoire original.

Pour obtenir les pouvoirs acides ou alcalins des composés, il n'y a qu'à multiplier la quantité en poids, de chaque élément, en parties du poids du composé, par le pouvoir acide ou basique de cet élément, marqué par son signe négatif ou positif, et à former la somme de ces produits. On trouve de cette manière, d'après nos déterminations ci-dessus, que le pouvoir négatif de l'acide carbonique, en prenant pour unité le pouvoir électro-négatif de l'oxygène, est environ  $-0,70$ ; celui de l'acide nitrique  $-0,62$ ; celui de l'acide sulfurique  $-0,59$ ; celui de l'acide acétique  $-0,22$ ; etc. L'acide carbonique est le plus négatif de tous ces acides, et par conséquent son acidité la plus grande, sa faiblesse apparente doit être attribuée d'après cela à sa forme gazeuse, et à son peu de solubilité dans l'eau, qui ne permet pas de l'employer dans un état de concentration. On trouve de même que l'ammoniaque a un pouvoir positif  $+1,07$ , en prenant toujours pour unité le pouvoir négatif de l'oxygène; que les pouvoirs des principaux alcalis organiques, comme quinine, cinchonine, morphine, etc., sont compris entre  $+0,13$  et  $+0,29$ , etc. Si on voulait prendre pour unité des acidités celle d'un des acides, par exemple de l'acide carbonique, celle de l'acide nitrique serait  $\frac{0,62}{0,70} = 0,89$ ; celle de l'acide sulfurique  $\frac{0,59}{0,70} = 0,84$ ; celle de l'acide nitrique  $\frac{0,22}{0,70} = 0,31$ , etc.; et, de même si l'on prend pour unité des alcalinités celle de l'ammoniaque, les alcalinités des bases organiques seront comprises entre  $0,12$  et  $0,27$ , etc.

Parmi les composés qui selon ce calcul se trouvent avoir un pouvoir négatif ou acide, sont comprises des substances qui jouissent de la neutralité apparente; telle

est en particulier l'eau, dont le pouvoir calculé est — 0,45, en prenant pour unité celui de l'oxygène, ou 0,64 en prenant pour unité celui de l'acide carbonique; nous en avons vu plus haut la raison. De même, parmi les substances que le calcul indique comme positives ou alcalines, il y en a de neutres relativement aux réactifs : tel est l'éther; le nombre qui exprime le pouvoir alcalin de ces corps, qui, comme on sait, fait en effet fonction de base dans les éthers composés par rapport aux acides, et dans l'alcool par rapport à l'eau, est 0,35, ou environ le tiers de celui qui appartient à l'ammoniaque.

En multipliant les nombres qui expriment les pouvoirs négatifs ou positifs des acides et des bases, par les poids de leurs atomes, on aura les pouvoirs neutralisants absolus de ces atomes, qu'on pourra comparer avec les nombres relatifs d'atomes qui répondent aux capacités de saturation connues des différens acides, ou selon lesquels les différentes bases neutralisent les acides; mais cette comparaison ne peut présenter, et ne présente en effet que des accords approchés avec les nombres entiers déterminés par la simplicité des rapports atomiques des combinaisons, d'après la composition atomique de chaque acide et de chaque base. J'entre à cet égard dans quelques détails dans mon mémoire.

En comparant le pouvoir neutralisant de la potasse avec celui de l'ammoniaque, dans les sels qui ont ces alcalis pour bases, on trouve que le pouvoir de la potasse serait exprimé par 0,39 environ, en prenant pour unité le pouvoir négatif de l'oxygène, ou par 0,37 en parties du pouvoir alcalin de l'ammoniaque; d'où l'on déduit, pour le pouvoir positif du potassium, d'après la composition

en poids de la potasse, 0,67 dans la première unité. Mais ce résultat, n'étant fondé que sur des combinaisons analogues en nombres d'atomes, ne peut être considéré que comme une approximation influencée par les poids atomiques des deux alcalis que nous avons considérés.

Les pouvoirs neutralisants positifs ou négatifs, c'est-à-dire acides ou basiques des différens corps, peuvent être conçus comme dépendant d'une qualité positive des corps, par rapport à laquelle ils forment une échelle continue partant d'un zéro absolu, et dont la neutralité, de laquelle ces pouvoirs sont comptés avec signe contraire, n'est qu'un point déterminé; à peu près comme le zéro d'un thermomètre n'est qu'un point particulier dans l'échelle des températures, au dessus et au dessous duquel on les compte ordinairement. Mais on ne connaît jusqu'à présent aucun moyen de fixer le zéro absolu de la qualité dont il s'agit, et de déterminer ainsi, en une seule série positive, en partant de ce zéro, les différens degrés de cette qualité, auxquels répondent les pouvoirs neutralisants acides ou alcalins des corps. La connaissance immédiate de ces pouvoirs, rapportée au zéro conventionnel que nous fournit le point de la neutralité, et à laquelle j'ai cherché à parvenir dans ce mémoire, pour les corps que j'y ai pris en considération, n'en est pas moins intéressante par elle-même et par les applications dont elle est susceptible, comme on a vu à la théorie des combinaisons chimiques.

(*Memoria della R. Accademia delle Scienze di Torino, t. XXXIX.*)

*Sur le Pink-Color fabriqué par les Anglais, et sur une Coloration extraordinaire de l'Acide stannique par l'Oxide de Chrôme ;*

PAR M. J. MALAGUTI.

On trouve dans le commerce une matière de couleur rose, fabriquée en Angleterre, qui sert à imprimer la faïence sous-couverte, et donne par la cuisson une couleur rouge de sang d'un effet admirable.

Cette matière ( qui n'avait jamais été analysée en France, et que l'industrie a toujours tirée de l'étranger ) est insoluble, infusible, attaquable par les alcalis par et l'acide hydrochlorique bouillant, qui la décolore et en dissout ordinairement un tiers de la masse. Chauffée au chalumeau avec la soude, elle donne des globules d'étain.

Voici l'analyse d'un échantillon donné par M. Brongniart :

Acide stannique.....	78,31
Chaux .....	14,91
Silice .....	3,96
Alumine :.....	0,95
Eau .....	0,61
Oxide de chrôme.....	0,52
Chrômate de potasse..	0,26
Potasse et perte.....	0,48

Un autre échantillon, qu'on m'avait envoyé de Lon-

dres, a donné des résultats analogues, à cette différence près, qu'au lieu de chromate de potasse, j'y ai trouvé du chromate de chaux. En voici l'analyse :

Acide stannique.....	77,80
Chaux .....	15,21
Silice .....	2,87
Alumine.....	1,90
Eau .....	0,91
Oxide de chrome.....	0,50
Chromate de chaux...	0,26
Fer et perte.....	0,55

Comme, d'après l'analyse, je ne pouvais pas m'expliquer la propriété de colorer en rouge très foncé d'une matière qui ne contient que des traces, pour ainsi dire, d'oxide de chrome, j'ai essayé d'en faire la synthèse, en adoptant les données de la première analyse. La synthèse a confirmé d'une manière absolue l'exactitude de l'analyse; car j'ai obtenu une matière ayant non seulement les mêmes caractères extérieurs que celle qu'on fabrique en Angleterre, mais ayant aussi les mêmes propriétés, quand on l'applique sur faïence.

Néanmoins il me fallait débarrasser ma synthèse de tout ce qui pouvait être empirique; car je supposais que tout ce que j'avais trouvé par l'analyse ne devait pas être essentiellement indispensable, d'autant plus que les produits du commerce sont toujours impurs, soit à cause des matières premières dont on se sert en grand, soit à cause de la ruse tant soit peu pardonnable des fabricans qui mêlent des impuretés exprès pour dérou-



ter les curieux qui voudraient par l'analyse surprendre leurs secrets.

Après un grand nombre d'expériences, j'ai constaté,

1° Que l'acide stannique n'est pas coloré par le chromate de potasse à la température du rouge-clair, mais que la coloration a lieu si on y ajoute de la chaux ;

2° Que l'acide stannique n'est pas coloré non plus par l'oxide de chrome à la même température, ou bien il l'est très légèrement ; mais que la présence de la chaux développe la coloration ;

3° Que la silice et l'alumine, sans être indispensables, rehaussent cependant le ton de la masse, en lui donnant une légère nuance violacée ;

4° Que le rapport entre la chaux (à l'état de carbonate) et le chromate de potasse cristallisé, doit être : : 10 : 1 ; entre la chaux et l'oxide de chrome : : 10 : 0,3 ; et entre la chaux et l'acide stannique : : 1 : 3 ;

5° Que plus on met de chaux et d'oxide de chrome, ou de chromate, plus on obtient un pink-color foncé, et on arrive graduellement au brun marron.

Par suite de ces expériences et en partant de l'analyse, j'ai fixé les procédés suivans pour la fabrication en grand du pink-color.

*Procédé n° 1.*

Acide stannique . . . . .	100
Craie . . . . .	34
Chromate de potasse cristallisé . .	3 à 4

*Procédé n° 2.*

Acide stannique . . . . .	100
Craie . . . . .	34
Oxide de chrome . . . . .	1 à 1 $\frac{1}{4}$

Quel que soit le procédé, on pourra ajouter :

Silice.....	5
Alumine.....	1

On fait un mélange intime qu'on introduit dans les creusets qu'on lute, et on expose à la température du rouge-clair pendant plusieurs heures. La masse est d'un rouge très sale, et devient d'un beau rose en la lavant avec de l'eau faiblement acidulée par de l'acide hydrochlorique.

En considérant la propriété colorante de l'acide chromique, et la possibilité que le chrome se trouve à l'état d'acide dans le pink-color, on est porté à croire que la couleur de cette matière tient à la présence des chromates.

La nécessité de la présence de la chaux, pour avoir une coloration, m'a fait penser que le chromate de chaux pouvait être la cause de la coloration; mais je me suis défié de cette idée dès que l'expérience m'a prouvé qu'en calcinant du chromate de chaux avec de l'acide stannique en différentes proportions et à différentes températures, on n'a jamais le pink-color. D'ailleurs on ne peut pas décider par l'analyse à quel état d'oxidation se trouve le chrome; car, n'ayant à choisir un moyen d'analyse qu'entre les alcalis et l'acide hydrochlorique, il est évident qu'on n'évite pas l'influence des agens analytiques, qui, dans un cas, change l'acide chromique en oxide de chrome, et dans l'autre change l'oxide de chrome en acide chromique.

On croirait, de prime abord, qu'en dosant l'oxygène du chrome par différence, on peut résoudre la question;

mais, de tous les moyens, celui-ci est le plus incertain, sinon le plus mauvais ; car la quantité de chrome étant très petite, et toute la perte de l'analyse, qui est assez compliquée, tombant sur la différence, le résultat doit être nécessairement faux.

J'ai cru que ce n'était qu'indirectement qu'on aurait pu, sinon résoudre la question, au moins l'éclaircir, et donner ainsi un fort degré de probabilité à l'hypothèse que la coloration du pink-color est due à de l'oxide de chrome plutôt qu'à de l'acide chromique. Lorsqu'on calcine à l'air de la chaux avec de l'oxide de chrome, il se forme du chromate de chaux et une combinaison d'oxide de chrome et de chaux soluble dans les acides faibles, d'où les alcalis les précipitent à froid.

Si d'ailleurs on calcine la chaux avec du chromate de potasse, il y a formation de la combinaison d'oxide de chrome et de chaux, et peut-être de chromate de chaux, qui cependant doit se détruire une fois qu'on traite la masse par de l'eau, à cause de la présence de la potasse que l'influence combinée d'une température élevée et de la chaux avait mise en liberté.

Ce que je viens de dire prouve qu'il doit être indifférent, pour la coloration en rouge de l'acide stannique, qu'on emploie de l'oxide de chrome ou du chromate de potasse, pourvu qu'il y ait de la chaux. Or, si on calcine dans le vide de la chaux et de l'oxide de chrome, il se formera la combinaison de chaux et d'oxide de chrome, mais point de chromate de chaux.

Il est donc naturel d'admettre qu'en calcinant dans le vide de l'acide stannique, de la chaux et de l'oxide de chrome, la masse ne devrait pas se colorer si la colora-

tion tenait à de l'acide chromique, ou mieux à un chromate, et qu'elle devrait au contraire se colorer si la cause de la coloration tenait à de l'oxide de chrome et à l'influence de la chaux.

Voyons l'expérience.

J'ai fait le vide, au moyen de la pompe pneumatique de Gay-Lussac, dans un tube de porcelaine qui communiquait avec une petite cornue contenant du carbonate de plomb destiné à dégager de l'acide carbonique, afin de balayer les dernières traces de l'air atmosphérique que ne pouvait enlever l'appareil pneumatique. J'avais mis dans le tube 6 acide stannique; 2 craie; 0,06 oxide de chrome bien pur. On a chauffé graduellement jusqu'au blanc, température qu'on a entretenue pendant trois heures. L'appareil refroidi, on a retiré la matière, qui avait tous les caractères du pink-color, et, traitée par l'eau acidulée, n'a donné aucun indice de chromate de chaux. J'ai répété l'expérience, en augmentant les proportions de l'oxide de chrome et de la chaux, pour voir si la coloration serait beaucoup plus prononcée. En effet la matière était beaucoup plus foncée.

On peut dire qu'il se forme de l'acide chromique aux dépens d'une partie de l'oxigène de l'acide stannique, et que celui-ci est ramené à l'état de protoxide; mais, dans ce cas, pourquoi la nécessité de la présence de la chaux? En considérant le chrome du pink-color à l'état d'acide, il faut admettre une chose assez bizarre, savoir que, lorsqu'on calcine dans le vide, à une certaine température, de la chaux, de l'oxide de chrome et de l'acide stannique, l'oxide de chrome emprunte à l'acide stannique l'oxigène qui lui est nécessaire pour se transformer en acide

chrômique ; ce qui n'aurait pas lieu s'il n'y avait pas de chaux ; car j'ai fait remarquer plus haut que l'oxide de chrôme seul , à la température rouge-clair, colore très peu , et le plus souvent ne colore pas l'acide stannique ; qu'il y a coloration en ajoutant de la chaux , et que la coloration est d'autant plus prononcée que les proportions relatives de la chaux et de l'oxide de chrôme sont de plus en plus augmentées. Au surplus , la coloration quelconque , faible toujours , que produit l'oxide de chrôme seul sur l'acide stannique , à la température du rouge-clair, ne disparaît pas par l'acide hydrochlorique bouillant , tandis que la coloration produite par l'oxide de chrôme et la chaux disparaît en peu de minutes ; et , si on cherche ce que l'acide hydrochlorique bouillant a enlevé , on trouvera la totalité de la chaux , la presque totalité de l'oxide de chrôme , et une proportion telle d'acide stannique qu'elle représente un stannate neutre de chaux. Qu'on remarque bien que la chaux enlevée est de la chaux combinée , car la matière , avant d'être traitée par l'acide hydrochlorique bouillant , est lavée à l'eau acidulée tant que les eaux de lavage donnent des indices de chaux.

Cette impuissance de l'acide hydrochlorique bouillant de décolorer l'acide stannique coloré par l'oxide de chrôme seul, et la facilité non seulement de le décolorer , mais d'en dissoudre une partie une fois que la coloration a eu lieu sous l'influence de la chaux , ferait conclure que le prétendu chrômate de protoxide d'étain est inattaquable par l'acide hydrochlorique , et qu'il devient attaquant s'il y a du stannate de chaux , fait qu'on ne

saurait admettre sans le constater d'une manière plus démonstrative.

Je trouve beaucoup plus simple et beaucoup plus d'accord avec les circonstances qui précèdent, et qui accompagnent la formation du pink-color, de supposer que, lors de la calcination d'un mélange d'acide stannique, de chaux et d'oxide de chrome, il se forme tout d'abord une combinaison d'oxide de chrome et de chaux, qui se combine ensuite avec l'acide stannique.

J'aurais voulu appuyer cette supposition par la comparaison du rapport qui existe entre l'oxide de chrome et la chaux combinés lors de la calcination d'un mélange de ces deux substances, et l'oxide de chrome et la chaux qui entrent en combinaison avec l'acide stannique dans la fabrication du pink-color; mais la considération que, dans cette circonstance, l'acide stannique peut se combiner avec de la chaux, sans que celle-ci le soit préalablement avec de l'oxide de chrome, m'a fait renoncer à cette sorte de recherche.

Cette considération m'a été suggérée par le fait toujours constaté, pendant mes expériences, que la quantité d'oxide de chrome, enlevée par l'acide hydrochlorique bouillant, comparée avec les quantités de chaux et d'acide stannique, n'offrait jamais un rapport tel qu'il déterminât une formule probable. En effet, j'ai constamment trouvé que l'oxide de chrome n'entraît que pour  $\frac{1}{34}$  à  $\frac{1}{32}$  pour cent de matière soluble dans l'acide hydrochlorique; ce qui aurait donné 2 atomes d'oxide de chrome pour 27 atomes de chaux et autant d'acide stannique.

D'ailleurs, si on calcine à la température de 150° py-

rométriques (Wedgwood), des proportions convenables d'acide stannique et d'oxide de chrôme, on a une masse d'une belle couleur lilas, dont je parlerai plus tard sous le nom de *laque minérale*. A cette même température, quoique supérieure à celle qui est nécessaire, on peut également obtenir le pink-color. Maintenant, si on veut considérer le chrôme du pink-color à l'état d'acide chromique, par cela même que le pink-color est rouge, on accordera sans peine que le chrôme, dans la laque minérale, est à l'état d'oxide, puisqu'il y a nombre de composés où le chrôme est à l'état d'oxide, ou jouant le rôle électro-positif, qui ont la couleur lilas, tels que l'oxalate, le tartrate, le chlorure sublimé, etc.

Nous voilà donc arrivés encore à cette bizarre conséquence, que l'oxide de chrôme, calciné avec l'acide stannique, reste à l'état d'oxide, mais qu'il passe à l'état d'acide chromique en réduisant une partie d'acide stannique, s'il y a présence de chaux dans le même temps qu'il y aurait formation de stannate de chaux.

L'idée qu'un corps puisse être coloré en rouge par de l'oxide de chrôme doit paraître moins étrange aujourd'hui qu'il est presque prouvé que, dans le rubis-spinelle analysé dernièrement par Abich, le chrôme est à l'état d'oxide; et non d'acide, comme l'avait prétendu Vauquelin, à cause de la couleur. Il y a long-temps qu'un savant annonça que, dans certaines circonstances, la silice était colorée en rouge par l'oxide de chrôme. Tous les chimistes admettent que le chrôme est à l'état d'oxide dans l'alun de chrôme, et cependant on sait que ses cristaux, vus par transparence, sont d'un pourpre foncé; que, fondus dans leur eau de cristallisation, la masse est verte,

et devient lilas si on la chauffe à une légère chaleur rouge ; que la dissolution des cristaux pourpres est bleue jusqu'à  $+ 60$  centigrades, et qu'au delà elle devient verte. Une disposition moléculaire déterminée n'entraîne donc pas nécessairement une couleur toujours la même dans les différentes combinaisons où elle peut entrer.

En résumé, si on considère le chrome du pink-color à l'état d'acide chromique, il faut admettre trois faits assez étranges.

1° Quand on calcine dans le vide, à une certaine température, de la chaux, de l'oxide de chrome et de l'acide stannique, l'oxide de chrome emprunte à l'acide stannique l'oxigène qui lui est nécessaire pour se transformer en acide chromique, ce qui n'aurait pas lieu s'il n'y avait pas de chaux.

2° Le chromate de protoxide d'étain est inattaquable par l'acide hydrochlorique, et il devient attaquable s'il y a du stannate de chaux.

3° L'acide stannique et le protoxide de chrome calcinés à  $+ 150^{\circ}$  pyrométriques donnent naissance à un stannate d'oxide de chrome, et, s'il y a de la chaux, à un chromate de protoxide d'étain, dans le même temps qu'il se forme du stannate de chaux.

Si, au contraire, on considère le chrome du pink-color à l'état d'oxide, on n'est pas obligé d'admettre aucun fait extraordinaire, mais on explique le résultat par les précédens en disant que, lorsqu'on calcine de l'acide stannique, de la chaux et de l'oxide de chrome, celui-ci se combine d'abord avec la chaux qui lui servira de véhicule pour se combiner ensuite avec l'acide stannique, et que cette combinaison de l'oxide de chrome et de l'a-



cide stannique aurait lieu également sans l'intermédiaire de la chaux, si on faisait l'expérience à une température très élevée, comme cela arrive dans la laque minérale; enfin la présence de la chaux ne ferait que suppléer au manque de température. Si je n'ai pas prouvé que la couleur rouge du pink-color tient à l'oxide de chrome, j'en ai fait ressortir au moins la probabilité, en signalant ce qui est contraire à la certitude que cette coloration soit due à de l'acide chrômique.

### *Laque minérale.*

J'ai dit plus haut qu'en calcinant à  $+ 150^{\circ}$  pyrométriques en proportions convenables de l'oxide de chrome et de l'acide stannique, on obtient une masse d'une superbe couleur lilas. C'est un fait tout nouveau dans l'histoire de ces deux métaux, et que j'aime à signaler, d'autant plus que cette jolie matière peut être appliquée, non seulement à la coloration des papiers peints et de la faïence sous-couverte, mais aussi à la peinture à l'huile remplaçant le mélange de laques végétales que les peintres sont obligés de faire pour obtenir une pareille nuance. Point de doute que cette matière doit résister à toutes les influences qui altèrent les couleurs végétales. J'ai essayé le contact prolongé avec les sulfures alcalins liquides sans remarquer le moindre changement. Ni l'humidité, ni l'air, ni la lumière ne peuvent avoir de prise sur une matière vitrifiée, obtenue à une si haute température; matière vitrifiée, dis-je, car si on la regarde au soleil avant de la broyer, elle a un aspect brillant comme un assemblage de petits cristaux micro-

scopiques ; si on l'examine au microscope ; on trouve que la masse est parsemée de petits globules vitreux, et que chaque parcelle a un aspect vitreux. C'est curieux, il me semble, que la présence d'une petite quantité d'oxide de chrôme, qui est infusible, détermine un commencement de fusion dans l'acide stannique qui est lui-même infusible à toute température en lui donnant une couleur si tranchée.

*Procédé pour la préparation de la laque minérale.*

Acide stannique . . . . .	100
Oxide de chrôme . . . . .	2

On calcine à  $+ 150^{\circ}$  pyrométriques.

**FIN DE TOME SOIXANTE-UNIÈME.**

# OBSERVATIONS METEOROLOGIQUES. Avril 1836.

JOURS.	9 HEURES DU MATIN.			MIDI.			3 HEURES DU SOIR.			9 HEURES DU SOIR.			THERMOMETRE.		ETAT DU CIEL à midi.	VENTS à midi.
	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	maxim.	minim.		
1	755,76	6,0		752,29	9,9		749,97	12,9		745,25	12,1		13,3	5,0	Nuageux.	O. S. O.
2	746,37	5,1		749,96	6,8		750,84	7,8		751,20	5,0		8,0	5,0	Très nuageux.	O. N. O. fort.
3	755,52	4,8		755,94	5,6		759,44	4,6		759,44	4,7		7,1	3,5	Nuageux.	O. N. O.
4	764,75	5,2		764,25	7,4		763,89	7,9		764,53	4,9		7,9	1,4	Très nuageux.	O. N. O. fort.
5	763,75	4,5		762,35	8,2		759,85	9,6		759,85	7,7		10,0	1,6	Très nuageux.	O. N. O.
6	766,68	6,5		765,80	8,8		754,54	9,0		753,66	5,8		10,0	4,5	Nuageux.	S. O.
7	746,92	8,2		743,52	7,4		759,97	7,4		758,74	4,9		8,2	4,9	Pluie fine.	S. S. O.
8	739,38	7,9		739,03	10,4		738,56	10,6		740,28	6,4		11,8	2,0	Couvert.	S. S. O.
9	745,11	8,6		743,18	10,8		744,02	10,7		744,02	5,4		12,0	1,8	Très nuageux.	S. S. O.
10	744,77	8,5		745,13	10,0		745,23	9,9		747,10	7,1		11,3	4,0	Couvert.	S. S. O.
11	749,65	4,2		749,48	7,4		750,87	11,2		750,87	7,2		11,8	2,7	Couvert.	N. O.
12	763,76	6,8		758,71	12,2		753,81	14,5		755,17	8,8		14,8	7,6	Très nuageux.	O. N. O.
13	756,75	12,4		755,54	14,4		755,69	12,1		755,66	10,6		14,8	9,5	Couvert.	N. O.
14	757,74	10,6		758,03	12,2		758,21	10,6		758,03	9,0		12,5	8,7	Très nuageux.	N. O.
15	758,57	9,1		756,06	10,3		758,74	12,2		759,82	8,9		12,5	9,5	Couvert.	N. O.
16	759,82	9,4		758,86	11,2		758,22	11,9		758,48	8,2		12,5	5,6	Nuageux.	N. N. E.
17	759,09	5,2		758,57	10,5		759,39	11,9		759,39	10,0		14,2	2,9	Serein.	N. N. O.
18	760,40	9,4		760,07	12,1		759,78	11,8		760,16	10,5		13,7	4,5	Très nuageux.	N. N. O.
19	760,51	11,2		759,65	13,6		760,26	12,0		760,60	11,2		14,6	7,2	Nuageux.	O. N. O.
20	759,72	13,8		758,16	14,9		756,56	16,3		755,62	13,4		17,1	5,9	Beau ciel.	S. S. O.
21	756,56	10,8		756,40	12,8		756,97	15,0		756,58	10,6		16,0	9,0	Nuageux.	O. N. O.
22	757,20	12,7		757,29	16,2		757,05	16,2		758,05	11,2		17,1	6,2	Très nuageux.	O. O.
23	756,74	15,5		755,17	17,9		753,22	18,4		753,22	19,5		17,1	6,2	Très nuageux.	S. O.
24	751,50	12,6		749,94	14,5		750,59	11,2		752,65	8,8		14,7	5,9	Couvert.	S. O.
25	756,62	9,4		756,67	12,0		757,26	13,0		757,26	10,4		14,6	7,4	Couvert.	N. N.
26	757,90	11,6		756,81	15,9		755,93	14,6		753,48	15,3		15,8	8,9	Beau ciel.	N. N. E.
27	747,56	6,8		747,54	9,9		747,42	10,0		749,77	7,8		10,5	5,9	Couvert.	N. N. E.
28	752,46	7,5		752,66	10,2		751,71	11,6		751,85	8,8		12,1	4,5	Beau ciel.	N. N. E.
29	751,78	8,0		752,08	6,0		751,51	7,6		752,29	5,6		8,0	6,2	Nuageux.	N. N. O.
30	751,06	5,8		750,36	7,3		749,26	8,0		749,15	4,5		8,2	0,5	Très nuageux.	Calmé.
1	751,75	6,5		751,17	8,5		750,32	9,0		758,39	6,2		10,0	2,9	Moyennes du 1 au 10.	Pluie, en cent.
2	757,87	9,2		757,11	11,9		756,79	12,6		757,38	9,8		13,8	5,6	Moyennes du 11 au 20.	Cour. 5,469
3	753,91	9,5		753,47	12,1		752,84	12,6		753,37	9,1		13,6	5,8	Moyennes du 21 au 30.	Terrasse 2,684
	764,41	8,3		759,92	10,8		753,32	11,4		753,71	8,4		12,5	4,8	Moyenne du mois	8,6.

---

# TABLE DES MATIÈRES

CONTENUES

DANS CE VOLUME.

---

Mémoire sur la Composition des Urines ; par M. <i>Morin</i> .	5
Lettre de M. <i>Auguste de La Rive</i> à M. <i>Arago</i> , sur l'Électricité voltaïque, sur l'Électricité qui accompagne les actions chimiques, et sur les Propriétés par lesquelles se distinguent les Électricités qui proviennent de sources différentes.	38
Théorie des Acides Hydrogéniques ; par M. <i>Longchamps</i> .	53
Deuxième Mémoire sur l'Amidon de Pommes de terre ; par <i>R. T. Guérin-Varry</i> .	66
Des Combinaisons du Chrome avec le Fluor et le Chlore ; par <i>M. H. Rose</i> .	94
Note sur l'Essai du Doré par la Voie Humide ; par <i>P. H. Boutigny</i> .	106
Sur les Froids extraordinaires observés en Amérique dans le mois de janvier 1835.	108
Observations météorologiques du mois de janvier.	112
Sur l'Acide Naphthalique et ses Combinaisons ; par M. <i>Aug. Laurent</i> .	113
Théorie des Combinaisons organiques ; par M. <i>Aug. Laurent</i> .	125
Quelques Idées sur une nouvelle Force agissant dans les Combinaisons des Corps Organiques ; par M. <i>Berzélius</i> .	146

Mémoire sur la Phloridzine; par <i>L. Koning</i> .	151
Observations sur la Pluie des Tropiques; par <i>M. Boussingault</i> .	167
Extrait d'un Mémoire du colonel <i>Sobrero</i> sur l'Analyse du Bronze.	171
Description d'une Trombe, par <i>M. Pellis</i> (tirée d'une lettre à <i>M. Arago</i> ).	174
Sur les Étoiles filantes.	176
Sur un nouvel Acide Citrique-Pyrogéné, et sur la Nomenclature des Corps Pyrogénés en général; par <i>S. Baup</i> .	182
Nouvelles Combinaisons du Méthylène; par MM. <i>J. Dumas et E. Péligot</i> .	193
Quelques Observations sur la Formation de la Grêle; par <i>M. Lecoq</i> .	202
Extrait d'un Mémoire sur l'Huile volatile d'Ulmaire ( <i>Spiræa ulmaria</i> ); par le professeur <i>Lowig</i> , de <i>Zurich</i> .	219
Réponse à la Note de <i>M. Payen</i> insérée dans le cahier de décembre 1835, <i>Annales de Chimie et de Physique</i> ; par <i>M. Guérin-Varry</i> .	222
Observations météorologiques du mois de février.	224
Chimie du Sulfure de Carbone; par <i>J. P. Couerbe</i> .	225
Considérations sur la Théorie Electro-Chimique; par <i>M. Paul Einbrodt de Moscou</i> .	262
Sur les Produits de la Décomposition de l'Éther par le Brome; par <i>M. Lœwig</i> .	279
Composition de l'Huile volatile de l'écorce du <i>Prunus padus</i> ; par <i>le Même</i> .	285
Procédé pour reconnaître l'Existence de l'Acide sulfureux dans l'Acide hydrochlorique du commerce; par <i>M. Girardin</i> .	286
Sur l'Apparition de la Lumière durant la Cristallisation; par <i>Henri Rose</i> .	288
Mémoire sur les Composés décolorans du Chlore; par <i>M. Martens</i> .	293
Explication du Phénomène que l'on observe en versant de l'Eau sur des Corps chauffés jusqu'au rouge; par <i>A. Baudrimont</i> .	319
Note sur quelques Produits Pyrogénés; par <i>M. Hess</i> .	331
Observations météorologiques du mois de mars.	336
Recherches sur l'Alcalinité de la Conicine, principe actif de la Ciguë; par MM. <i>Boutron-Charlard et O. Henry</i> .	337

Réplique à la Réponse de M. Guérin-Varry, insérée dans le dernier numéro (février 1836) des Annales de Chimie et de Physique; par M. <i>Payen</i> .	351
Nouveaux Faits sur l'Amidon; par M. <i>Payen</i> .	355
Mémoire sur la Polarisation de la Chaleur; par M. <i>Melloni</i> .	375
Propositions faisant suite au Mémoire sur l'État moléculaire des Corps composés, envoyé à l'Académie le 11 mai 1835; par J. <i>Persoz</i> .	411
Nouvelles Recherches sur le Pouvoir Neutralisant de quelques Corps simples; par M. <i>Avogadro</i> .	419
Sur le Pink-Color fabriqué par les Anglais, et sur une Coloration extraordinaire de l'Acide Stannique par l'Oxide de Chrome; par M. <i>J. Malaguti</i> .	433
Tableau météorologique du mois d'avril.	445

FIN DE LA TABLE.

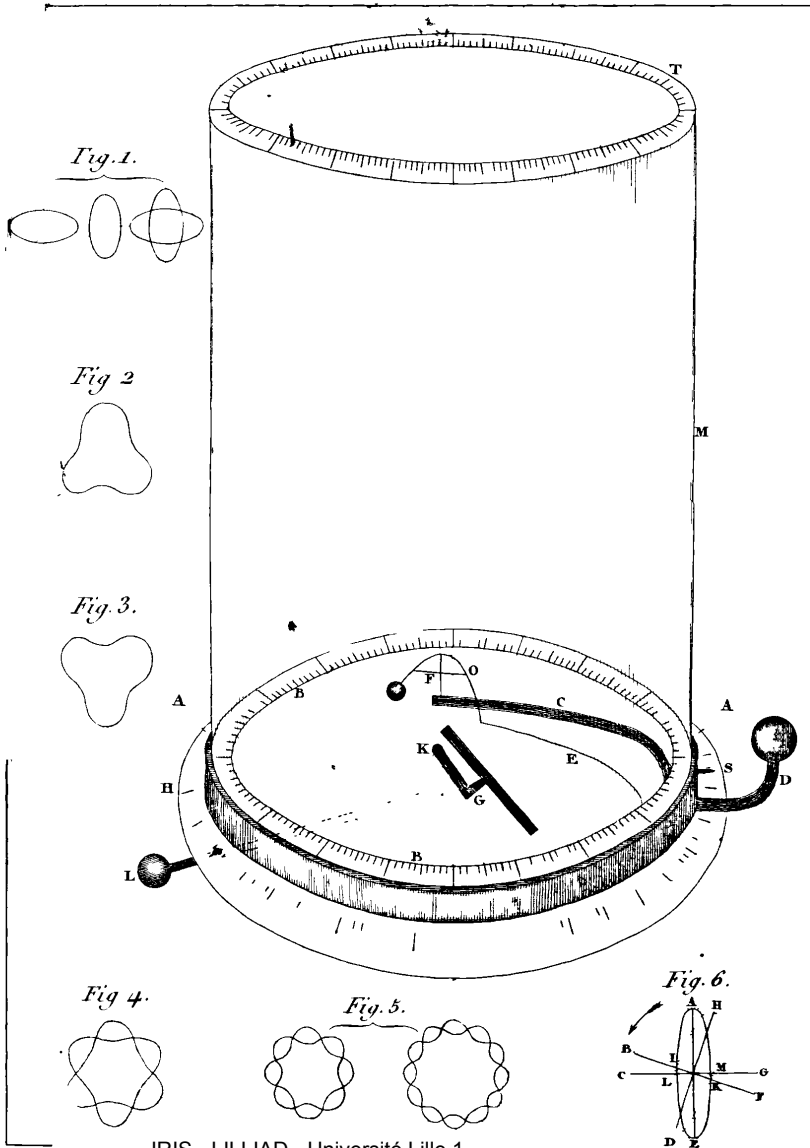


Fig. 1.

Fig 2

Fig. 3.

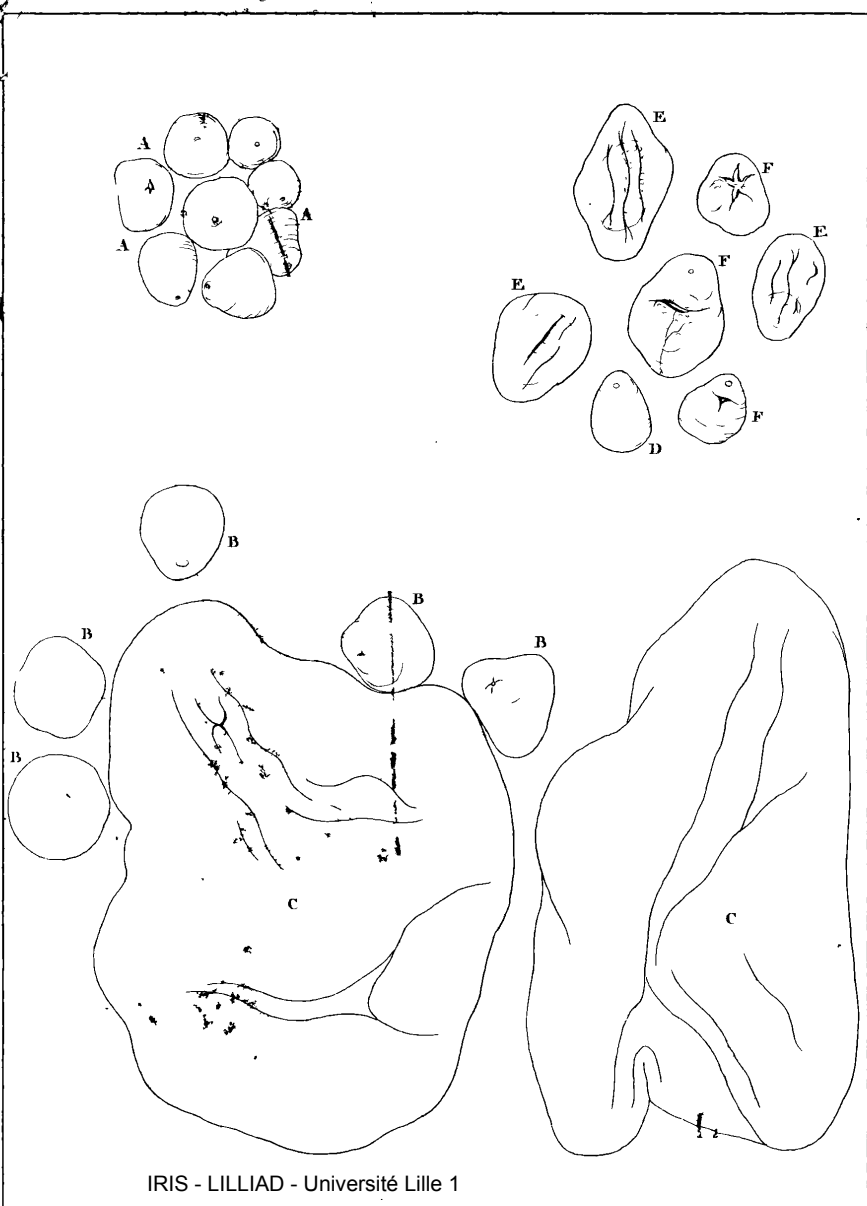
Fig 4.

Fig. 5.

Fig. 6.







IRIS - LILLIAD - Université Lille 1