

**ANNALES**  
**DE**  
**CHIMIE ET DE PHYSIQUE.**  
**TOME LXX.**

---

IMPRIMERIE DE E.-J. BAILLY,

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1      Place Sorbonne, 2.

# ANNALES

DE

## CHIMIE ET DE PHYSIQUE,

PAR MM. GAY-LUSSAC ET ARAGO.

---

TOME SOIXANTE-DIXIÈME.

---

PARIS,.

CHEZ CROCHARD, LIBRAIRE,

RUE ET PLACE DE L'ÉCOLE-DE-MÉDECINE, N° 13.

---

1839.

## PREMIER MÉMOIRE.

I. Je voulais d'abord seulement connaître si l'eau de mer possède ou ne possède pas un maximum de densité. Avant de commencer les recherches sur l'eau de mer et les dissolutions salines, j'ai voulu soumettre mon procédé à une épreuve, celle de la détermination de la température du maximum de densité de l'eau pure. Ce qui, surtout, m'a porté à cette recherche épineuse, c'est de voir que presque tous les physiciens qui ont traité cette question, ont donné des nombres éloignés de près ou de plus d'un degré. Ainsi, les valeurs extrêmes obtenues par Rumford sont  $4^{\circ},38$  et  $3^{\circ},27$ ; celles qu'a trouvées Hope ont varié de  $3^{\circ},33$  à  $4^{\circ},16$ ; enfin, M. Hallström a donné  $4^{\circ},85$  et  $3^{\circ},4$ . Je parle ici des résultats qu'a trouvés directement M. Hallström. Ce savant a ensuite appliqué la méthode des moindres carrés à la discussion des trente-deux nombres connus, dont la moyenne est  $3^{\circ},68$ ; et il est arrivé à une équation du second degré d'où l'on tire  $t = 4^{\circ},1 \pm 0,27$ . En sorte qu'en définitive, le savant suédois ne donne que les limites  $4^{\circ},37$  et  $3^{\circ},83$ , dont la différence est  $0^{\circ},54$ ; différence trop considérable pour dissiper l'incertitude qui règne sur la température du maximum. Ainsi, M. Hallström n'a donné, après la discussion de toutes les expériences, que deux limites éloignées de plus d'un demi-degré. C'est donc à tort que, dans différens ouvrages de physique et de chimie, on a attribué à ce savant le nombre  $4^{\circ},1$ .

On a suivi plusieurs méthodes pour arriver à la température du maximum de densité de l'eau pure. Deluc

employait un thermomètre à eau, dont il comparait la marche à celle d'un thermomètre à mercure. Dalton a adopté la même méthode. M. Biot (Traité de physique, tome 1, page 222) a discuté, avec beaucoup de soin, les résultats de Deluc et y a appliqué le calcul, et particulièrement l'équation  $D_T = AT + BT^2 + CT^3$ ; dans laquelle  $D_T$  représente la température du thermomètre liquide, et  $T$  celle du thermomètre à mercure.  $A$ ,  $B$  et  $C$  sont des constantes qui ont des valeurs particulières pour chaque liquide. M. Biot obtient la valeur de ces trois constantes, au moyen de trois résultats d'expériences qu'il introduit dans l'équation. Ensuite, il détermine la température du maximum, en écrivant dans l'équation que la température du thermomètre liquide ne varie pas à une certaine température du thermomètre à mercure. Pour cela, il différencie l'équation ci-dessus par rapport à  $T$ , en regardant  $D_T$  comme constant; ce qui donne l'équation  $A + 2BT + 3CT^2 = 0$ , laquelle fournit deux valeurs, dont l'une,  $5^{\circ},5$ , convient à la question actuelle, et dont l'autre,  $303^{\circ},7$ , lui est évidemment étrangère; on a ainsi le maximum apparent.

M. Hallström, à qui l'on doit le travail le plus récent sur cette matière, critique le procédé de Deluc; nous ne pensons pas que ces critiques soient fondées. Il est vrai qu'il est rare de trouver des tubes capillaires exactement cylindriques, ou plutôt, on n'en trouve jamais. Mais ce qu'on ne savait pas du temps de Deluc, on le sait aujourd'hui. On divise les tubes capillaires en parties d'égale capacité, par plusieurs procédés exacts, dont le plus ancien est dû à M. Gay-Lussac. Quant à l'erreur provenant de l'adhésion du liquide contre les parois du tube,



## PREMIER MÉMOIRE.

I. Je voulais d'abord seulement connaître si l'eau de mer possède ou ne possède pas un maximum de densité. Avant de commencer les recherches sur l'eau de mer et les dissolutions salines, j'ai voulu soumettre mon procédé à une épreuve, celle de la détermination de la température du maximum de densité de l'eau pure. Ce qui, surtout, m'a porté à cette recherche épineuse, c'est de voir que presque tous les physiciens qui ont traité cette question, ont donné des nombres éloignés de près ou de plus d'un degré. Ainsi, les valeurs extrêmes obtenues par Rumford sont  $4^{\circ},38$  et  $3^{\circ},27$ ; celles qu'a trouvées Hope ont varié de  $3^{\circ},33$  à  $4^{\circ},16$ ; enfin, M. Hallström a donné  $4^{\circ},85$  et  $3^{\circ},4$ . Je parle ici des résultats qu'a trouvés directement M. Hallström. Ce savant a ensuite appliqué la méthode des moindres carrés à la discussion des trente-deux nombres connus, dont la moyenne est  $3^{\circ},68$ ; et il est arrivé à une équation du second degré d'où l'on tire  $t = 4^{\circ},1 \pm 0,27$ . En sorte qu'en définitive, le savant suédois ne donne que les limites  $4^{\circ},37$  et  $3^{\circ},83$ , dont la différence est  $0^{\circ},54$ ; différence trop considérable pour dissiper l'incertitude qui règne sur la température du maximum. Ainsi, M. Hallström n'a donné, après la discussion de toutes les expériences, que deux limites éloignées de plus d'un demi-degré. C'est donc à tort que, dans différens ouvrages de physique et de chimie, on a attribué à ce savant le nombre  $4^{\circ},1$ .

On a suivi plusieurs méthodes pour arriver à la température du maximum de densité de l'eau pure. Deluc

employait un thermomètre à eau, dont il comparait la marche à celle d'un thermomètre à mercure. Dalton a adopté la même méthode. M. Biot (Traité de physique, tome 1, page 222) a discuté, avec beaucoup de soin, les résultats de Deluc et y a appliqué le calcul, et particulièrement l'équation  $D_T = AT + BT^2 + CT^3$ ; dans laquelle  $D_T$  représente la température du thermomètre liquide, et  $T$  celle du thermomètre à mercure.  $A$ ,  $B$  et  $C$  sont des constantes qui ont des valeurs particulières pour chaque liquide. M. Biot obtient la valeur de ces trois constantes, au moyen de trois résultats d'expériences qu'il introduit dans l'équation. Ensuite, il détermine la température du maximum, en écrivant dans l'équation que la température du thermomètre liquide ne varie pas à une certaine température du thermomètre à mercure. Pour cela, il différencie l'équation ci-dessus par rapport à  $T$ , en regardant  $D_T$  comme constant; ce qui donne l'équation  $A + 2BT + 3CT^2 = 0$ , laquelle fournit deux valeurs, dont l'une,  $5^{\circ},5$ , convient à la question actuelle, et dont l'autre,  $303^{\circ},7$ , lui est évidemment étrangère; on a ainsi le maximum apparent.

M. Hallström, à qui l'on doit le travail le plus récent sur cette matière, critique le procédé de Deluc; nous ne pensons pas que ces critiques soient fondées. Il est vrai qu'il est rare de trouver des tubes capillaires exactement cylindriques, ou plutôt, on n'en trouve jamais. Mais ce qu'on ne savait pas du temps de Deluc, on le sait aujourd'hui. On divise les tubes capillaires en parties d'égale capacité, par plusieurs procédés exacts, dont le plus ancien est dû à M. Gay-Lussac. Quant à l'erreur provenant de l'adhésion du liquide contre les parois du tube,



on peut la rendre presque nulle en terminant la colonne par un index de mercure.

Blagden et Gilpins remplissaient le même vase d'eau à différentes températures, ils mesuraient les variations de volume par les variations de pesanteur spécifique. Cette méthode me paraît d'une exécution difficile. Je l'ai abandonnée après l'avoir soumise à de nombreux essais. Un des inconvéniens qu'elle présente est le défaut de sensibilité vers le maximum. Dans la pratique de ce procédé, on doit nécessairement ramener tous les poids à une même température, par exemple à 0, par la formule  $\frac{P}{1+KT}$ ; P étant le poids du liquide, K le coefficient de la dilatation cubique de la matière du vase, T la température de l'expérience. De cette manière, on a toujours le même volume de liquide.

Pour connaître la température du maximum par ce procédé, on pourrait élever sur une ligne d'abscisses représentant les températures, des ordonnées perpendiculaires proportionnelles aux poids, et faire passer une courbe par les extrémités de ces perpendiculaires. L'ordonnée maximum de cette courbe correspondrait à la température cherchée.

Il est encore un moyen de trouver la température maximum : ce moyen est indépendant de la dilatation du vase. Le procédé est fondé sur ce que dans une masse liquide, dont les diverses couches sont à des températures inégales, les molécules qui se trouvent au maximum de densité tombent au fond du vase. Trallès, en Suisse, Hope, en Angleterre, ont indiqué et mis en pratique ce

procédé dès 1804; puis Rumford et Ekstrand l'ont employé dans leurs expériences.

M. Hallström a aussi soumis cette méthode à plusieurs essais. La discordance des résultats auxquels il est parvenu, la lui a fait rejeter, comme peu susceptible de rigueur. Nous verrons plus loin une méthode dont la base est aussi la précipitation des molécules plus pesantes, et qui est très propre, si nous ne nous trompons, à faire connaître la température du maximum avec une grande précision. Cette méthode conduit à une valeur presque identique avec celle qu'on déduit d'un procédé tout-à-fait différent dans son principe.

Une quatrième méthode, la plus simple en apparence, consiste à peser un corps dans l'eau prise à différentes températures. Schmidt et Charles se servaient d'aréomètres; Lefebvre-Gineau pesait un cylindre creux de laiton, et Bischoff une boule creuse de verre. M. Hallström a pris alternativement une boule de verre massive ou creuse. La nécessité d'agiter le liquide pour établir l'uniformité de température, rend ce procédé d'une exécution difficile, parce que l'agitation fait monter ou baisser le corps immergé, et conséquemment, le plateau auquel il est suspendu par un fil. Tous les résultats fournis par ce procédé sont encore affectés d'une cause d'erreur, je veux parler du défaut d'identité entre la substance employée et celle qui avait servi à la détermination du coefficient de la dilatation. Le laiton sorti de deux fabriques présente souvent une différence de composition assez grande. Il en est de même du verre; le coefficient tiré des expériences de Roy, de Lavoisier et

de Laplace, ne convient pas toujours pour les expériences dans lesquelles on l'a adopté.

Ce reproche ne peut s'adresser au travail de M. Hallström; ce savant a cherché directement la dilatation du verre qu'il a employé. Nous avouerons que l'accroissement qu'il a trouvé dans la dilatation de ce corps, depuis 10 degrés jusqu'à 100 degrés, est bien fort. Cet accroissement est de 0,0003 à 0,000125, ou environ de 1 à 4 (Ann. de Phys. et de Chimie, t. XXVIII, p. 83), ce qui est contraire à toutes les expériences connues. Lavoisier et Roy ont trouvé un coefficient constant de 0 à 100 degrés. D'après MM. Dulong et Petit, le coefficient entre 0° et 200° ne surpasse que de  $\frac{1}{181}$  le coefficient entre 0° et 100°. Enfin, si j'ose me citer, je n'ai obtenu qu'une augmentation de  $\frac{11}{88}$  dans le coefficient de 0 à 100 degrés, sur le coefficient de 0 à 28°. J'avais besoin de ce dernier coefficient pour la détermination de la température du maximum, d'après des expériences qui ne s'étendaient pas au delà de 17 degrés. M. Hallström ne parle pas du déplacement du zéro, déplacement qui, d'après nos expériences (Ann. de Ch. et de Phys., t. LXIV), peut occasionner une erreur de près d'un demi-degré.

On aurait pu croire que la réfraction fournirait un moyen très délicat pour la recherche du maximum; mais on sait, depuis les expériences de M. Arago, que l'eau réfracte de plus en plus la lumière, même en diminuant de densité, par le refroidissement au-dessous du maximum. Ce fait, qui n'est pas moins curieux que le fait du maximum, exclut la réfraction pour la recherche qui nous occupe.

On déterminera encore la température du maximum,

en s'appuyant sur la relation, découverte par M. Savart, entre la température et le diamètre des nappes; mais le procédé exigerait une grande habitude dans les expériences sur l'écoulement des liquides.

Ce résumé rapide des principales recherches sur le maximum de densité de l'eau, montre que la détermination de la température relative à ce point laisse beaucoup à désirer.

Je n'ai pas cité M. Muncke (Ann. de Ch. et de Phys., t. LXIV), parce que le travail de ce savant n'avait pas paru en 1832 et en 1833, lorsque je présentai quelques uns de mes résultats à l'Académie des sciences. Il n'avait même pas paru dans les journaux français, lorsque j'eus l'honneur de lire, en 1837, mon mémoire devant l'Académie; d'ailleurs, je n'ai pas changé d'un centième la température du maximum que j'ai trouvée en 1832, et que j'ai présentée à l'Académie à cette époque.

M. Muncke trouve d'abord  $3^{\circ},5$ , par un appareil, et  $3^{\circ},78$ , par un autre appareil. Comme plusieurs personnes m'ont opposé les expériences de M. Muncke, on me permettra d'essayer de montrer que mon travail présente quelques garanties, que ne présente pas le travail de ce savant. D'abord, la différence entre les deux nombres obtenus par ce physicien est de  $3^{\circ},78 - 3^{\circ},50 = 0^{\circ},28$ ; tandis que deux procédés complètement distincts dans leur principe, m'ont fourni deux moyennes qui ne diffèrent que de 1 à 2 centièmes de degré. M. Muncke détermine le maximum par une équation de la forme  $\Delta V = at + bt^2 + ct^3 + dt^4$  dans laquelle  $\Delta V$  représente la dilatation de l'eau et fait concourir (p. 16, mémoire cité) à la détermination des valeurs numériques des constantes  $a, b,$

*c*, *d*, des expériences qui vont jusqu'à 100 degrés. Or, comme la marche de la dilatation est, aux environs de quatre degrés, très différente de ce qu'elle est vers la partie supérieure de l'échelle, les valeurs de ces constantes devraient être calculées par des observations faites à des températures beaucoup moins élevées. M. Muncke a cherché la dilatation cubique du verre et l'a trouvée égale à 0,00002694, nombre qui ne diffère, il est vrai, qu'au quatrième chiffre de la dilatation qu'ont obtenue Laplace et Lavoisier en 1786. Mais elle diffère dans le second chiffre des résultats de MM. Dulong et Petit et des miens. On croira sans peine que l'on met aujourd'hui plus d'exactitude dans ce genre d'expériences, qu'en 1786.

M. Muncke ne parle ni de l'ascension du zéro après la construction du thermomètre ni de l'oscillation de ce point pendant le courant des expériences : deux circonstances qu'il ne faut point perdre de vue, toutes les fois qu'il s'agit de prendre une température fixe, et surtout quand cette température est très peu éloignée de zéro. Nous pourrions encore ajouter qu'il est bien difficile d'introduire dans un tube, avec l'eau, une proportion de mercure telle, que la contraction en balance la contraction du vase de verre qui renferme le tout.

M. Muncke cite M. Stampfer qui a obtenu récemment 3°,75. Malgré mes recherches, il ne m'a pas été possible de me procurer le journal (Jahrbücher des K. K. Polytech. Instituts, t. xvi) où ce travail a paru. Je ne peux donc pas discuter ce nouveau mémoire.

Cet exposé nous justifie d'avoir entrepris un travail dans lequel, profitant des essais précédens et des recherches récentes, soit sur le thermomètre, soit sur la dila-

tation des corps , nous pouvons apporter plus de précision et de rigueur qu'on ne l'a fait jusqu'à présent.

II. Nous avons employé deux procédés, que nous avons tellement modifiés, qu'il nous semble permis de les considérer comme nouveaux. Le premier consiste à construire un thermomètre à eau (c'est-à-dire un tube semblable à un thermomètre) et trois ou quatre thermomètres à mercure. Le tube de chacun des instrumens était divisé en parties d'égale capacité par les procédés connus. Afin de détruire la faible erreur provenant de la forme toujours conique des tubes, nous disposions ceux-ci de manière que la variation dans la grandeur du diamètre, allât alternativement dans un sens et dans l'autre du réservoir à l'extrémité, c'est-à-dire, que si pour l'un des thermomètres la partie la plus étroite était du côté du réservoir, c'était le contraire pour un autre.

Pour avoir la capacité d'une division, on remplissait tout le tube 5, 10 et même 15 fois, selon le diamètre. A chaque fois, on notait la longueur de la colonne en divisions du tube. On réunissait et l'on pesait le mercure ainsi obtenu, puis on divisait le poids total par le nombre total des divisions correspondantes, ce qui donnait le poids moyen du mercure contenu dans une seule division. Si l'on se bornait à peser le mercure contenu dans le tube une seule fois, l'erreur probable, qui est d'un demi-milligramme, serait une fraction trop considérable de tout le poids. A chaque fois qu'on remplissait le tube, on le laissait revenir à la température des corps environnans; on répétait cette série d'opérations deux fois au moins.

Dans les premières expériences, on plaçait les thermomètres à mercure et le thermomètre à eau dans un

liquide dont on abaissait graduellement la température; lorsqu'on avait dépassé le maximum apparent de l'eau, d'un certain nombre de degrés, on abandonnait le liquide à l'action calorifique des corps environnans, il s'échauffait et arrivait au point de départ. En dirigeant l'expérience de manière que l'échauffement eût la même rapidité, il était possible d'éviter l'erreur occasionnée par le défaut de coïncidence entre la marche du thermomètre à eau et celle du thermomètre à mercure, le premier étant toujours en retard sur le second. Ce défaut de coïncidence est tellement manifeste, qu'il ne peut échapper à l'observation la moins attentive; on le rendait presque nul en prenant la moyenne des résultats fournis par le refroidissement et par l'échauffement : nous avons néanmoins opéré de préférence dans l'état statique.

Après plusieurs essais qu'il serait inutile de rapporter, nous avons adopté l'appareil suivant.

Cet appareil se compose d'un vase cylindrique en cuivre, semblable à une grande éprouvette à pied, dans lequel sont suspendus trois thermomètres à mercure et deux thermomètres à eau; les trois premiers alternent avec les derniers. Les réservoirs des thermomètres à mercure sont placés de manière qu'ils occupent la hauteur des réservoirs des thermomètres à eau. L'éprouvette est fermée avec un bouchon, de sorte que l'air extérieur ne peut pénétrer dans l'intérieur. Elle est fixée dans un vase en terre, rempli d'eau plus ou moins froide, ou d'un mélange de glace et de sel. On tâche d'amener chaque instrument dans l'état stationnaire; on reconnaît que le point est atteint, lorsqu'on ne trouve aucune différence en notant la température de deux minutes en deux mi-

notes. La durée d'une expérience est de 8 à 10 heures, pendant laquelle on prend 8 à 10 nombres définitifs entre  $+ 20$  et  $- 10$  degrés. L'expérience ne fournit que le maximum apparent; on en déduit le maximum absolu, en cherchant, par le calcul ou par le tracé graphique, la température à laquelle la dilatation apparente du liquide est égale à celle du verre. Cette température est évidemment celle à laquelle le liquide n'éprouve ni contraction, ni dilatation, et où le mouvement de la colonne liquide n'est produit que par la diminution du volume du verre. On rapporte dans le mémoire les résultats obtenus par le tracé graphique.

Comme la composition du verre n'est pas constante, nous avons dû chercher la dilatation des tubes employés dans nos expériences; nous l'avons déterminée en cherchant la dilatation apparente du mercure entre 0 et 28, et entre 0 et 100 degrés; cette opération est facile aujourd'hui. Puis en retranchant la dilatation apparente de la dilatation absolue, nous avons obtenu pour la dilatation cubique du verre 0,0000255 entre 0 et 28, et 0,0000258 entre 0 et 100; ce dernier nombre est le même que celui qu'ont trouvé MM. Dulong et Petit.

Avant et après chaque expérience, on prenait le zéro des thermomètres, parce que ce point est variable longtemps après la construction des instrumens. Il est porté au-dessus ou au-dessous de sa position primitive, selon que le thermomètre a été plus ou moins long-temps à une température basse ou élevée, comme nous l'avons reconnu (mémoire cité).

III. Nous rapporterons d'abord les expériences faites par le premier procédé.



On trace une courbe avec les résultats de chaque thermomètre à eau. Pour cela, on prend une base qu'on divise en parties égales, dont chacune représente un degré du thermomètre à mercure. On élève sur cette base des ordonnées proportionnelles aux nombres de divisions des thermomètres à eau. Chaque ordonnée part du point de la ligne correspondant à la température du thermomètre à mercure.

On fait ensuite passer une ligne par les extrémités des ordonnées. Cette ligne a une forme peu différente d'une parabole ordinaire, jusqu'à une certaine distance du maximum.

On détermine le maximum en cherchant la dilatation qu'éprouverait un volume de verre égal au volume de liquide renfermé dans le thermomètre à eau, pour un nombre connu de degrés ; par exemple, pour 15 degrés. Si  $P$  représente le poids total du liquide,  $p$  celui d'une division,  $d$  le coefficient de la dilatation cubique du verre ;  $\frac{15 d.P}{p}$  sera la dilatation d'une masse de verre égale au volume du liquide et exprimée en divisions du tube.

On détermine  $p$  comme nous l'avons dit page 9.

Soit  $p'$  le poids du mercure d'une division, à la température  $t$  ; soient  $d$  la densité du mercure,  $m$  le coefficient de la dilatation cubique de ce métal,  $\Delta$  la dilatation de l'eau pour  $t - 4^\circ$ , on aura  $p = \frac{p' (1 + m t)}{d (1 + \Delta)}$ . On ne

connait pas  $\Delta$  quand on fait les expériences pour la première fois. On pourrait suivre la méthode des approximations successives, mais ce serait fort long ; j'ai préféré multiplier  $p$  par le rapport des poids d'un même vo-

lume d'eau et de mercure à la température de l'expérience. Ainsi, la méthode est indépendante de tout autre travail sur le même sujet.

Maintenant on prend sur une perpendiculaire à la ligne des températures une quantité égale à  $\frac{15d.P}{p}$  ; on joint à l'extrémité supérieure de la première ligne la quinzième division de la seconde : on a ainsi la ligne de la contraction ou de la dilatation du verre, qui est uniforme dans les limites des expériences nécessaires pour la détermination du maximum.

Pour connaître le maximum, on mène à la courbe des dilatations apparentes, une tangente parallèle à la ligne de la dilatation du verre, le point de tangence correspond à la température du maximum, c'est-à-dire, au point où la dilatation par le froid observée est égale à l'effet dû à la contraction du verre.

Ce point paraît, au premier abord, n'être connu qu'avec une faible précision ; cependant la détermination s'en fait avec une grande exactitude, puisque l'on sait que dans une parabole, les parallèles à la tangente sont divisées en deux parties égales par le diamètre qui aboutit au point de tangence. Or, on peut regarder la courbe des dilatations, dans une certaine étendue au delà et en deçà du point maximum, comme une parabole ; il suffira donc de prendre le milieu de plusieurs cordes parallèles à la direction connue de la tangente, et peu éloignées de cette ligne : le point ainsi obtenu fera connaître avec une grande rigueur le lieu du maximum.

Nous ajouterons quelques développemens sur ce procédé, pour faire connaître comment on doit mener la

tangente et pour justifier le relevé de la courbe. Supposons que l'on parte de zéro. Les ordonnées de la courbe, qui représentent la marche de la dilatation du liquide, diminuent, parce que le liquide se contracte et que l'enveloppe se dilate. Au minimum absolu de volume, la contraction du liquide s'arrête pour un moment ; la dilatation du verre continue : par conséquent le niveau du liquide doit baisser encore, comme si le liquide éprouvait une contraction égale à la dilatation du verre. Donc, pendant un temps très court, les ordonnées doivent suivre la même marche que celle d'une ligne droite qui descendrait vers l'axe des abscisses, sous une inclinaison égale à celle de la ligne droite par laquelle on devrait représenter la dilatation du verre. Si à partir de ce point la dilatation du liquide était toujours nulle, l'extrémité de l'ordonnée n'abandonnerait pas cette ligne droite : d'où il suit que les quantités dont les ordonnées de la courbe surpassent les ordonnées de cette ligne droite, représentent la dilatation propre du liquide. On ferait le même raisonnement pour les ordonnées qui précèdent. Il n'y a qu'un élément de la courbe sur la ligne droite. Ainsi, au point minimum, la tangente à la courbe fait avec l'axe des abscisses un angle supplémentaire de l'angle que ferait avec le même axe la ligne droite qui représenterait la dilatation du verre ; et les différences des ordonnées de la courbe et de la tangente au minimum sont bien les dilatations absolues du liquide.

Les expériences ont été faites avec quatre tubes différents ; en voici les résultats.

*Premier thermomètre à eau b.*

Ce tube *b* pesait, vide, 21<sup>g</sup>,175; plein d'eau 22<sup>g</sup>,798, de sorte qu'il renfermait 1<sup>g</sup>,623 d'eau pure et bouillie. Le tube était fermé et ne présentait dans la partie supérieure qu'un petit réservoir. Le rapport entre une division du tube et la quantité totale du liquide était 0,0001082, ce qui fournit dans un intervalle de 15 degrés, 35,357 divisions, pour la dilatation d'un volume de verre égal au volume du liquide.

*Moyenne de sept expériences faites avec le tube b.*

Températures.	Divisions du tube à eau.	Dilatations.	Volumes.
13°,01	78,82	0,0008488	1,0008488
14°,01	68,65	0,0007050	1,0007050
12°,99	55,53	0,0005765	1,0005765
11°,99	43,79	0,0004754	1,0004754
10°,99	32,85	0,0003549	1,0003549
9°,99	24,65	0,0002665	1,0002665
8°,99	17,09	0,0001848	1,0001848
7°,99	10,97	0,0001186	1,0001186
6°,99	6,79	0,0000724	1,0000724
5°,99	2,80	0,0000505	1,0000505
4°,99	0,75	0,0000081	1,0000081
3°,99	0,00	0,0000000	1,0000000
2°,99	0,75	0,0000081	1,0000081
1°,99	2,91	0,0000315	1,0000315
0°,99	6,62	0,0000716	1,0000716
- 0°,01	12,28	0,0001328	1,0001328
- 1°,01	19,42	0,0002099	1,0002099
- 2°,01	27,79	0,0003004	1,0003004
- 3°,01	38,56	0,0004168	1,0004168
- 4°,01	51,20	0,0005555	1,0005555
- 5°,01	65,61	0,0006887	1,0006887

Les dilatations sont données par le relevé de chaque courbe. On prend pour cela, avec un compas à pointe

# ANNALES

DE

## CHIMIE ET DE PHYSIQUE.



*Recherches sur le Maximum de Densité de l'Eau  
pure et des Dissolutions aqueuses ;*

PAR M. C. DESPRETZ.

Lu à l'Académie, le 23 janvier 1857.

Ce travail est divisé en deux parties : dans la première, on cherche la température correspondante au maximum de la densité de l'eau pure, la dilatation de ce liquide, depuis ce maximum jusqu'à 100 degrés au dessus et 13 degrés au dessous ; dans la seconde, on fait connaître les résultats des recherches sur le maximum de densité de l'eau de mer, et la marche générale du phénomène dans les dissolutions, à divers degrés de concentration, formées par l'eau et les sels, les acides ou l'alcool.

fine, la distance parallèle aux ordonnées entre la courbe et la tangente.

Les maximum déterminés par la méthode exposée plus haut, sont :

1 <sup>re</sup> expérience.	4°,04	
2°	3,95	
3°	4,02	
4°	4,01	Moyenne 3°,99.
5°	4,00	
6°	3,98	
7°	3,97	

*Deuxième thermomètre à eau b'.*

Tout-à-fait semblable au précédent : poids vide, 16<sup>g</sup>,841; plein d'eau, 18<sup>g</sup>,397; eau contenue, 1<sup>g</sup>,556; rapport entre la capacité d'une division et le volume total de liquide, 0,0001622; dilatation d'un volume de verre égal à celui du liquide, pour quinze degrés, exprimé en divisions du tube, 23,58 divisions.

*Moyenne des sept expériences faites avec le tube b'.*

Températures.	Divisions du tube.	Dilatations absolues.	Volumes.
16°,05	62,69	0,0010162	1,0010162
15,05	53,46	0,0008666	1,0008666
14,05	44,35	0,0007223	1,0007223
13,04	36,45	0,0005910	1,0005910
12,04	29,01	0,0004705	1,0004705
11,04	22,42	0,0003638	1,0003638
10,04	16,69	0,0002709	1,0002709
9,05	11,65	0,0001886	1,0001886
8,02	7,54	0,0001227	1,0001227
7,02	4,33	0,0000691	1,0000691
6,02	1,83	0,0000310	1,0000310
5,02	0,47	0,0000083	1,0000083
4,02	0,00	0,0000000	1,0000000
3,02	0,56	0,0000084	1,0000084

Températures.	Divisions du tube à eau.	Dilatations.	Volumes.
2°,02	2,05	0,0000321	1,0800321
1 ,02	4,59	0,0000739	1,0000739
0 ,05	8,28	0,0001337	1,0001337
— 1 ,04	13,49	0,0002183	1,0002183
— 2 ,04	19,36	0,0003133	1,0003133
— 3 ,04	26,41	0,0004278	1,0004278
— 4 ,04	35,14	0,0005693	1,0005693

Maximum moyen des sept expériences avec le tube b',  
4°,02.

Les différences entre les résultats particuliers n'étaient pas plus grandes que pour le tube b.

### *Troisième thermomètre à eau a.*

Thermomètre vide, 36°,491; plein d'eau, 39°,334; eau contenue, 2°,843; rapport entre la quantité totale d'eau et la quantité d'une division, 0,00002229; dilatation d'un volume de verre égal au volume de liquide, pour 15° = 17,15 divisions.

### *Moyenne de deux expériences.*

Températures.	Divisions du tube.	Dilatations absolues.	Volumes.
17°,01	53,83	0,0012014	1,0012014
16 ,01	46,33	0,0010511	1,0010511
15 ,01	39,19	0,0008744	1,0008744
14 ,01	32,91	0,0007334	1,0007334
13 ,01	26,85	0,0005990	1,0005990
12 ,01	21,46	0,0004789	1,0004789
11 ,01	16,44	0,0003670	1,0003670
10 ,01	12,17	0,0002713	1,0002713
9 ,01	8,33	0,0001903	1,0001903
8 ,01	5,32	0,0001232	1,0001232
7 ,01	3,21	0,0000717	1,0000717
6 ,01	1,47	0,0000328	1,0000328
5 ,01	0,39	0,0000088	1,0000088
4 ,01	0,00	0,0000000	1,0000000
3 ,01	0,46	0,0000104	1,0000104

Températures.	Divisions du tube.	Dilatations absolues.	Volumes.
2°,01	1,61	0,0000359	1,0000359
1 ,01	3,27	0,0000729	1,0000729
0 ,01	5,83	0,0001300	1,0001300
— 0 ,99	9,42	0,0002102	1,0002102
— 1 ,99	15,85	0,0003083	1,0003083
— 2 ,99	19,17	0,0004273	1,0004273
— 3 ,99	23,42	0,0005672	1,0005672
— 4 ,99	32,69	0,0007293	1,0007293
— 5 ,99	40,85	0,0009100	1,0009100
— 6 ,99	50,26	0,0011212	1,0011212
— 7 ,99	61,01	0,0013611	1,0013611
— 8 ,99	72,51	0,0016173	1,0016173

Maximum { 1<sup>re</sup> expérience. . . . . 3°,98 } Moyenne. . . . . 4°,41  
 { 2<sup>e</sup> expérience. . . . . 4 ,04 }

#### Quatrième thermomètre à eau a'.

Poids : vide, 27<sup>g</sup>,149; plein, 30<sup>g</sup>,329; eau contenue, 3<sup>g</sup>,180; rapport entre la quantité totale d'eau contenue et celle d'une division, 0,00001716; dilatation d'un volume de verre égal au volume d'eau, pour 15°, 22,29 divisions.

#### Moyenne de deux expériences.

Températures.	Divisions du tube.	Dilatations absolues.	Volumes.
16°,96	70,42	0,0012084	1,0012084
15 ,96	60,32	0,0010383	1,0010383
14 ,96	51,35	0,0008816	1,0008816
13 ,96	42,94	0,0007379	1,0007379
12 ,96	35,10	0,0006023	1,0006023
11 ,96	27,92	0,0004791	1,0004791
10 ,96	21,33	0,0003660	1,0003660
9 ,96	15,89	0,0002726	1,0002726
8 ,96	11,33	0,0001944	1,0001944
7 ,96	7,42	0,0001273	1,0001273
6 ,96	4,36	0,0000743	1,0000743
5 ,96	1,98	0,0000340	1,0000340
4 ,96	0,54	0,0000093	1,0000093
3 ,96	0,00	0,0000000	1,0000000
2 ,96	0,51	0,0000088	1,0000088
1 ,96	2,02	0,0000343	1,0000343



Températures.	Divisions. du tube.	Dilatations absolues.	Volumes.
0°,96	4,59	0,0000788	1,0000788
0 ,04	8,16	0,0001402	1,0001402
1 ,04	12,96	0,0002216	1,0002216
2 ,04	18,64	0,0003199	1,0003199
3 ,04	25,60	0,0004393	1,0004393
4 ,04	33,96	0,0005828	1,0005828
5 ,04	43,68	0,0007496	1,0007496
6 ,04	54,64	0,0009376	1,0009376
7 ,04	67,46	0,0011583	1,0011583
8 ,04	81,06	0,0013910	1,0013910
9 ,04	96,67	0,0016389	1,0016389
Maximum	{ 1 <sup>re</sup> expérience. . . . . 3°,96 } 2 <sup>e</sup> expérience. . . . . 3 ,96		Moyenne. . . 3°,96.

Je pourrais donner les détails de trois autres séries d'expériences, dont les résultats s'accordent avec ceux que je viens de rapporter. Mais comme les thermomètres à eau, employés dans ces expériences, étaient moins sensibles que les précédents, j'ai cru devoir me borner aux expériences citées.

**Moyenne générale  
des maximum.**

Sept expériences avec le tube <i>b</i> . . . . .	3°,99
Sept expériences avec le tube <i>b'</i> . . . . .	4 ,02
Deux expériences avec le tube <i>a</i> , . . . .	4 ,04
Deux expériences avec le tube <i>a'</i> . . . . .	3 ,96

La moyenne de ces dix-huit expériences est 4°,007.

*Moyenne générale de la dilatation, d'après les dix-huit expériences.*

Températures.	Dilatations absolues.	Volumes.	Densités.
17°	0,0012067	1,0012067	0,998893
16	0,0010215	1,0010215	0,998988
15	0,0008751	1,0008751	0,999123
14	0,0007146	1,0007146	0,999338
13	0,0005362	1,0005362	0,999455
12	0,0004724	1,0004724	0,999636
11	0,0003398	1,0003398	0,999730

Températures.	Dilatations absolues.	Volumes.	Densités.
10°	0,0002684	1,0002684	0,999831
9	0,0001879	1,0001879	0,999901
8	0,0001216	1,0001216	0,999908
7	0,0000708	1,0000708	0,999919
6	0,0000309	1,0000309	0,999977
5	0,0000082	1,0000082	0,999999
4	0,0000000	1,0000000	1,000000
3	0,0000083	1,0000083	0,999999
2	0,0000331	1,0000331	0,999963
1	0,0000730	1,0000730	0,999924
0	0,0001269	1,0001269	0,999862
- 1	0,0002138	1,0002138	0,999786
- 2	0,0003077	1,0003077	0,999692
- 3	0,0004222	1,0004222	0,999581
- 4	0,0005619	1,0005619	0,999441
- 5	0,0006987	1,0006987	0,999281
- 6	0,0009184	1,0009184	0,999098
- 7	0,0011354	1,0011354	0,998888
- 8	0,0013734	1,0013734	0,998644
- 9	0,0016311	1,0016311	0,998303

Le tableau montre que l'eau se dilate un peu plus par le froid, au dessous du maximum, que par la chaleur. Les diverses dissolutions aqueuses sont aussi dans ce cas.

On a très peu étudié la dilatation de l'eau au dessous du maximum. Les expériences de Blagden et de Gylpins ne vont que jusqu'à zéro, dans une étendue de quelques degrés au dessus et au dessous du maximum. On ne peut évidemment rien décider avec des expériences qui offrent aussi peu d'étendue.

Dans des expériences sur lesquelles je reviendrai dans une autre circonstance, j'ai suivi la dilatation de l'eau jusqu'à 20 degrés au dessous de zéro. Les réservoirs avaient plusieurs lignes de diamètre. Le mélange dans lequel plongeaient les thermomètres à eau et à mercure était sans cesse agité, pour qu'il s'établît une température uniforme. Ainsi, l'eau des réservoirs n'était pas

dans un repos parfait; néanmoins, l'eau résistait à la congélation. Nous devons avouer que nous n'obtenions pas à volonté un abaissement aussi considérable.

Blagden et M. Gay-Lussac avaient déjà vu l'eau descendre, le premier, à  $-6$  degrés, et le second, à  $-12$  degrés; mais aucun physicien n'avait suivi la dilatation aussi loin que nous l'avons fait; nous ne connaissons pas même d'expériences où l'on ait mesuré cette dilatation au dessous de zéro.

### *Deuxième procédé.*

IV. Dans ce procédé, on a cherché la température du maximum par l'échauffement et par le refroidissement d'une masse d'eau, pesant 6 kilogr., renfermée dans un vase en faïence. Un vase plus grand aurait exigé un temps trop long, puisque le vase actuel ne se refroidissait que de quelques degrés en cinq heures, la température de l'air étant au dessous de zéro. Un vase plus petit, une éprouvette, par exemple, aurait eu un refroidissement trop rapide. Conséquemment, la température indiquée par les thermomètres aurait présenté une différence trop considérable, avec la température réelle du liquide.

Quatre thermomètres étaient placés horizontalement dans un plan vertical. Deux thermomètres étaient d'un côté et deux de l'autre côté. Ces instrumens alternaient, en sorte que d'un côté se trouvaient les thermomètres les plus rapprochés du fond, que nous appelons numéro 1, et le numéro 3; de l'autre côté, étaient le numéro 2 et le numéro 4. La distance entre le premier thermomètre et le fond était de 54 millimètres, ainsi que celle qui séparait deux thermomètres consécutifs. La hauteur du vase était de 270 millimètres, et le

diamètre de 160 millimètres. La distance  $5\frac{1}{4}$  millimètres est relative au réservoir du thermomètre numéro 1 ; le milieu de chaque réservoir était dans l'axe du vase.

Le vase était suspendu par trois cordons d'égale longueur : il se trouvait parfaitement vertical et en repos. Lorsqu'on l'avait rempli d'eau, on le fermait avec un couvercle de faïence.

Quand l'appareil était ainsi disposé, on attendait quelque temps, puis on notait la température indiquée par chaque thermomètre, de minute en minute. A chaque inscription, on donnait deux coups à *peine sensibles* de baguette sur le fond du vase, afin de faciliter le mouvement des molécules inégalement pesantes. La force de ces coups ne détruisait pas l'immobilité du vase, mais elle suffisait pour produire une légère agitation dans la masse du liquide, et amener ainsi les molécules dans les positions voulues par la pesanteur.

### *Première expérience par échauffement.*

Cette expérience a commencé à 9 h. 11 m., et a fini à 10 h. 26 m. La durée a été de 1 h. 15 m. L'air marquait  $18^{\circ},48$  au commencement, et  $19^{\circ},24$  à la fin.

### *Etat des thermomètres.*

Inférieur N <sup>o</sup> 1.	N <sup>o</sup> 2.	N <sup>o</sup> 3.	N <sup>o</sup> 4.	Temps.
20,15	10,91	10,95	10,61	1'
2,56	2,01	1,99	1,66	2'
2,85	2,55	2,01	1,82	6'
3,27	2,75	2,57	2,07	11'
3,52	3,15	2,67	2,57	16'
3,60	3,40	3,05	2,71	22'
3,65	3,45	3,19	2,80	24'
3,68	3,50	3,26	2,91	26'
3,71	3,50	3,31	3,02	28'
3,74	3,56	3,47	3,14	30'
3,79	3,57	3,55	3,22	32'
3,80	3,62	3,62	3,31	34'

Inférieur N <sup>o</sup> 1.	N <sup>o</sup> 2.	N <sup>o</sup> 3.	N <sup>o</sup> 4.	Temps.
3°,30	3°,63	3°,98	3°,60	36'
3°,30	3°,72	4°,10	3°,70	37'
3°,32	3°,97	4°,42	3°,51	38'
3°,35	4°,22	4°,48	3°,37	39'
3°,35	4°,22	4°,54	3°,37	40'
3°,39	4°,22	4°,25	4°,41	41'
4°,10	4°,57	3°,89	4°,91	42'
4°,19	4°,60	4°,54	5°,05	43'
4°,50	4°,27	4°,75	5°,14	44'
4°,41	4°,42	4°,32	5°,26	45'
4°,51	4°,77	5°,10	4°,51	48'
4°,60	4°,95	5°,27	5°,66	50'
4°,74	5°,02	5°,55	6°,80	52'
4°,86	5°,14	5°,48	7°,37	54'
5°,04	5°,59	5°,75	6°,18	58'
5°,78	5°,96	6°,54	6°,80	68'
6°,04	6°,41	6°,81	7°,28	76'

On n'a rapporté ici que les principaux nombres, ceux qui ont servi à décrire les courbes.

On voit qu'au commencement de l'expérience, c'est-à-dire, lorsque l'eau du vase est au dessous du maximum, le thermomètre inférieur marque la température la plus élevée, et que c'est le contraire lorsque l'eau est arrivée au dessus du maximum (a).

Pour avoir la température du maximum, on construit graphiquement les courbes des températures indiquées par chaque thermomètre; pour cela, on divise une ligne horizontale en autant de parties qu'il y a de minutes dans la durée de l'expérience.

On élève, de distance en distance, des lignes proportionnelles aux températures, et l'on fait passer une courbe par les extrémités relatives au même thermomètre; ce qui donne quatre courbes :

- I est la courbe relative au thermomètre inférieur N<sup>o</sup> 1;  
 II est celle du . . . . . N<sup>o</sup> 2;  
 III celle du . . . . . N<sup>o</sup> 3;  
 IV celle du thermomètre supérieur N<sup>o</sup> 4.

Le renversement dans les températures au moment du maximum (*a*), aurait pu faire penser que ces courbes se couperaient en un seul point, qui aurait marqué la température cherchée, mais comme il y a un grand nombre de points d'intersection, on a dû employer une méthode particulière.

1° On a pris la moyenne de toutes les températures où les courbes changent brusquement de direction ;

2° La moyenne des températures des points d'intersection de ces courbes ;

3° La moyenne des points d'intersection de la courbe tracée d'après les températures moyennes avec les quatre courbes.

(L'omission de ce 3° ne changeait pas d'un centième la moyenne définitive.)

4° Enfin, la moyenne générale de ces moyennes.

Il pourrait paraître plus naturel de prendre simplement la moyenne de toutes les températures marquées par les changemens de direction et par les intersections ; c'est ce que nous avons fait après avoir formé les tableaux. Le résultat définitif est encore le même à un ou deux centièmes près.

On voit que cette manière d'opérer diffère totalement de celle qu'ont suivie Trallès, Hope, Rumford, et que le procédé pratiqué par ces physiciens n'est propre qu'à constater l'existence d'un maximum dans la densité de l'eau, et non à déterminer la température de ce point.

Le tableau ci-joint donne l'expérience discutée.

Températures auxquelles les courbes changent de direction.		Températures auxquelles les courbes se coupent.		Températures auxquelles les courbes coupent la courbe moyenne.	
I. { Inférieure 3°,87 } { Supérieure 4°,33 } . . . . .	4°,10	I et II. { Inférieure 3°,847 } { Supérieure 4°,336 } 4°,338	4°,103	I. Unique . . . . .	3°,340
II. { Inférieure 3°,72 } { Supérieure 4°,43 } 4°,47 } {        » 4°,64 } 4°,51 } {        » 4°,51 } {        » 4°,71 }	4°,115	I et III. { Inférieure 3°,837 } { Supérieure 3°,933 } 3°,912 } {                   4°,163 }	4°,040	II. { Inférieure 3°,681 } {        » 3°,940 } 3°,810 } { Supérieure 4°,390 }	4°,200
III. { Inférieure 3°,57 } {        » 3°,83 } 3°,71 } { Supérieure 4°,38 } 4°,49 } {        » 4°,49 } {        » 4°,60 }	4°,400	I et IV. Unique . . . . .	3°,890	III. { Inférieure 3°,640 } { Supérieure 4°,243 } 4°,436 } {        » 4°,630 }	4°,038
IV. { Inférieure 3°,27 } {        » 3°,75 } 3°,46 } { Supérieure 3°,37 } 4°,80 }	4°,130	II et III. { Inférieure 3°,674 } { Supérieure 4°,460 } 4°,478 } {                   4°,496 }	4°,076	IV. Unique . . . . .	4°,237
		II et IV. { Inférieure 3°,750 } { Supérieure 4°,478 }	4°,104		
		III et IV. Unique . . . . .	4°,280		
Moyenne . . . . .	4°,111	Moyenne . . . . .	4°,077	Moyenne . . . . .	4°,079
		Moyenne par la courbe moyenne . . . . .	4°,079		
		Moyenne par les changements . . . . .	4°,111		
		Moyenne par les intersections . . . . .	4°,077		
		Moyenne non corrigée de l'expérience . . . . .	4°,089		

*Deuxième expérience par échauffement.*

Même vase, même disposition du vase et des thermomètres.

Expérience commencée à 9 heures 41 minutes et finie à 11 heures 11 minutes. Température de l'air 16°, 19.

N° 1 inférieur.	N° 2.	N° 3.	N° 4.	Moyenne.	Temps.
1°,62	1°,55	1°,25	1°,01	1°,31	0'
1,63	1,48	1,40	1,21	1,44	1
2,01	1,70	1,50	1,37	1,65	5
2,60	2,10	1,78	1,57	2,01	10
3,02	2,45	2,09	1,79	2,33	15
3,53	2,76	2,56	2,05	2,63	20
3,45	2,81	2,41	2,06	2,68	21
3,56	2,87	2,43	2,15	2,73	22
3,58	3,21	2,74	2,58	2,93	27
3,53	3,26	2,83	2,45	3,03	29
3,64	3,41	2,90	2,52	3,12	31
3,64	3,41	3,01	2,60	3,17	33
3,75	3,41	3,10	2,72	3,24	35
3,76	3,42	3,12	2,75	3,27	36
3,83	3,44	3,19	2,79	3,32	37
3,97	3,46	3,25	2,83	3,38	38
3,88	3,46	3,23	2,89	3,37	39
3,79	3,49	3,23	2,96	3,38	40
3,79	3,51	3,29	3,02	3,40	41
3,79	3,63	3,32	3,05	3,43	42
3,79	3,61	3,36	3,07	3,46	43
3,79	3,61	3,39	3,16	3,49	44
3,83	3,61	3,41	3,17	3,51	45
3,88	3,61	3,41	3,21	3,53	46
3,88	3,61	3,45	3,22	3,54	47
3,83	3,61	3,43	3,23	3,56	48



N° 1 inférieur.	N° 2.	N° 3.	N° 4.	Moyenne.	Temps.
3°,88	3°,64	3°,50	3°,29	3°,58	49'
3°,91	3°,64	3°,51	3°,53	3°,60	50
3°,91	3°,64	3°,52	3°,67	3°,66	51
3°,91	3°,64	3°,68	3°,71	3°,74	52
3°,91	3°,71	4°,06	3°,68	3°,84	53
3°,91	3°,93	4°,26	3°,52	3°,91	54
3°,94	4°,23	4°,33	3°,55	3°,96	55
4°,00	4°,36	4°,33	3°,71	4°,11	56
4°,15	4°,41	4°,23	4°,43	4°,51	57
4°,21	4°,36	4°,33	4°,32	4°,44	58
4°,32	4°,01	4°,43	4°,96	4°,43	59
4°,26	4°,21	4°,61	3°,02	4°,53	60
4°,24	4°,53	4°,70	3°,40	4°,64	61
4°,50	4°,03	4°,77	3°,13	4°,72	62
4°,41	4°,66	4°,36	3°,24	4°,79	63
4°,39	4°,31	4°,99	3°,43	4°,96	66
4°,74	3°,01	3°,16	3°,36	3°,12	69
3°,07	3°,26	3°,46	3°,92	3°,43	75
3°,43	3°,69	3°,95	6°,46	3°,38	85
3°,24	3°,57	3°,31	9°,41	3°,76	164
11°,73	11°,92	12°,15	12°,47	12°,08	304

Ces deux dernières températures prises à 164' et à 304' après le commencement, n'ont été prises que dans l'intention de savoir si à une certaine distance au dessus du maximum, la température indiquée par le thermomètre inférieur était beaucoup plus basse que celle qui était indiquée par le thermomètre supérieur.

Températures auxquelles les courbes ( changeant de direction.		Températures auxquelles les courbes se coupent.		Températures auxquelles les courbes coupent la moyenne.	
I.	Inférieure . . . . . 3,920 } Supérieure 4,52 } » 4,24 } 4,100	I et II.	Inférieure . . . . . 3,911 } Supérieure 4,270 } » 4,254 } 4,087	I.	Unique . . . . . 3,910
II.	Inférieure . . . . . 3,640 } Supérieure 4,41 } » 4,01 } » 4,55 } 3,979	I et III.	Unique . . . . . 3,910	II.	Inférieure 3,638 } » 3,910 } Supérieure . . . . . 4,40 } 4,087
III.	Inférieure . . . . . 3,520 } Supérieure 4,56 } » 4,25 } » 4,64 } 3,965	II et III.	Inférieure . . . . . 3,640 } Supérieure 4,335 } » 4,345 } 3,995	III.	Inférieure . . . . . 3,770 } Supérieure 4,255 } » 4,450 } 4,084
IV.	Inférieure 3,38 } » 3,72 } » 3,58 } Supérieure . . . . . 4,820 } 4,147	II et IV.	Inférieure 3,640 } » 3,696 } Supérieure . . . . . 4,410 } 4,059	IV.	Unique . . . . . 4,238
	Moyenne . . . . . 4,025		Moyenne . . . . . 4,004		Moyenne . . . . . 4,076
			Moyenne par la courbe moyenne . . . . . 4,076		
			Moyenne par les changements . . . . . 4,025		
			Moyenne par les intersections . . . . . 4,004		
			Moyenne générale . . . . . 4,037		

La moyenne non corrigée de ces deux expériences est  $4^{\circ},063$ .

Les thermomètres étaient placés, pendant l'opération, dans une position horizontale, tandis qu'ils avaient été gradués dans une position verticale; auquel cas le poids de la colonne de mercure augmentait la capacité du réservoir et diminuait le volume du mercure. Ils indiquaient nécessairement, à cause de cette circonstance, une température trop élevée. On a reconnu, en effet, en enveloppant de glace les thermomètres, dans une position horizontale et dans une position verticale, que la correction moyenne des quatre thermomètres devait être de  $0^{\circ},052$ . Il fallait encore faire la correction de l'action des corps extérieurs sur les tiges, puisqu'elles étaient dans l'air, dont la température était de  $17^{\circ},52$ . On a trouvé par l'expérience que cet effet était de  $0,037$ . En diminuant la moyenne brute  $4^{\circ},063$  de ces deux effets, on arrive à  $3^{\circ},974$ .

Quoique le refroidissement de l'appareil fût très lent, on a pu craindre que la température réelle de l'eau ne présentât une trop grande différence avec la température indiquée par les thermomètres. C'est pour éviter cette objection qu'on a fait des expériences analogues aux précédentes, mais par voie de refroidissement.

#### *Première expérience par refroidissement.*

Il y avait une légère différence dans la disposition de l'appareil. Dans les expériences précédentes, faites pendant le mois de juillet, à l'abri du soleil, le vase était suspendu par trois cordons; dans les expériences que je vais rapporter, le vase reposait sur quatre petites traver-

ses en bois sec, présentant une arête d'une ligne environ ; le tout était placé dans un jardin , à l'abri du soleil.

Etant seul pour noter les températures , Je n'ai pu observer que deux thermomètres de minute en minute ; en sorte que chaque instrument n'était observé que de deux minutes en deux minutes ; mais comme les expériences par refroidissement allaient à peu près deux fois plus lentement que celles qui ont été faites par échauffement, les nouvelles courbes tracées sont aussi exactes que les précédentes.

La différence dans la vitesse de l'expérience provient de ce que l'excès de la température de l'air chaud sur la température de l'eau froide, dans les deux premières expériences, était beaucoup plus grand que l'excès de l'eau chaude sur l'air dans les dernières.

La différence de la température du maximum avec la température moyenne extérieure était de  $13^{\circ},52$  dans les expériences par échauffement, et seulement de  $7^{\circ},15$  dans les expériences par refroidissement.

#### *Etat des thermomètres.*

L'expérience a commencé à 10 heures 14 minutes, et a fini à 1 heure 15 minutes. La température de l'air a augmenté de  $-3^{\circ},40$  à  $-2^{\circ},81$ .

N° 1 inférieur.	N° 2.	N° 3.	N° 4.	Temps.
8°,50		9°,05		10h 14'
	8 ,88		9 ,23	» 15
7 ,82		8 ,50		» 24
	8 ,19		8 ,76	» 26
7 ,27		8 ,08		» 33
	7 ,67		8 ,36	» 34

N° 1 inférieur.	N° 2.	N° 3.	N° 4.	Temps.
6°,45		7°,43		10h 45'
	7°,06		7°,74	» 46
5 ,84		6 ,91		» 55
	6 ,56		7 ,24	» 55
	6 ,14		6 ,83	11 4
5 ,22		6 ,42		» 5
4 ,78		5 ,98		» 15
	5 ,57		6, 31	» 16
4 ,73		5 ,88		» 17
	5 ,43		6, 21	» 18
4 ,69		5 ,87		» 19
	5 ,33		6 ,09	» 20
4 ,66		5 ,71		» 21
	5 ,19		6 ,04	» 22
4 ,64		5 ,59		» 23
	5 ,13		5 ,95	» 24
4 ,63		5 ,53		» 25
	5 ,00		5 ,87	» 26
4 ,63		5 ,45		» 27
	4 ,92		5 ,80	» 28
4 ,63		5 ,32		» 29
	4 ,80		5 ,72	» 30
4 ,63		5 ,23		» 31
	4 ,83		5 ,61	» 32
4 ,63		5 ,09		» 33
	4 ,68		5 ,52	» 34
4 ,61		5 ,02		» 35
	4 ,44		5 ,42	» 36
4 ,52		4 ,91		» 37

N° 1 inférieur.	N° 2.	N° 3.	N° 4.	Temps.
	4° ,33		5° ,37	11 <sup>h</sup> 38'
4° ,66		4° ,56		" 39
	4 ,23		5 ,28	" 40
4 ,35		4 ,10		" 41
4 ,31		3 ,73		" 43
	4 ,25		5 ,06	" 44
4 ,34		3 ,65		" 45
	3 ,93		4 ,99	" 46
4 ,17		3 ,51		" 47
	3 ,93		4 ,91	" 48
4 ,17		3 ,65		" 49
	3 ,56		4 ,69	" 50
3 ,78		4 ,49		" 51
	3 ,66		4 ,34	" 52
3 ,75		3 ,50		" 53
	3 ,54		4 ,01	" 54
3 ,71		3 ,51		" 55
	3 ,66		4 ,16	" 56
3 ,72		3 ,63		" 57
	3 ,81		3 ,96	" 58
3 ,72		3 ,65		" 59
	4 ,23		3 ,45	12 "
4 ,01		3 ,51		" 1
	3 ,69		3 ,32	" 2
3 ,93		3 ,46		" 3
	3 ,56		3 ,19	" 4
3 ,72		3 ,39		" 5
	3 ,51		3 ,11	" 6
3 ,65		3 ,32		" 7
	3 ,43		3 ,03	" 8

N° 1 inférieur.	N° 2.	N° 3.	N° 4.	Temps.
3° ,61		3° ,25		" 9'
	3° ,41		2° ,93	" 10
3 ,59		3 ,18		" 11
	3 ,34		2 ,87	" 12
3 ,50		3 ,11		" 13
	3 ,26		2 ,78	" 14
3 ,46		3 ,04		" 15
	3 ,21		2 ,71	" 16
3 ,42		2 ,97		" 17
	3 ,19		2 ,65	" 18
3 ,36		2 ,93		" 19
	2 ,94		2 ,60	" 20
3 ,00		2 ,55		" 31
	2 ,72		2 ,16	" 32
2 ,70		2 ,28		" 41
	2 ,44		1 ,93	" 42
2 ,41		1 ,96		" 51
	2 ,13		1 ,55	" 52
2 ,00		1 ,64		1 1
	1 ,81		1 ,25	" 2
1 ,68		1 ,34		" 14
	1 ,49		0 ,94	" 15

Entre 5° et 3°, on a rapporté les nombres de minute en minute; au dessus et au dessous, on a cru qu'il suffisait de ne conserver, dans le mémoire destiné à l'impression, que les degrés des thermomètres de dix minutes en dix minutes.

*Détermination du maximum.*Températures auxquelles les courbes  
changent de direction.

IV.	Supérieure	4,91	4,06	3,78
		4,01		
	Inférieure	... 3,55		

III.	Supérieure	... 4,91	4,25
	Inférieure	3,51	
	»	3,75	
	»	3,65	
	»	3,49	

II.	Supérieure	4,80	4,47
	»	4,25	
	»	4,25	
	»	4,25	
	Inférieure	3,93	
	»	3,93	
	»	3,55	
	»	3,67	

I.	Supérieure	4,61	4,01
	»	4,55	
	»	4,17	
	»	4,01	
	Inférieure	3,78	
	»	3,72	

Moyenne . . . . . 4,01

Températures auxquelles les courbes coupent  
la courbe moyenne.

I.	Supérieure	... 4,340	4,068
	Inférieure	3,96	
	»	3,75	
	»	3,72	

II.	... 3,780
III.	... 4,720
IV.	... 3,770

Moyenne . . . . . 4,034

Températures auxquelles les courbes se  
coupent deux à deux.

I et II.	Supérieure	4,62	4,52	4,11
	Inférieure	4,01		

I et III. Unique . . . . . 4,45

I et IV. Unique . . . . . 3,72

II et III.	Supérieure	... 4,52	3,96
	Inférieure	3,64	

II et IV. Unique . . . . . 3,88

III et IV. Unique . . . . . 3,64

Moyenne . . . . . 3,96

Moyenne générale 4,033.



*Deuxième expérience par refroidissement.*

Commencée à 9 heures 36 minutes, finie à 1 heure 16 minutes. Température de l'air —  $2^{\circ},80$ .

*Etat des thermomètres.*

N° 1 inférieur.	N° 2.	N° 3.	N° 4.	Temps.
8°,50		8°,72		9h 36'
	8°,54		8°,77	" 37
7,98		8,21,		" 46
	8,05		8,26	" 47
7,28		7,81		" 56
	7,57		7,96	" 57
6,77		7,41		10 6
	7,14		7,60	" 7
6,27		6,99		" 16
	6,73		7,21	" 17
5,82		6,62		" 26
	6,38		6,86	" 27
5,33		6,23		" 36
	5,91		6,49	" 37
4,88		5,88		" 46
	5,59		6,16	" 47
4,79		5,85		" 48
	5,52		6,09	" 49
4,73		5,76		" 50
	5,47		6,04	" 51
4,66		5,71		" 52
	5,41		5,96	" 53
4,63		5,63		" 54
	5,32		5,90	" 55
4,62		5,59		" 56
	5,24		5,86	" 57
4,57		5,51		" 58
	5,17		5,79	" 59

N° 1 inférieur.	N° 2.	N° 3.	N° 4.	Temps.
4 ,57		5 ,51		11h "
	5 ,10		5 ,72	" 2'
4 ,54		4 ,36		" 3
	5 ,00		5 ,64	" 4
4 ,51		5 ,31		" 5
	4 ,92		5 ,59	" 6
4 ,34		5 ,24		" 7
	4 ,80		5 ,51	" 8
4 ,32		5 ,16		" 9
	4 ,75		5 ,44	" 10
4 ,12		5 ,09		" 11
	4 ,73		5 ,39	" 12
4 ,29		5 ,04		" 13
	4 ,68		5 ,35	" 14
4 ,34		4 ,96		" 15
	4 ,63		5 ,28	" 16
4 ,28		4 ,87		" 17
	4 ,58		5 ,23	" 18
4 ,37		4 ,79		" 19
	4 ,23		5 ,18	" 20
4 ,42		4 ,74		" 21
	4 ,11		5 ,15	" 22
4 ,35		4 ,70		" 23
	4 ,11		5 ,08	" 24
4 ,29		7 ,65		" 25
	3 ,80		5 ,04	" 26
4 ,23		4 ,56		" 27
	3 ,91		4 ,97	" 28
4 ,06		4 ,48		" 29
	3 ,93		4 ,90	" 30
4 ,13		4 ,38		" 31
	4 ,20		4 ,84	" 32
4 ,10		4 ,41		" 33
	3 ,84		4 ,80	" 34
4 ,10		4 ,41		" 35
	4 ,14		4 ,67	" 36

( 41 )

N° 1 inférieur.	N° 2.	N° 3.	N° 4.	Temps.
3 ,93		4 ,38		11h37'
	4 ,09		4 ,29	» 38
4 , 10		4 ,34		» 39
	4 ,06		4 ,16	» 40
4 ,06		4 ,22		» 41
	3 ,95		4 ,17	» 42
4 ,03		4 ,02		» 43
	4 ,18		4 ,23	» 44
4 ,00		3 ,93		» 45
	4 ,14		4 ,23	» 46
4 ,10		3 ,66		» 47
	3 ,95		4 ,01	» 48
4 ,18		3 ,57		» 49
	3 ,76		3 ,54	» 50
4 ,00		3 ,52		» 51
	3 ,61		3 ,40	» 52
3 ,81		3 ,51		» 53
	3 ,59		3 ,33	» 54
3 ,74		3 ,47		» 55
	3 ,59		3 ,24	» 56
3 ,72		3 ,41		» 57
	3 ,56		3 ,16	» 58
3 ,66		3 ,38		» 59
	3 ,51		3 ,11	12 »
3 ,62		3 ,31		» 1
	3 ,43		3 ,04	» 2
3 ,60		3 ,25		» 3
	3 ,40		2 ,93	» 4
3 ,54		3 ,19		» 5
	3 ,35		2 ,93	» 6
3 ,49		3 ,14		» 7
	3 ,29		2 ,91	» 8
3 ,46		3 ,08		» 9
	3 ,31		2 ,84	» 10
3 ,41		3 ,04		» 11
	3 ,19		2 ,82	» 12

N° 1 inférieur.	N° 2.	N° 3.	N° 4.	Temps.
3 ,36		2 ,99		12 <sup>h</sup> 13'
	3 ,17		2 ,73	» 14
3 ,31		2 ,96		» 15
	3 ,12		2 ,70	» 16
3 ,06		2 ,71		» 26
	2 ,87		2 ,44	» 27
2 ,84		2 ,51		» 37
	2 ,62		2 ,22	» 38
2 ,59		2 ,27		» 48
	2 ,44		2 ,00	» 49
2 ,45		2 ,13		» 57
	2 ,27		1 ,83	» 58
2 ,15		1 ,86		1 13
	1 ,07		1 ,57	» 15

Comme nous l'avons fait remarquer, le tracé des courbes n'exige point tous ces nombres, mais il est possible qu'ils servent un jour. Dans l'état actuel, ils donnent déjà une idée nette de la manière dont s'opère le refroidissement dans une masse de liquide, au dessus et au dessous du maximum de densité; ils font bien voir qu'à une certaine distance de ce point le refroidissement ou l'échauffement se fait régulièrement; c'est-à-dire, qu'au dessous du maximum la température va en décroissant du fond à la surface; c'est le contraire au dessus; tandis qu'aux environs du maximum, c'est une agitation générale, qui a, pour l'eau, à peu près une étendue d'un degré.

*Détermination du maximum.*Températures auxquelles les courbes  
changent de direction.

IV.	}	Supérieure	4°,74	} 4°,58	} 3°,96
		»	4,16		
		»	4,25		
		Inférieure . . . . .	5,54		

III.	}	Supérieure	4,40	} 4,57	} 4,01
		»	4,54		
		Inférieure . . . . .	5,65		

II.	}	Supérieure	4,58	} 4,24	} 5,93
		»	4,41		
		»	4,20		
		»	4,14		
		»	4,19		
		Inférieure	5,81		
		»	5,91		
		»	5,84		
		»	5,94		
		»	5,61		

I.	}	Supérieure	4,51	} 4,21	} 4,08
		»	4,54		
		»	4,12		
		»	4,54		
		»	4,28		
		»	4,12		
		»	4,06		
		»	4,15		
		»	4,11		
		»	4,09		
		»	4,00		
		»	4,18		
		Inférieure	5,95		
»	5,81				

Moyenne . . . . . 3°,996

Moyenne générale . . . . . 4°,22

Moyenne des deux expériences 4°,028

Températures auxquelles les quatre courbes  
se coupent deux à deux.

I et II.	}	Supérieure	4°,39	} . . . . . 4°,13
		»	4,13	
		»	4,11	
		»	4,09	
		»	4,09	
		»	4,04	
		»	4,09	

I et III.	Unique	. . . . .	4,05
I et IV.	Unique	. . . . .	4,15
II et III.	Unique	. . . . .	4,06
II et IV.	Unique	. . . . .	5,92

III et IV.	}	Supérieure	4,58	} 4,57	} 5,91
		»	4,16		
		Inférieure	5,81		

Moyenne . . . . . 4°,05

Températures auxquelles les courbes  
coupent la courbe moyenne.

I.	. . . . .	4°,04	
II.	{ . . . . .	4°,11	} 5,87
		5,62	
III.	{ . . . . .	4,40	} 4,25
		4,10	
IV.	{ . . . . .	4,18	} 5,99
		5,82	

Moyenne . . . . . 4°,04

La position horizontale des thermomètres donne une température trop élevée de 0°,052. Ainsi, cette température est réduite à 3°,976.

La tige de chaque thermomètre étant plongée dans

l'air, la température était trop basse ; puisque la température moyenne de l'air, dans les deux expériences, était de  $3^{\circ},15$  au dessous de zéro.

La distance entre le maximum était de  $7^{\circ},16$  ; ce qui produit un effet égal à  $0,019$ . Ainsi, la température moyenne devient  $3^{\circ},995$ .

Ainsi, la température du maximum, d'après les expériences, par l'échauffement d'une certaine masse d'eau, est égale à  $3^{\circ},974$ , et par le refroidissement, c'est  $3^{\circ},995$ .

La différence est dans le sens dans lequel elle doit être ; car, dans l'état de mouvement, c'est-à-dire, dans l'état d'échauffement ou de refroidissement, la température d'un liquide n'est pas exactement indiquée par le thermomètre. Si le liquide se refroidit, l'indication du thermomètre est trop élevée ; elle est trop basse dans le cas contraire.

La différence entre la température réelle et la température apparente, doit être d'autant plus petite, que la vitesse de refroidissement ou d'échauffement est moindre.

La durée moyenne d'une de nos expériences par le refroidissement, a été de 3 h. 20 m., pendant laquelle la variation a été de  $6^{\circ},99$  ; ce qui correspond à  $0^{\circ},03$  par minute.

La variation par échauffement était plus rapide ; elle était de  $0^{\circ},05$  : il eût été très difficile de la rendre tout-à-fait égale. Une pareille vitesse ne peut apporter qu'une bien petite erreur dans la température.

Si, maintenant, nous supposons que la différence entre la température réelle et la température apparente soit proportionnelle à la vitesse, nous aurons la température réelle de chaque maximum, en partageant la différence

$0^{\circ},021$  proportionnellement à 3 et à 5. On a ainsi  $0^{\circ},008$  et  $0^{\circ},013$ ; en sorte que la température du maximum sera, par échauffement et par refroidissement,  $3^{\circ},987$ .

Nous croyons pouvoir considérer, comme nous étant propre, le procédé à l'aide duquel nous avons obtenu les résultats que nous venons de rapporter; car la méthode de Hope a servi plutôt à constater l'existence du maximum qu'à en déterminer la température. M. Hallström a employé cette dernière méthode avec deux thermomètres, et les résultats qu'il a obtenus sont: par refroidissement,  $4^{\circ},58 + 0,26$ , et par échauffement,  $3^{\circ},43 + 0^{\circ},09$ . Le savant suédois a rejeté une méthode qui laisse tant d'incertitude. La différence est bien dans le sens indiqué par la théorie de la chaleur, mais elle est trop forte pour que le procédé qui la donne offre quelque sûreté.

La moyenne obtenue par le second procédé ne diffère que de  $0,020$  de la moyenne obtenue par les tubes. Cette faible différence, ou plutôt cet accord, entre des expériences exécutées par deux procédés si différens, est une présomption en faveur de nos résultats. La moyenne des deux procédés est  $3^{\circ},997$  ou  $4^{\circ}$ .

Si l'on considère de plus que le zéro des thermomètres a été pris avant et après chaque expérience, que les tubes ont été divisés avec soin, que les résultats individuels présentent peu de discordance, nous devons espérer que cette partie de notre travail recevra l'approbation des savans qui se sont occupés de ces épineuses recherches.

*Expériences pour la dilatation de l'eau , depuis le maximum jusqu'à l'ébullition , sous 0<sup>m</sup>,76.*

V. Deux tubes ont servi à ces expériences : le premier renfermait 0<sup>m</sup>,577 d'eau ; chaque division en contenait 0<sup>m</sup>,0001678 ; en sorte que le rapport entre une division et la quantité totale de liquide était de 0,0002908.

Le second tube contenait 0<sup>m</sup>,927 d'eau ; chaque division 0<sup>m</sup>,000217 ; rapport 0<sup>m</sup>,0002341.

Deux thermomètres exactement d'accord donnaient la température.

On prenait alternativement les divisions des thermomètres à eau et des thermomètres à mercure, quatre, six et même huit fois, suivant le point de l'échelle.

On a pris 19 points , depuis 4° jusqu'à 99°,3. Comme il ne serait pas possible que le même tube donnât les dilatations jusqu'à 100 degrés , et eût une grande sensibilité , vers le bas de l'échelle on a ajouté aux 19 points la dilatation observée à 6° et 8° dans les dix-huit expériences rapportées, lesquelles ont été faites avec des tubes très sensibles, parce qu'on ne voulait embrasser qu'un petit nombre de degrés.

Avec les 21 données on a tracé une courbe , dont le relevé a fourni la dilatation absolue pour chaque degré.

L'inspection de la table montre que la dilatation de l'eau croît d'abord très lentement , puis augmente plus rapidement.

La dilatation totale de 4° à 100°, est de 0,04315.



*Résultats observés.*

Tempé- ratures.	Dilatation apparente.			Dilatation absolue.
	1 <sup>er</sup> Tube.	2 <sup>e</sup> Tube.	Moyenne.	
4°, "	1,00000	1,00000	1,00000	1,000000
10 ,09	1,000127	1,000129	1,000128	1,000283
16 ,05	1,000721	1,000723	1,000722	1,001029
22 ,29	1,00175	1,00182	1,00179	1,002262
27 ,83	1,00305	1,00312	1,00309	1,003705
34 ,59	1,00496	1,00499	1,00498	1,005769
40 ,15	1,00684	1,00683	1,00684	1,007773
45 ,62	1,00898	1,00898	1,00898	1,010054
51 ,61	1,01152	1,01154	1,01153	1,012758
56 ,47	1,01379	1,01381	1,01380	1,015154
61 ,22	1,01617	1,01613	1,01615	1,017626
66 ,81	1,01922	1,01910	1,01916	1,020780
73 ,61	1,02301	1,02288	1,02295	1,024746
79 ,17	1,02648	1,02630	1,02639	1,028329
83 ,59	1,02931	1,02931	1,02931	1,031363
86 ,97	1,03136	1,03131	1,03134	1,033481
90 ,02	1,03355	1,03326	1,03341	1,035625
91 ,34	1,03434	1,03442	1,03438	1,036542
99 ,34	1,04018	1,04008	1,04013	1,042579

*Relevé de la courbe de degré en degré.*

Tempér.	Volume.	Tempér.	Volume.	Tempér.	Volume.
4°	1,0000000	37°	1,00661	69°	1,02200
5	1,0000082	38	1,00699	70	1,02255
6	1,0000309	39	1,00734	71	1,02315
7	1,0000708	40	1,00773	72	1,02375
8	1,0001216	41	1,00812	73	1,02440
9	1,0001879	42	1,00853	74	1,02499
10	1,0002684	43	1,00894	75	1,02562
11	1,0003598	44	1,00938	76	1,02631
12	1,0004723	45	1,00985	77	1,02694

Tempér.	Volume.	Températ.	Volume.	Températ.	Volume.
13	1,0005862	46	1,01020	78	1,02761
14	1,0007146	47	1,01067	79	1,02823
15	1,0008751	48	1,01109	80	1,02885
16	1,0010215	49	1,01157	81	1,02954
17	1,0012067	50	1,01205	82	1,03022
18	1,00139	51	1,01248	83	1,03090
19	1,00158	52	1,01297	84	1,03156
20	1,00179	53	1,01345	85	1,03225
21	1,00200	54	1,01395	86	1,03293
22	1,00222	55	1,01445	87	1,03361
23	1,00244	56	1,01495	88	1,03430
24	1,00271	57	1,01547	89	1,03500
25	1,00293	58	1,01597	90	1,03566
26	1,00321	59	1,01647	91	1,03639
27	1,00345	60	1,01698	92	1,03710
28	1,00374	61	1,01752	93	1,03782
29	1,00403	62	1,01809	94	1,03852
30	1,00433	63	1,01862	95	1,03925
31	1,00463	64	1,01913	96	1,03999
32	1,00494	65	1,01967	97	1,04077
33	1,00525	66	1,02025	98	1,04153
34	1,00555	67	1,02085	99	1,04228
35	1,00593	68	1,02144	100	1,04315
36	1,00624				

---

## DEUXIÈME MÉMOIRE.

*Recherches sur le Maximum de Densité des Dissolutions aqueuses.*

( Lu à l'Académie des Sciences le 20 mars 1837 (1).

La question du maximum de densité des dissolutions salines a été agitée, depuis qu'on s'est occupé de la recherche de la température des mers à diverses profondeurs. La liaison des deux phénomènes donne de l'importance au sujet dont je me suis occupé.

Des physiiciens admettaient dans l'eau salée un maximum de densité; d'autres n'en admettaient pas. M. Ermann fils rappelle, dans son mémoire, que Rumford, Marcet et M. Berzelius professent la première opinion, et que MM. Gay-Lussac et Scoresby, guidés par l'analogie, professent l'opinion contraire.

L'importance de la question a engagé plusieurs physiiciens à tenter la solution de la question, par des expériences directes, seule voie qui puisse évidemment faire connaître la vérité dans de pareilles matières.

M. Marcet ( en 1819 ) a lu devant la Société royale de Londres, un mémoire dans lequel il a rapporté des expériences par lesquelles il avait constaté que l'eau de mer

(1) M. Despretz a écrit à l'Académie, au commencement de 1832, qu'il avait trouvé, par l'expérience, que l'eau de mer et les dissolutions aqueuses ont un maximum de densité.

se contracte, de plus en plus, jusqu'à la congélation. (An. de Ch. de Phys., t. XII, p. 295.)

M. Ermann, fils du savant secrétaire de l'Académie de Berlin, entreprit, en 1827, sur l'invitation de M. de Humboldt, un travail dans la même direction. Quatre méthodes différentes ont appris à cet habile physicien, qu'il n'existe pas de maximum de densité pour l'eau de mer entre  $+8^{\circ}$  et  $-3^{\circ}$ .

On connaissait déjà un mémoire de Blagden, dans lequel ce savant anglais prétendait que le maximum baisse comme le point de la congélation, en restant à une distance égale à celle qui, dans l'eau pure, le sépare de ce dernier point (An. de Ch. de Phys., t. XII, p. 318). On ne se rend pas bien compte de la manière dont Blagden a été conduit à cette conséquence, qui est en opposition avec toutes les expériences faites, dont aucune n'indique pour l'eau de mer un maximum de densité au dessus de la congélation. S'il nous est permis de dire notre pensée, le savant anglais a plutôt exprimé une opinion qu'un fait.

Des quatre procédés décrits dans le premier mémoire, un seul est applicable aux dissolutions aqueuses; c'est celui dans lequel on compare la marche d'un thermomètre à eau avec la marche d'un thermomètre à mercure. Dans les dernières expériences, comme dans celles que j'ai rapportées sur l'eau pure, j'ai obtenu la température par le moyen de quatre thermomètres à mercure. On plongeait quatre thermomètres à dissolution et quatre thermomètres à mercure dans un grand seau, dont on abaissait graduellement la température, à six ou à sept points qu'on tâchait de rendre fixes. Pour éviter l'in-

fluence du réchauffement ou du refroidissement du vase, on notait alternativement les thermomètres à mercure et les thermomètres à dissolution. Les tubes étaient, bien entendu, divisés avec soin. On traçait une courbe avec les contractions ou les dilatations apparentes; on y menait une tangente, parallèle à la ligne de la dilatation du verre. Comme nous l'avons expliqué dans le premier mémoire, le point de tangence correspondait à la température du maximum. Je n'ai pas trouvé une seule dissolution aqueuse, qui n'ait présenté un maximum, soit au dessus, soit au dessous de la température de la congélation.

Les dissolutions qui renferment 1 à 2 centièmes de matières étrangères, sont, en général, dans le premier cas; celles qui en renferment davantage, sont dans le second.

Chacun peut constater l'existence du maximum dans une dissolution aqueuse quelconque: il suffit, pour cela, de construire un thermomètre avec la dissolution et d'abaisser la température un peu lentement. On verra le liquide se contracter jusqu'à un certain point, et puis se dilater régulièrement.

Ces expériences sont très longues et très laborieuses, puisqu'elles exigent un nombre considérable de pesées, tant pour la graduation des tubes, la formation des dissolutions, que pour les densités. Il faut d'ailleurs, à chaque expérience, changer le réservoir des thermomètres à dissolutions, parce qu'il est presque toujours brisé par la congélation partielle de la liqueur, laver le tube, tracer les courbes avec les dilatations apparentes. Quand le réservoir n'était pas brisé, on le remplaçait au changement

de dissolutions. Voilà pourquoi, après avoir constaté l'existence du maximum, pour une dissolution aqueuse quelconque, j'ai borné mes expériences à onze matières différentes, savoir : eau de mer; chlorure de sodium; chlorure de calcium; carbonate de potasse; carbonate de soude; sulfate de potasse; sulfate de soude; sulfate de cuivre; potasse; acide sulfurique; alcool.

Abstraction faite de l'eau de mer, qui a été prise telle que la fournit la nature, chaque substance a été dissoute dans l'eau pure, à cinq proportions différentes. On a varié les substances de manière à voir la marche générale. Il y a parmi ces substances des corps déliquescents, ou efflorescents, ou inaltérables dans l'air, des corps très solubles, d'autres peu solubles.

Nous commencerons par rapporter les expériences sur l'eau de mer. J'avais d'abord opéré avec de l'eau de mer artificielle, que j'avais composée d'après l'analyse de M. Marcet. Mais M. Arago, à qui je parlai de mes premiers essais, eut l'obligeance de m'offrir de l'eau de mer recueillie dans les voyages de M. de Freycinet.

Elle avait à 20° la densité 1,0273; la moyenne de douze expériences a donné —2°,55 pour la température de la congélation dans l'état d'agitation. Au moment de la congélation, le thermomètre revenait à —1°,84; elle avait son maximum à —3°,67 : c'est la moyenne de cinq expériences faites avec trois tubes différens. Un tube a fourni —3°,69 deux fois, un autre tube —3°,60 et —3°,59, un troisième —3°,77.

On voit pourquoi MM. Marcet et Ermann n'ont pas découvert de maximum dans l'eau de mer : ils l'ont cher-

ché au dessus de la congélation, tandis qu'il se trouve à plus d'un degré au dessous.

La solution de la question relative à l'eau de mer suffisait à la physique du globe; mais l'histoire des propriétés corpusculaires exigeait une solution générale.

J'ai donc dû porter mon attention sur tous les genres de dissolutions aqueuses.

Pour résoudre cette question importante, qui n'avait reçu aucune solution jusqu'à ce jour, j'ai dissous dans l'eau les substances indiquées plus haut dans des proportions 1, 2, 4, 6, 12 et 24. Je n'ai pu prendre des mesures précises sur toutes les dissolutions, parce que ce genre d'expériences est peut-être le plus pénible qu'on puisse imaginer; mais je peux affirmer, je crois, sans crainte d'être démenti par les faits ultérieurs, que toutes les dissolutions examinées m'ont présenté le phénomène du maximum de densité; il en est probablement de même de tous les corps qui augmentent de volume au moment de la congélation.

Chacune des substances a été nécessairement prise dans l'état de pureté. C'est une condition qu'il est facile de remplir aujourd'hui. Je ne pense pas qu'il soit nécessaire de rappeler comment je me suis assuré de la pureté de chaque corps. Le chlorure de sodium, le chlorure de calcium, le carbonate de potasse, le carbonate de soude, ont été fondus, ou parfaitement desséchés; le carbonate de potasse a été obtenu, par la calcination du bicarbonate pur et cristallisé; le sulfate de cuivre a été employé cristallisé; il était complètement dépouillé de fer. L'eau n'étant pas essentielle à ce sel, on en a fait la soustraction, tandis que pour la potasse

à l'alcool, l'acide sulfurique concentré, l'alcool absolu, l'eau faisant en quelque sorte partie de leur nature, puisque la chaleur seule ne peut l'en dégager, on les a considérés comme des corps anhydres, c'est-à-dire que, des poids rapportés, il faut retrancher la proportion d'eau de combinaison pour avoir le corps réel.

*Eau de mer.*

Le tube *am*<sub>1</sub> qui a servi à ces expériences pesait vide 15<sup>g</sup>,995, plein d'eau 17<sup>g</sup>,330; la différence 1<sup>g</sup>,335 est l'eau contenue; le rapport entre le poids total du liquide et le poids d'une division est 0,00003057.

Le volume du liquide supposé en verre se dilaterait de 12,45 divisions, pour 15 degrés.

1 <sup>re</sup> Expérience.		2 <sup>e</sup> Expérience.	
Tube <i>am</i> 1.	Températures.	Tube <i>am</i> 1.	Températures.
40,87	+ 4°,56	77,49	+ 13°,27
33,36	+ 0°,76	55,21	+ 8°,77
31,60	— 2°,10	50,87	+ 7°,65
32,95	— 4°,23	41,85	+ 4°,92
35,31	— 5°,85	36,55	+ 2°,72
43,45	— 8°,94	37,07	+ 3°,00
		32,37	— 0°,23
		31,58	— 2°,00
		32,52	— 3°,88
		37,51	— 6°,88
		45,65	— 9°,44
		63,60	— 13°,12

Ce tube *am*<sub>1</sub> est le même que le précédent, seulement le réservoir en avait été changé. La quantité totale du liquide était de 1<sup>g</sup>,457; le rapport entre une division et cette quantité était de 0<sup>g</sup>,00002802.



La dilatation en verre, pour 15 degrés, était 13 divisions 60 centièmes.

Le tube *am*<sub>1</sub>, avec un nouveau réservoir et un autre poids d'eau, a servi pour la troisième et la quatrième expérience.

3 <sup>e</sup> Expérience.		4 <sup>e</sup> et 5 <sup>e</sup> Expérience.		
Tube <i>am</i> 1.	Temp.	Tube <i>am</i> 1.	Tube <i>z</i> .	Temp. moyennes.
85,95	+ 9 <sup>o</sup> ,83	84,00	135,65	+ 9 <sup>o</sup> ,45
77,52	+ 7 ,96	70,90	110,04	+ 6 ,28
72,07	+ 6 ,63	65,20	103,22	+ 5 ,26
68,95	+ 5 ,78	60,65	90,91	+ 2 ,93
65,16	+ 4 ,63	58,26	85,94	+ 1 ,70
59,02	+ 2 ,19	54,95	80,04	— 2 ,30
56,00	+ 0 ,19	55,45	81,05	— 3 ,57
54,94	— 1 ,49	58,16	85,60	— 5 ,36
54,90	— 2 ,48	71,27	110,40	— 9 ,55
55,30	— 3 ,40			
56,49	— 4 ,50			
59,54	— 6 ,19			

Le tube *z* contenait 15,418 d'eau de mer ; le rapport était 0,00001447.

La dilatation en verre, pour 15 degrés, était 26 divisions 32 centièmes. Il a été employé pour la 5<sup>e</sup> expérience.

	Maximum.
Tube <i>am</i> 1 . . . . .	1 <sup>re</sup> expérience. . . — 3 <sup>o</sup> ,69
	2 <sup>e</sup> expérience. . . — 3 ,59
Même tube <i>am</i> 1	3 <sup>e</sup> expérience. . . — 3 ,60
avec un réservoir différent.	4 <sup>e</sup> expérience. . . — 3 ,59
Tube <i>z</i> . . . . .	— 3 ,77

La moyenne des cinq expériences est de — 3<sup>o</sup>,67.

*Dissolutions de chlorure de sodium à divers degrés de densité.*

L'objet de ces expériences est de voir si l'abaissement du maximum suit l'abaissement du point de congélation.

Les premières expériences ont été faites sur une dissolution renfermant 12<sup>g</sup>,346 (1) de chlorure de sodium pur (2) sur 997<sup>g</sup>,450 d'eau.

La densité de cette dissolution, à la température de 6°,26, est égale à 1,009.

Le point de congélation de la liqueur agitée, déterminé par quatre expériences avec deux thermomètres, est — 1,209, et avec un autre — 1,203 : ainsi la moyenne est — 1,206.

Le point constant auquel revient le thermomètre au moment de la congélation est — 0,71.

Les tubes qui ont servi à ces expériences sont C S I et W. C S I pesait vide 15<sup>g</sup>,383, plein de dissolution 16<sup>g</sup>,748 : d'où, dissolution contenue 1<sup>g</sup>,365 ; rapport 0,00002744.

(1) Il eût été plus naturel de prendre simplement 1, 2, etc., pour cent ; mais ayant rapporté mes premières expériences à l'eau de mer, il ne m'a pas été possible de changer ; au reste, cela ne fait rien quant à la loi. De plus, à l'aide d'un tracé graphique, on pourra obtenir les résultats qu'auraient fournis 1, 2, 3, etc., pour cent.

(2) Chaque sel employé dans ces expériences était parfaitement pur. Ainsi le chlorure dont il est ici question a été préparé avec du carbonate de soude pur et avec de l'acide hydrochlorique, également pur. Il a de plus été soumis à la cristallisation ; il a été ensuite séché au rouge.

La dilatation du liquide supposé en verre équivaut, pour 15 degrés, à 13 divisions 85 centièmes.

Tube W vide 15<sup>s</sup>,392, plein 16<sup>s</sup>,637; dissolution 1<sup>s</sup>,245; rapport 0,00001382.

La dilatation en verre, pour 15 degrés, était 27 divisions 51 centièmes.

1 <sup>re</sup> Expérience.			2 <sup>e</sup> Expérience.		
Tube cs 1.	Tube w.	Temp.	Tube cs 1.	Tube w.	Temp.
75,05	»	+14 <sup>o</sup> ,04	73,67	»	+13 <sup>o</sup> ,33
49,10	83,17	8,62	51,77	85,59	8,75
41,77	71,92	6,10	44,50	72,15	6,52
38,85	67,10	3,65	43,37	70,15	5,91
39,02	67,30	2,15	41,22	67,05	4,73
40,02	69,07	+ 0,88	40,40	65,45	3,23
44,37	75,74	- 1,01	40,65	65,92	1,86
53,52	90,40	- 3,45	41,82	68,12	+ 0,58
59,69	100,09	- 4,64	44,04	71,85	- 0,56
			49,22	80,50	- 2,29
			52,37	85,50	- 3,04
			56,45	91,95	- 3,92
			73,70	103,01	- 5,17
				Maximum.	Moyennes.
Tube cs 1	{	1 <sup>re</sup> expérience . .	+ 1 <sup>o</sup> ,27	}	. . . . . 1 <sup>o</sup> ,235
		2 <sup>e</sup> expérience . .	1 <sup>o</sup> ,20		
Tube w.	{	1 <sup>re</sup> expérience . .	+ 1 <sup>o</sup> ,13	}	. . . . . 1 <sup>o</sup> ,135
		2 <sup>e</sup> expérience . .	1 <sup>o</sup> ,14		
Moyenne des quatre expériences . . . . . + 1 <sup>o</sup> ,19					

Dissolution renfermant 24<sup>s</sup>,692 de chlorure sur 997<sup>s</sup>,450 d'eau; la densité de cette dissolution à 6<sup>o</sup>26 est 1,018.

Le point de congélation, déterminé comme précédem-

ment, est à  $-2^{\circ},24$  ; le thermomètre remonte à  $-1^{\circ},41$  au moment de la congélation.

Le tube A M I a déjà été employé pour l'eau de mer ; il renfermait  $1^{\text{g}},175$  de dissolution ; rapport  $0,00003442$ .

La dilatation, pour 15 degrés, était 11 divisions 4 centièmes.

Le tube A M 2 renfermait  $1^{\text{g}},121$  de dissolution ; rapport  $0,00001956$ .

La dilatation, pour 15 degrés, était 19 divisions 43 centièmes.

1 <sup>re</sup> Expérience.			2 <sup>e</sup> Expérience.			
Tub. am 1.	Tub. am 2.	Temp.	Tub. am 1.	Temp.	Tub. am 2.	Temp.
54,90	55,85	8°,62	44,32	+3,81	88,44	+13°,33
48,02	43,90	6,10	41,77	+0,83	57,49	8,75
43,51	36,10	3,65	41,70	0,59	45,87	6,52
41,92	33,10	2,15	42,67	2,17	43,30	5,91
41,20	31,82	+0,88	43,90	8,23	39,22	4,73
41,45	32,22	-1,01	46,20	4,53	35,02	3,23
43,95	36,52	-3,45	51,42	6,54	32,82	1,86
46,17	40,71	-4,64	57,25	8,19	31,60	+0,58
					31,74	-0,56
					33,55	-2,29
					35,30	-3,04
					37,58	-3,92
					42,15	-5,17

	Maximum.	Moyennes.
Tube am 1. { 1 <sup>re</sup> expérience. . . - 1°,70 } { 2 <sup>e</sup> expérience. . . - 1°,71 }	. . .	- 1°,705
Tube am 2. { 1 <sup>re</sup> expérience. . . - 1°,72 } { 2 <sup>e</sup> expérience. . . - 1°,63 }	, . .	- 1°,675
Moyenne des quatre expériences. . . .		- 1°,69

Dissolution contenant 37<sup>g</sup>,039 de chlorure de sodium, pour 997<sup>g</sup>,450 d'eau.

Les tubes U et X ont servi pour ces expériences.

La densité de cette dissolution à 6°,60 est 1,0269.

Le point de congélation est à -2°,77; le thermomètre revient à -2°,12.

Tube X vide 17<sup>g</sup>,716, plein 19<sup>g</sup>,201; quantité de dissolution 1<sup>g</sup>,485; rapport 0,00001060.

La variation en verre, pour 15 degrés, était 35 divisions 88 centièmes.

Tube U, liquide contenu 1<sup>g</sup>,441; rapport 0,00001235.

La dilatation d'un volume égal en verre, pour 15 degrés, était 31 divisions 55 centièmes.

1 <sup>re</sup> Expérience.		2 <sup>e</sup> Expérience.		3 <sup>e</sup> Expérience.		
Tube x.	Temp.	Tube x.	Temp.	Tube x.	Tube u.	Temp.
"	8°,62	"	13°,33	"	97,07	+3°,81
120,42	6 ,10	"	8 ,75	"	80,67	0 ,83
99,82	3 ,65	"	5 ,91	78,20	76,16	0 ,59
89,10	2 ,15	106,50	4 ,73	75,12	73,55	-2 ,17
83,40	+0 ,88	94,95	3 ,23	74,83	73,45	-3 ,23
77,07	-1 ,01	83,83	1 ,86	76,32	74,85	-4 ,53
75,10	-3 ,45	80,15	+0 ,58	83,00	81,52	-6 ,54
76,80	-4 ,64	76,05	0 ,56	92,72	89,87	-8 ,19
80,36	-5 ,88	72,82	2 ,29	105,00	101,17	-9 ,75
		72,50	3 ,04		132,00	-12 ,68
		73,02	3 ,92			
		75,52	5 ,17			

4<sup>e</sup> Expérience.

Tube u.	Temp.
154,00	+9°,83
133,62	7 ,96
120,35	6 ,63
112,95	5 ,78
103,98	4 ,63
88,23	2 ,19
79,55	0 ,19
75,46	-1 ,49
74,50	-2 ,48
74,50	-3 ,50
75,85	-4 ,50
80,81	-6 ,19

8<sup>e</sup> Expérience.

Tube u.	Temp.
149,65	+9°,45
117,47	6 ,28
108,48	5 ,26
92,06	2 ,93
86,22	1 ,70
74,21	-2 ,30
74,40	-3 ,57
77,72	-5 ,36
101,66	-9 ,55

$$\text{Tube } x. \left\{ \begin{array}{l} 1^{\text{re}} \text{ expérience. . . } - 4^{\circ},80 \\ 2^{\text{e}} \text{ expérience. . . } - 4^{\circ},76 \\ 3^{\text{e}} \text{ expérience. . . } - 4^{\circ},73 \end{array} \right\} . . . - 4^{\circ},76$$

$$\text{Tube } u. \left\{ \begin{array}{l} 1^{\text{re}} \text{ expérience. . . } - 4^{\circ},73 \\ 2^{\text{e}} \text{ expérience. . . } - 4^{\circ},72 \\ 3^{\text{e}} \text{ expérience. . . } - 5^{\circ},77 \end{array} \right\} . . . - 4^{\circ},74$$

Moyenne des six expériences. . . . . - 4°,75

Ces expériences , faites pour connaître l'influence du chlorure de sodium sur la position du maximum de densité, par rapport au point de congélation , montrent que pour 12/1000<sup>e</sup> de sel le maximum est abaissé de 2°,8, au dessous du maximum de l'eau pure , et se trouve au dessus du point de congélation de 2°,40 ; que pour une quantité double , le maximum se rapproche du point de congélation en restant un peu au dessus , et que pour une quantité triple , c'est-à-dire pour 37/1000<sup>e</sup>, le maximum est placé à peu près à 2 degrés au dessous de la congélation.

Une dissolution renfermant  $74^{\text{s}},078$  de chlorure, sur  $997^{\text{s}},45$  d'eau, gèle à  $-4^{\circ},3$ ; le maximum a lieu vers  $-16^{\circ}$ , nombre obtenu par la moyenne de sept expériences; ici il n'y a pas eu l'accord qu'on a remarqué dans les expériences précédentes; néanmoins, le maximum est probablement déterminé à moins d'un demi-degré.

*Dissolutions de chlorure de calcium.*

Chlorure de calcium  $6^{\text{s}},173$  sur  $997^{\text{s}},45$  eau.

Tube U vide  $18^{\text{s}},144$ , plein  $19^{\text{s}},268$ ; dissolution  $1^{\text{s}},124$ ; densité  $1,0052$ ; rapport entre une division et la quantité totale de liquide  $0,00001553$ .

Nombre de divisions du tube pour la dilatation d'un égal volume de verre et pour  $15$  degrés  $20,85$ .

Expérience.

Tube u.	Température.	
69,12	$5^{\circ},00$	
69,37	$3,74$	
71,12	$2,58$	Congélation dans l'état
73,67	$1,59$	d'agitation, à $-0,22$ .
87,00	$0,00$	Maximum à $+3,24$ .

Chlorure de calcium  $12^{\text{s}},346$ ; densité  $1,0103$ .

Tube X vide  $16^{\text{s}},724$ , plein  $19^{\text{s}},922$ ; liquide  $3^{\text{s}},138$ ; rapport entre une division et la quantité totale de liquide  $0,00004847$ .

La dilatation d'un volume de verre égal à celui du liquide était, pour  $15$  degrés,  $78$  divisions  $92$  centièmes.

1<sup>re</sup> Expérience.

Tube $x$ .	Température.
104,05	6°,54
93,92	4 ,62
95,40	2 ,27
113,20	0 ,00

2<sup>e</sup> Expérience.

Tube $x$ .	Température.
105,17	6°,75
92,25	4 ,20
94,07	2 ,50
112,8	0 ,00

Congélation dans l'état d'agitation à. . . . — 0,53

Maximum : 1<sup>re</sup> expérience + 2°,08 }  
 Id. 2<sup>e</sup> expérience + 2°,02 } Moyenne 2°,05

Chlorure de calcium 24<sup>g</sup>,692 ; densité 1,0204.

Tube U vide 20<sup>g</sup>,509, plein 23<sup>g</sup>,548, liquide 3<sup>g</sup>,039 ; densité de la dissolution 1,0205 ; rapport 0,00005833.

Le nombre de divisions du tube pour la dilatation d'un égal volume de verre était 65,57.

1<sup>re</sup> Expérience.

Divisions.	Température.
110,02	+ 3°,03
108,00	1 ,83
109,25	0 ,67
111,45	0 ,00
117,50	— 1 ,07
119,24	— 1 ,32
132,00	— 2 ,52

2<sup>e</sup> Expérience.

Divisions.	Température.
102,68	+ 2°,79
101,18	1 ,67
103,19	0 ,42
104,55	0 ,00
110,22	— 0 ,93
119,11	— 2 ,08
130,39	— 3 ,05

Congélation dans l'état d'agitation à. . . . — 1,03

Maximum : 1<sup>re</sup> expérience — 0°,09 }  
 Id. 2<sup>e</sup> expérience + 0°,20 } Moyenne + 0°,06

Chlorure de calcium 37<sup>g</sup>,039 ; densité 1,0314.

Tube U vide 19<sup>g</sup>,975, plein 23<sup>g</sup>,516 ; liquide 3<sup>g</sup>,541 ; densité 1,0314 ; rapport entre la capacité d'une division et la quantité totale du liquide 0,00005058.



La dilatation pour 15 degrés était 75 divisions 62 centièmes.

1 <sup>re</sup> Expérience.		2 <sup>e</sup> Expérience.	
Divisions.	Température.	Divisions.	Température.
144,48	+ 1°,81	120,69	1°,86
136,90	0,00	112,45	0,00
136,49	+ 1,01	112,10	— 0,99
138,90	— 2,08	113,82	— 1,85
146,09	— 3,27	119,07	— 3,06
		133,61	— 4,55
		144,78	— 5,40

Maximum  $\left\{ \begin{array}{l} 1^{\text{re}} \text{ expérience} \text{ — } 2^{\circ},40 \\ 2^{\text{e}} \text{ expérience} \text{ — } 2^{\circ},47 \end{array} \right\}$  Moyenne — 2°,43

Congélation dans l'état d'agitation. . . . . — 3°,92

Chlorure de calcium 74<sup>g</sup>,078 ; densité 1,0601.

Tube U vide 21<sup>g</sup>,889, plein 24<sup>g</sup>,932 ; liquide 3<sup>g</sup>,033 ; rapport 0,00005455.

Le nombre de divisions pour la dilatation de 15 degrés en verre était 70,11.

1 <sup>re</sup> Expérience.		2 <sup>e</sup> Expérience.	
Divisions.	Température.	Divisions.	Température.
146,40	0°,00	130,55	0°,00
112,76	— 2,80	75,67	— 5,00
99,01	— 4,21	68,95	— 6,42
85,66	— 6,20	65,40	— 7,74
82,26	— 7,38	69,72	—10,57
83,26	— 9,77	81,12	—12,03
88,40	—10,97	93,50	—13,74
97,78	—12,19	105,90	—14,74

Maximum.  $\left. \begin{array}{l} 1^{\text{re}} \text{ expérience} \text{ — } 10^{\circ},38 \\ \text{ " } 2^{\text{e}} \text{ expérience} \text{ — } 10^{\circ},48 \end{array} \right\}$  Moyenne. — 10°,43

Température de la congélation dans l'état d'agitation, — 5°,28.

*Dissolutions de sulfate de potasse.*

Sulfate de potasse 6<sup>g</sup>,173 ; densité 1,0051.

Tube C S I vide 14<sup>g</sup>,077, plein 15<sup>g</sup>,414 ; liquide 1<sup>g</sup>,337 ; rapport 0,00002214.

La dilatation d'un volume égal de verre pour 15 degrés était 17 divisions 27 centièmes.

Divisions.	Température.
62,67	+5°,45
62,72	3 ,74
63,95	2 ,58
65,55	1 ,59
70,00	0 ,00

Maximum. . . . +2°,92.

Congélation dans l'état d'agitation à =0°,15.

Sulfate de potasse 12<sup>g</sup>,346 ; densité 1,0102.

Tube C S I vide 15<sup>g</sup>,927, plein 18<sup>g</sup>,695, liquide 2<sup>g</sup>,768 ; rapport 0,00001074.

La dilatation d'un volume égal de verre pour 15 degrés était 35,59.

## Expérience.

Divisions.	Température.
97,47	+6°,58
91,90	2 ,97
92,90	2 ,36
93,75	1 ,86
97,12	0 ,81
100,80	0 ,00

Maximum. +1°,91.

Congélation dans l'état d'agitation à =0°,27.

Sulfate de potasse 24<sup>g</sup>,692 ; densité 1,0201.

Tube C S I vide 15<sup>g</sup>,980, plein 19<sup>g</sup>,263; liquide 3<sup>g</sup>,283; rapport 0,00009147.

La dilatation d'un volume égal de verre pour 15 degrés était 41 divisions 81 centièmes.

1 <sup>re</sup> Expérience.		2 <sup>e</sup> Expérience.	
Divisions.	Température.	Divisions.	Température.
88,82	+3°,03	87,56	+2°,79
87,50	1,83	86,50	1,67
88,20	0,67	87,77	0,43
89,50	0,00	88,55	0,00
93,40	-1,07	92,07	-0,93
94,60	-1,32	97,79	-2,08
102,12	-2,52	104,86	-3,05

Maximum. 1<sup>re</sup> expérience. -0°,09 } Moyenne. -0°,11,  
 „ 2<sup>e</sup> expérience. -0°,13 }

Congélation dans l'état d'agitation à -0°,55.

Sulfate de potasse 37<sup>g</sup>,039 ; densité 1,0298.

Tube C S I vide 15<sup>g</sup>,967, plein 19<sup>g</sup>,877 ; liquide 3<sup>g</sup>,910 ; rapport 0,00007757.

La dilatation d'un égal volume de verre pour 15 degrés était 49 divisions 31 centièmes.

1 <sup>re</sup> Expérience.		2 <sup>e</sup> Expérience.	
Divisions.	Température.	Divisions.	Température.
112,89	+1°,81	97,65	+1°,86
108,90	0,00	93,52	0,00
109,12	-1,01	93,59	-0,99
110,60	-2,08	94,96	-1,85
117,26	-3,27	99,17	-3,06
		109,65	-4,55
		118,55	-5,40

Maximum. 1<sup>re</sup> expérience.  $-2^{\circ},14$  } Moyenne.  $-2^{\circ},28$ .  
 „ 2<sup>e</sup> expérience.  $-2^{\circ},42$  }

Congélation dans l'état d'agitation,  $-2^{\circ},09$ .

Sulfate de potasse  $74^{\text{s}},078$  ; densité  $1,0579$ .

Tube C S I vide  $15^{\text{s}},675$  , plein  $19^{\text{s}},140$  ; liquide  $3^{\text{s}},465$  ; rapport  $0,000008970$ .

La dilatation d'un volume égal de verre pour 15 degrés était 42 divisions 64 centièmes.

1 <sup>re</sup> Expérience.		2 <sup>e</sup> Expérience.	
Divisions.	Température.	Divisions.	Température.
118,45	+ 0°,00	112,45	+ 0°,00
99,57	— 2 ,80	87,36	— 5 ,00
94,16	— 4 ,21	86,87	— 6 ,42
91,50	— 6 ,20	88,41	— 7 ,74
92,14	— 7 ,78	97,78	—10 ,57
101,09	— 9 ,77	113,20	—12 ,03
108,62	—10 ,97		
119,39	—12 ,19		

Maximum. 1<sup>re</sup> expérience.  $-7^{\circ},95$  }  $-8^{\circ},30$ .  
 „ 2<sup>e</sup> expérience.  $-8^{\circ},65$  }

Congélation dans l'état d'agitation,  $-4^{\circ},08$ .

Comme la différence est grande entre ces deux maximum, on a répété l'expérience deux fois avec un autre tube.

Tube B vide  $20^{\text{s}},621$ , plein  $23^{\text{s}},034$  ; liquide  $2^{\text{s}},413$  ; rapport  $0,00000768$ .

La dilatation d'un volume égal de verre pour 15 degrés était 49 divisions 31 centièmes.

1 <sup>re</sup> Expérience.		2 <sup>e</sup> Expérience.	
Divisions.	Température.	Divisions.	Température.
146,50	0°,00	138,90	0°,00
122,05	— 3 ,37	109,55	— 4 ,26
116,12	— 5 ,44	110,50	— 8 ,44
117,77	— 8 ,10	124,52	—10 ,81
129,42	—10 ,37		
Maximum. 1 <sup>re</sup> expérience.	—8°,45	} Moyenne. —8°,44.	
" 2 <sup>e</sup> expérience.	—8°,43		
Moyenne des quatre expériences. —8°,37.			

### *Dissolutions de sulfate de soude.*

Sulfate de soude 6<sup>g</sup>,173 ; densité 1,0059.

Tube A M I vide 12<sup>g</sup>,381, plein 13<sup>g</sup>,616 ; liquide 1<sup>g</sup>,235 ; densité 1,0059 ; rapport 0,00003225.

La dilatation d'un volume égal de verre pour 15 degrés était 11 divisions 86 cent.

Divisions.	Température.
41,50	+5°,45
41,20	3 ,74
41,82	2 ,58
42,77	1 ,59
45,50	0 ,00

Maximum. +2°,52.

Congélation dans l'état d'agitation à —0°,17.

Sulfate de soude 12<sup>g</sup>,346 ; densité 1,0116.

Tube A M I vide 14<sup>g</sup>,862, plein 17<sup>g</sup>,627 ; liquide 2<sup>g</sup>,765 ; rapport 0,00001448.

La dilatation pour 15 degrés d'un volume égal de verre était 26 divisions 40 cent.

Divisions.	Température.
70,15	6°,58
63,32	2°,97
63,46	2°,36
63,77	1°,86
65,45	0°,81
67,50	0°,00

Maximum.  $+1^{\circ},15$ .

Congélation dans l'état d'agitation à  $-0^{\circ},36$ .

Sulfate de soude  $24^{\text{s}},692$ .

Tube A M I vide  $14^{\text{s}},494$ , plein  $17^{\text{s}},783$ ; liquide  $3^{\text{s}},289$ ; densité  $1,0225$ ; rapport  $0,00001231$ .

La dilatation d'un volume égal de verre pour  $15$  degrés était  $31$  divisions.

1 <sup>o</sup> Expérience.		2 <sup>o</sup> Expérience.	
Divisions.	Température.	Divisions.	Température.
54,95	$+3^{\circ},03$	53,35	$+2^{\circ},00$
52,00	1°,83	50,80	1°,67
50,60	0°,67	49,47	0°,43
50,45	0°,00	49,40	0°,00
51,42	$-1^{\circ},07$	50,25	$-0^{\circ},93$
51,80	$-1^{\circ},32$	52,39	$-2^{\circ},08$
55,06	$-2^{\circ},52$	55,92	$-3^{\circ},05$

Maximum. 1<sup>o</sup> expérience.  $-1^{\circ},47$   
 " 2<sup>o</sup> expérience.  $-1^{\circ},55$  } Moyenne.  $-1^{\circ},51$ .

Congélation dans l'état d'agitation à  $-0^{\circ},68$ .

Sulfate de soude  $37^{\text{s}},039$ ; densité  $1,0339$ .

Tube A M I vide  $14^{\text{s}},809$ , plein  $18^{\text{s}},176$ ; liquide  $3^{\text{s}},367$ ; rapport  $0,00001215$ .

La dilatation d'un volume égal de verre pour  $15$  degrés était  $31$  divisions  $47$  cent.

1 <sup>re</sup> Expérience.		2 <sup>e</sup> Expérience.	
Divisions.	Température.	Divisions.	Température.
82,59	+1°,81	70,18	+1°,86
75,40	0,00	69,87	0,00
73,15	-1,01	67,47	-0,99
71,94	-2,08	66,27	-1,85
72,11	-3,27	66,12	-3,06
73,88	-4,37	68,42	-4,55
77,15	-5,59	71,00	-5,40

Maximum. 1<sup>re</sup> expérience. -4°,34 } Moyenne. -4°,33.  
 " 2<sup>e</sup> expérience. -4°,31 }

Congélation dans l'état d'agitation à -2°,30.

Sulfate de soude 74<sup>s</sup>,078 ; densité 1,0657.

Tube A vide 22<sup>s</sup>,697, plein 26<sup>s</sup>,662 ; liquide 3<sup>s</sup>,965 ;  
 rapport 0,00001463.

La dilatation d'un volume égal de verre pour 15 degrés était 26 divisions 14 cent.

1 <sup>re</sup> Expérience.		2 <sup>e</sup> Expérience.	
Divisions.	Température.	Divisions.	Température.
166,40	+ 0°,00	167,45	+ 0°,00
145,85	- 2,80	134,04	- 5,00
137,57	- 4,21	128,30	- 6,42
128,34	- 6,20	124,39	- 7,74
124,45	- 7,38	120,95	-10,57
120,24	- 9,77	122,40	-12,27
120,04	-10,97	125,77	-13,74
121,39	-12,19	130,52	-14,74
127,00	-14,10		

Maximum. 1<sup>re</sup> expérience. -12°,10 } Moyenne. -12°,26.  
 " 2<sup>e</sup> expérience. -12°,41 }

Congélation dans l'état d'agitation à -2°,39.

*Dissolutions de carbonate de potasse.*

Carbonate de potasse 37,039; densité 1,0328.

Tube C S I vide 16<sup>s</sup>,742, plein 20<sup>s</sup>,722; liquide 3<sup>s</sup>,980; rapport 0,00007642.

La dilatation d'un volume égal de verre pour 15 degrés était 50,05 divisions.

1 <sup>re</sup> Expérience.		2 <sup>e</sup> Expérience.	
Divisions.	Température.	Divisions.	Température.
115,07.	0°,00	47,27	+2°,93
110,95	-1°,94	28,97	0,00
112,07	-3°,22	25,92	-1°,37
116,90	-4°,59	25,95	-2°,81
		31,12	-4°,67
		46,82	-6°,87
		64,76	-8°,27

Maximum. 1<sup>re</sup> expérience. -3°,76 } Moyenne. -3°,95.  
 " 2<sup>e</sup> expérience. -4°,14 }

Congélation dans l'état d'agitation, -3°,21.

Carbonate de potasse 74,078; densité 1,0640.

Tube C S I vide 15<sup>s</sup>,467, plein 18<sup>s</sup>,640; liquide 3<sup>s</sup>,173; rapport 0,000009874.

La dilatation d'un volume égal de verre pour 15 degrés était 38 divisions 74 cent.

1 <sup>re</sup> Expérience.	
Divisions.	Température.
107,55	0°,00
82,17	-2°,54
55,90	-6°,39
47,25	-8°,97
46,50	-10°,59
51,30	-13°,16



Tube C S I vide 15<sup>s</sup>,158, plein 17<sup>s</sup>,475; liquide 2<sup>s</sup>,317; rapport 0,0001352.

La dilatation d'un volume égal de verre pour 15 degrés était 28 divisions 29 cent.

Divisions.	Température.
114,70	0°,00
91,10	— 3 ,37
74,90	— 6 ,93
69,17	—10 ,59
72,00	—12 ,73

Gelé à —14°,5.

Maximum. 1<sup>re</sup> expérience. —12°,64 } —12°,41.  
 „ 2<sup>e</sup> expérience. —12 ,18 }

Congélation dans l'état d'agitation, —2°,25.

### *Dissolutions de carbonate de soude.*

Carbonate de soude 37,039; densité 1,0387. Tube ma 1, vide, 14<sup>s</sup>,915; plein 18<sup>s</sup>,689; liquide 3<sup>s</sup>,774; rapport 0,0001090; dilatation d'un volume égal de verre, pour 15 degrés, 35,09 divisions.

1 <sup>re</sup> Expérience.		2 <sup>e</sup> Expérience.	
Divisions.	Température.	Divisions.	Température.
80,00	0°,00	63,50	0°,00
69,92	—1 ,94	56,40	—1 ,37
65,25	—3 ,22	50,41	—2 ,81
62,80	—4 ,59	46,82	—4 ,67
63,00	—6 ,39	47,80	—6 ,87
67,90	—8 ,15	52,90	—8 ,27

Maximum. 1<sup>re</sup> expérience. —6°,99 } Moyenne. —7°,01  
 „ 2<sup>e</sup> expérience. —7 ,03 }

Congélation dans l'état d'agitation, —2°,85.

Carbonate de soude 74,078; densité 1,0746. Tube *ma* 1, vide 14<sup>g</sup>,256; plein 18<sup>g</sup>,096; liquide 3<sup>g</sup>,840; rapport 0,0001095; dilatation d'un volume égal de verre, pour 15 degrés, 34,93 divisions.

1 <sup>re</sup> Expérience.		2 <sup>e</sup> Expérience.	
Divisions.	Température.	Divisions.	Température.
72,47	— 2°,54	82,60	0°,00
47,45	— 6°,39	64,25	— 3°,37
33,95	— 8°,97	49,00	— 6°,93
27,70	—10°,59	37,78	—10°,59
20,10	—13°,16	33,15	—12°,73
18,70	—15°,54	37,47	—14°,34
22,60	—17°,66	33,30	—16°,70

Maximum. 1<sup>re</sup> expérience. —17°,19 }  
 " 2<sup>e</sup> expérience. —17°,40 } Moyenne. —17°,30.

Congélation dans l'état d'agitation, —2°,20.

### *Dissolutions de sulfate de cuivre.*

#### Sulfate de cuivre.

Ce sel a suivi la marche générale; mais les réservoirs des tubes se brisent presque toujours avant le maximum, par suite de la précipitation d'une faible quantité de sel.

Une dissolution, renfermant 57,996 de sel cristallisé, sur 997,45 d'eau, a gelé à — 1°,32, dans l'état d'agitation, et a présenté le maximum à — 0°,62

Une dissolution, renfermant une quantité double de sel, a donné le maximum vers — 6 degrés.

### *Dissolutions de potasse pure.*

Potasse pure 37,039; densité 1,0319.

Tube *a* vide 17<sup>g</sup>,850; plein 22<sup>g</sup>,289; liquide 4<sup>g</sup>,430;

rapport 0,00004142; dilatation pour un volume égal de verre, pour 15 degrés, 9,23 divisions.

1 <sup>re</sup> Expérience.		2 <sup>e</sup> Expérience.	
Divisions.	Température.	Divisions.	Température.
137,67	0°,00	137,30	0°,00
135,52	-1,94	136,06	-1,37
135,00	-3,22	135,15	-2,81
134,90	-4,59	134,47	-4,67
135,75	-6,39	136,15	-6,87
137,91	-8,15	138,17	-8,27

Maximum. 1<sup>re</sup> expérience. -5°,75 } Moyenne. -5°,64.  
 " 2<sup>e</sup> expérience. -5°,53 }

Congélation dans l'état d'agitation à -2°,10.

Potasse pure 74,078; densité 1,0619.

Tube 2V, vide 17<sup>g</sup>,256; plein 21<sup>g</sup>,836; liquide 4<sup>g</sup>,580; rapport 0,00004133; dilatation d'un volume égal de verre, pour 15 degrés, 9,47 divisions.

1 <sup>re</sup> Expérience.		2 <sup>e</sup> Expérience.	
Divisions.	Température.	Divisions.	Température.
148,00	0°,00	147,80	0°,00
139,80	-2,54	136,62	-3,37
129,35	-6,39	127,80	-6,93
124,32	-8,97	121,60	-10,59
122,15	-10,59	119,70	-12,73
119,90	-13,16	119,00	-14,30
119,95	-16,10	119,96	-15,86

Tube 2V, vide 18<sup>g</sup>,095; plein 23<sup>g</sup>,532; liquide 4<sup>g</sup>,437; rapport 0,00003472; dilatation d'un volume égal de verre, pour 15 degrés, 11,01 divisions.

3<sup>e</sup> Expérience.

Divisions.	Température.
139,10	0°,00
122,77	— 4,26
112,07	— 8,44
108,05	—10,81
105,75	—12,85
104,84	—15,16
105,95	—17,14

## Maximum.

1 <sup>re</sup> expérience	—15°,83.
2 <sup>e</sup> „	—15,41.
3 <sup>e</sup> „	—16,52.

La moyenne des trois expériences est —15°,95.

Congélation dans l'état d'agitation, —4°,33.

Les trois expériences présentent une trop grande discordance entre elles, puisque l'erreur probable peut être de 0,4 de degré; néanmoins, le résultat est d'accord avec la marche générale du phénomène. Quoi qu'il en soit, les trois dernières expériences seront répétées, parce que le maximum me paraîtrait devoir être un peu plus bas.

*Dissolutions de l'alcool.*

Alcool. Une dissolution renfermant 37,039 d'alcool, sur 997,45 d'eau, a donné un maximum de densité; une dissolution contenant une quantité double a donné également un maximum. La congélation de cette dernière, dans l'état d'agitation, était à — 2°,83, et le maximum à + 2°,23. Nous rapportons les deux expériences qui ont fourni ce dernier résultat.

Alcool 74,078; densité 0,9884.

Tube *a*, vide 22<sup>s</sup>,728; plein 26<sup>s</sup>,661; liquide 3<sup>s</sup>,933; rapport 0,00001368; dilatation d'un volume de verre égal, pour 15 degrés, 27,96 divisions.

1<sup>re</sup> Expérience.

Divisions.	Température.
105,62	+6°,44
102,17	4 ,62
103,77	2 ,27
111,32	0 ,00
122,32	-1 ,60

2<sup>e</sup> Expérience.

Divisions.	Température.
106,40	+6°,75
102,32	4 ,30
103,57	2 ,50
111,65	0 ,00
129,10	-2 ,52
170,90	-6 ,39

Maximum  $\left\{ \begin{array}{l} 1^{\text{re}} \text{ expérience} \\ 2^{\text{e}} \text{ expérience} \end{array} \right. \begin{array}{l} +2^{\circ},21 \\ +2^{\circ},39 \end{array} \left\{ \begin{array}{l} \text{Moyenne} \\ \text{Moyenne} \end{array} \right. +2^{\circ},30$

Congélation dans l'état d'agitation. . . . - 2°,83.

*Dissolutions de l'acide sulfurique.*

Acide sulfurique 6,173; densité 1,0043.

Tube *x*, vide 15<sup>s</sup>,511; plein 16<sup>s</sup>,176; liquide 0<sup>s</sup>,665; rapport 0,00002317; dilatation d'un volume égal de verre, pour 15 degrés, 16,50 divisions.

## Expérience.

Divisions.	Température.
66,15	+ 5°,45
65,75	3 ,74
64,45	2 ,58
67,60	1 ,50
71,00	0 ,00

Maximum +2°,18.

Congélation dans l'état d'agitation -0°,21.

Acide sulfurique 12,346; densité 1,0084.

Tube *x*, vide 15<sup>s</sup>,938; plein 17<sup>s</sup>,968; liquide 2<sup>s</sup>,030; rapport 0,00007623; nombre de divisions pour la dilatation d'un égal volume de verre, 50,17 divisions.

Expérience.

Divisions.	Température.
81,58	+6°,58
67,60	2,97
67,50	2,36
67,90	1,86
70,05	0,81
73,00	0,00

Maximum +0°,60.

Congélation dans l'état d'agitation — 0°,44.

Acide sulfurique 24,692; densité 1,0165.

Tube *x*, vide 16<sup>s</sup>,184; plein 18<sup>s</sup>,974; liquide 2<sup>s</sup>,790; rapport 0,00005591; nombre de divisions pour la dilatation d'un égal volume de verre, pour 15 degrés, 68,41 divisions.

1<sup>re</sup> Expérience.

Divisions.	Température.
85,15	+3°,03
79,97	1,83
73,60	0,67
72,15	0,00
73,00	—1,07
73,55	—1,32
79,42	—2,52

2<sup>e</sup> Expérience.

Divisions.	Température.
62,00	+2°,79
55,05	1,67
51,14	0,43
50,50	0,00
51,47	—0,93
55,00	—2,80
62,58	—3,05

Maximum } 1<sup>re</sup> expérience —1°,8  
 } 2<sup>e</sup> expérience —2,04 } Moyenne —1°,92

Congélation dans l'état d'agitation — 1°,09.

Acide sulfurique 37,039; densité 1,0241.

Tube *x*, vide 16<sup>g</sup>,915; plein 19<sup>g</sup>,901; liquide 2<sup>g</sup>,986; rapport 0,00005263; dilatation d'un volume égal de verre, pour 15 degrés, 72,67 divisions.

1<sup>re</sup> Expérience.

Divisions.	Température.
108,75	0°,08
101,94	—1°,01
97,47	—2°,08
96,19	—3°,27
98,47	—4°,37
104,51	—5°,59

2<sup>e</sup> Expérience.

Divisions.	Température.
95,25	0°,00
88,22	—0°,99
84,37	—1°,85
82,07	—3°,06
85,21	—4°,55
89,78	—5°,40

Maximum } 1<sup>re</sup> expérience —4°,94 } Moyenne —5°,02  
 } 2<sup>e</sup> expérience —5°,10 }

Congélation dans l'état d'agitation. . . —1°,34

Acide sulfurique 74,078; densité 1,0464.

Tube *2v*, vide 16<sup>g</sup>,493; plein 19<sup>g</sup>,945; liquide 3<sup>g</sup>,452; rapport 0,00005390; dilatation d'un volume égal de verre, pour 15 degrés, 70,96 divisions.

1<sup>re</sup> Expérience.

Divisions.	Température.
148,15	+ 0°,00
140,97	— 2°,80
138,06	— 4°,21
134,47	— 6°,20
132,86	— 7°,38
130,49	— 9°,77
130,01	—10°,97
129,76	—12°,19
130,27	—14°,10

2<sup>e</sup> Expérience.

Divisions.	Température.
148,20	0°,00
136,39	— 5°,00
134,15	— 6°,42
132,37	— 7°,74
130,11	—10°,57
129,75	—12°,27
130,07	—13°,74
130,95	—14°,74

Maximum  $\left\{ \begin{array}{l} 1^{\text{re}} \text{ expérience} \quad +13^{\circ},89 \\ 2^{\text{e}} \text{ expérience} \quad +13^{\circ},53 \end{array} \right\}$  Moyenne  $-13^{\circ},72$

Congélation dans l'état d'agitation. . . .  $-2^{\circ},75$ .

Si l'on examine les différens nombres relatifs au maximum des dissolutions aqueuses, on voit qu'ils indiquent que l'abaissement de ce point au dessous de  $+4^{\circ}$ , qui est le point maximum de l'eau pure, croît proportionnellement à la quantité de matière ajoutée à l'eau.

Premier exemple. — *Chlorure de sodium*.

Quantité de sel 12,346 sur 997,45 d'eau.

Maximum de densité  $+1^{\circ},19$ , abaissement  $2^{\circ},81$

Quantité double de sel 24,69

Maximum de densité  $-1^{\circ},69$ , abaissement  $5^{\circ},69$

Quantité triple 37,039

Maximum de densité  $-4^{\circ},75$ , abaissement  $8^{\circ},75$

Quantité sextuple 74,078, abaissement  $20^{\circ}$

Maximum de densité  $-16^{\circ}$ .

Deuxième exemple. — *Sulfate de potasse*.

Quantité de sel 6,173 pour 997,45 d'eau.

Maximum  $+2^{\circ},92$ , abaissement  $1^{\circ},08$

Quantité double de sel 12,346

Maximum  $+1^{\circ},91$ , abaissement  $2^{\circ},09$

Quantité quadruple 24,692

Maximum  $-0^{\circ},11$ , abaissement  $4^{\circ},11$

Quantité sextuple 37,039

Maximum  $-2^{\circ},28$ , abaissement  $6^{\circ},28$

Quantité douze fois plus grande 74,048

Maximum  $-8^{\circ},37$ , abaissement  $12^{\circ},37$



Les autres dissolutions donnent des résultats analogues.

Ce ne sont ni les substances les plus solubles, ni les substances dont le point de congélation est le plus bas, qui abaissent le plus le maximum, comme on le voit par le tableau suivant :

37,39 de matière sur 997,45 d'eau.

	Maximum.	Congélation dans l'état d'agitation.
Chlorure de sodium	— 4°,75	— 2°,77
Chlorure de calcium	— 3°,92	— 3°,92
Sulfate de potasse	— 2°,28	— 2°,09
Sulfate de soude	— 4°,33	— 2°,30
Carbonate de potasse	— 3°,95	— 3°,21
Carbonate de soude	— 7°,01	— 2°,85
Sulfate de cuivre supposé à l'état anhydre	— 0°,62	— 1°,32
Potasse pure	— 5°,64	— 2°,10

Le chlorure de sodium retarde la congélation plus que le chlorure de calcium ; il abaisse moins le maximum. Le carbonate de soude et le carbonate de potasse présentent un résultat analogue.

Pour le chlorure de sodium et le chlorure de calcium, c'est le corps qui a le poids atomique le plus grand qui abaisse le plus le maximum. C'est le contraire pour le carbonate de potasse et le carbonate de soude.

L'anomalie du maximum de densité présenté par l'eau, qui augmente considérablement de volume au moment du passage de l'état liquide à l'état solide, porte à chercher s'il n'existe pas une certaine corrélation entre l'ac-

croissement de volume dans la congélation et l'existence d'un maximum de densité.

On sait que la fonte et quelques alliages augmentent de volume en se solidifiant. Mais dans l'état actuel de la physique, les recherches qui nous occupent sont limitées aux corps dont les points de fusion sont au dessous de la température de la fusion du verre.

Le procédé qui paraît le plus propre à conduire à une solution de la question, est de construire avec chaque corps un thermomètre analogue au thermomètre à mercure, et d'en comparer la marche à la marche de celui-ci. Ce sujet offre, comme on pense bien, beaucoup de difficultés de manipulation.

J'ai expérimenté d'abord sur l'acide margarique, l'acide oléique, la stéarine, l'huile d'olive, la cétine, la parafine et la naphthaline. Ces sept substances peuvent à peu près représenter les corps organiques non azotés fusibles. Ils subissent tous une *diminution* de volume considérable dans leur solidification. Ils se *contractent* tous en se refroidissant au dessus et au dessous de la température de la congélation. Ils n'ont donc pas de maximum de densité. Le soufre se contracte aussi beaucoup quand il se solidifie. Il ne présente pas non plus de maximum de densité aux environs de la congélation ; mais il a une dilatation dont le coefficient diminue avec la température. Il restera à voir le phosphore, les métaux et les alliages très fusibles.

*Conclusion.* — 1° Le maximum de densité de l'eau pure, déterminé par deux procédés différents, est à  $+4^{\circ}$ .

2° Au dessous du maximum, la dilatation par le froid est plus considérable que la dilatation par la cha-

leur au dessus du même point. La différence est très petite. On examinera dans un nouveau travail s'il n'est pas possible de la rendre nulle.

3° L'eau de mer et toutes les dissolutions aqueuses ont un maximum de densité.

4° Le maximum de densité baisse plus rapidement que le point de congélation.

5° L'abaissement de la congélation au dessous du zéro et l'abaissement du maximum au dessous du 4, sont sensiblement proportionnels à la quantité de matière étrangère ajoutée à l'eau. (*Voy. le Mémoire sur la congélation, Compte rendu, t. v, p. 21.*)

---

*Mémoire sur l'Huile de Pommes de Terre et ses  
Combinaisons ;*

PAR M. AUGUSTE CAHOURS.

M. Dumas a fait connaître, il y a quelques années, à l'occasion d'un beau travail sur les huiles volatiles, la composition de l'huile essentielle de pommes de terre, dans un mémoire inséré dans le tome LVI des *Annales de Chimie et de Physique*. Cette matière, remarquable tant par la simplicité de sa composition et l'ensemble de ses propriétés que par la constance de son point d'ébullition, se range dans la classe des principes immédiats

les mieux définis. Ayant eu à ma disposition une certaine quantité de cette huile, j'entrepris de la soumettre à un examen approfondi, et je publiai sur ce sujet une première note insérée dans le *Compte rendu des séances de l'Académie des Sciences*, en mars 1837. Je fis connaître dans cette note plusieurs expériences qui me permettaient de regarder cette substance comme un analogue de l'alcool; mais je ne possédais vraiment alors que trop peu de données pour lui assigner un rang fixe et précis : j'ai depuis obtenu des résultats qui ont réalisé mes prévisions et me déterminent aujourd'hui à la considérer comme un alcool particulier isomorphe avec l'alcool ordinaire et appartenant à la série intéressante qui comprend ce dernier corps, l'esprit de bois et l'éthyl. Le poids atomique assez élevé de cette substance, et quelques particularités relatives au carbure d'hydrogène qui en constitue le radical, ne m'ont pas permis d'obtenir les nombreuses combinaisons correspondantes aux éthers à base de méthylène et d'hydrogène bicarboné. Néanmoins il me semble résulter des faits que j'ai observés, et que j'exposerai dans le cours de ce mémoire, qu'on sera obligé d'admettre dans l'huile de pommes de terre et les combinaisons qui en dérivent, l'existence d'un radical particulier  $C^{10}H^{10}$ , qu'on peut facilement obtenir à l'état isolé. L'existence de ce radical une fois admise, les combinaisons auxquelles il donne naissance peuvent se formuler d'une manière nette et facile; ainsi l'on aura :

- $C^{40} H^{40}$ ..... amilène.  
 $C^{20} H^{20}, H^4 O^2$ ..... bihydrate ou huile de pommes  
 de terre.  
 $C^{20} H^{20}, H^2 O$ ..... monohydrate; inconnu.  
 $C^{20} H^{20}, Br H^2$ ..... bromhydrate d'amilène.  
 $C^{20} H^{20}, I^2 H^2$ ..... iodhydrate d'amilène.  
 $2S O^5, C^{20} H^{20}, H^2 O$  bisulfate d'amilène correspon-  
 dant à l'acide sulfovinique.  
 $S O^5, Ba O + S O^5, C^{20} H^{20}, H^2 O + H^4 O^2$  sulfoami-  
 late de baryte.

Après avoir considéré ces diverses combinaisons d'une manière générale, je vais m'efforcer de tracer leur histoire particulière.

*Bihydrate d'amilène, ou huile essentielle de pommes de terre.*

C'est un liquide huileux, incolore, très fluide, volatil, doué d'une odeur forte et d'une saveur âcre et brûlante. Respirée à l'état de vapeur, cette huile occasionne un serrement de poitrine et provoque fortement la toux. Elle ne s'enflamme que difficilement; il faut pour cela qu'elle ait été échauffée, elle brûle alors avec une flamme d'un bleu très pur. A l'état de pureté, elle entre en ébullition à 132 degrés sous la pression de  $0_m,76$ ; sa pesanteur spécifique est égale à 0,8184 à la température de 15 degrés. Placée dans un flacon rempli d'air, et que j'ouvris fréquemment dans l'espace de deux années, cette huile n'éprouva qu'une altération peu sensible; elle possédait seulement alors une réaction faiblement acide;

agitée avec de la magnésie caustique, une petite portion de cette base se dissolvait. En faisant évaporer à une douce chaleur le sel magnésien, j'obtins une masse douée d'une structure cristalline, soluble dans l'eau, qui, décomposée par un acide, laissait dégager une substance huileuse présentant beaucoup d'analogie avec les acides gras volatils (1).

Mise en contact avec l'acide hydrochlorique gazeux desséché, cette huile en absorbe promptement des quantités considérables, dégage de la chaleur et brunit. L'acide sulfurique concentré la dissout à une douce chaleur en se colorant en rouge violacé, et donne un composé analogue à l'acide sulfovinique. Distillée avec du phosphore et du brôme ou de l'iode, elle donne naissance à des composés du genre des éthers. Lorsqu'on y fait passer pendant quelques heures du chlore gazeux desséché, ce gaz est absorbé; l'huile s'échauffe, laisse dégager beaucoup d'acide hydrochlorique et donne un produit qui se rapproche beaucoup du chloral. Enfin, distillée à plusieurs reprises sur de l'acide phosphorique anhydre, elle laisse dégager un carbure d'hydrogène volatil.

Je n'insisterai pas davantage sur les propriétés de cette huile; je n'ai plus que quelques mots à dire sur la méthode à suivre pour se la procurer à l'état de pureté.

Le résidu de la rectification de l'alcool dans les distilleries d'eau-de-vie de fécule contient cette substance mêlée d'une assez grande quantité d'alcool; aussi le

---

(1) La trop faible quantité de matière que j'ai obtenue dans cette circonstance ne m'a pas permis d'en faire l'analyse.

point d'ébullition de l'huile brute se trouve-t-il ordinairement placé entre 90° et 95°. Pour la purifier on l'agite à plusieurs reprises avec de l'eau, et on la distille ensuite jusqu'à ce que son point d'ébullition soit parvenu à 132°; à cette époque on change de récipient et l'on obtient un liquide dont le point d'ébullition ne varie plus pendant toute la durée de la distillation. Une nouvelle rectification donne un produit parfaitement pur.

Soumise à l'analyse, cette huile m'a donné les résultats suivans :

I. 0g,280 m'ont donné, par leur combustion avec l'oxide de cuivre, 0,343 eau et 0,696 acide carbonique.

II. 0g,320 de la même huile ont donné 0,372 eau et 0,787 acide carbonique.

Ce qui donne pour 100 parties :

	Trouvé.		
	I.	II.	Calculé.
Carbone . . . . .	68,90	68,12	68,63
Hydrogène . . . . .	13,58	13,46	13,43
Oxigène . . . . .	17,52	17,42	17,94
	100,00	100,00	100,00

Ces analyses confirment entièrement les résultats obtenus antérieurement par M. Dumas, et conduisent à la formule  $C^{20}H^{24}O^2$ , que ce savant chimiste avait admise. Les nombres déduits de la détermination de la densité de la vapeur conduisent à considérer la formule ci-dessus comme en représentant quatre volumes; formule qu'on peut décomposer en  $C^{20}H^{20}$ ,  $H^4O^2$ , et qui permet de

considérer cette substance comme formée d'un hydrogène carboné isomère du gaz oléfiant et de vapeur aqueuse.

*Action de l'acide sulfurique sur l'huile de pommes de terre.*

Lorsqu'on met en contact parties égales en poids d'huile de pommes de terre et d'acide sulfurique à 66 degrés, le mélange se colore fortement et s'échauffe sans qu'il se dégage d'acide sulfureux, la réaction s'accomplit tout entière sans même qu'on soit obligé de chauffer le mélange. Dans cette circonstance il se produit un acide particulier qu'on peut facilement isoler de l'acide sulfurique en excès en neutralisant la liqueur acide par le carbonate de baryte. On obtient de cette manière du sulfate de baryte et un sel soluble de cette base. Dans cet état ce sel n'est pas pur, il se trouve souillé par une matière brune dont on peut facilement le débarrasser en concentrant la dissolution à une douce chaleur jusqu'à ce qu'elle soit susceptible de cristalliser par refroidissement. Les cristaux desséchés sur du papier à filtre sont redissous dans l'eau et agités avec du charbon animal. La liqueur filtrée est incolore ; abandonnée à l'évaporation spontanée, elle laisse déposer le sel en feuillets nacrés. Deux ou trois cristallisations successives suffisent pour donner un produit parfaitement pur.

Lorsqu'on verse peu à peu de l'acide sulfurique dans la dissolution du sel de baryte, il se forme un précipité de sulfate de cette base, et l'on obtient un liquide qui, très concentré, est légèrement sirupeux ; c'est une dissolution de l'acide sulfoamilique dans l'eau ; une seule



fois j'ai obtenu cet acide à l'état cristallisé par évaporation spontanée ; il se présentait sous forme de petites aiguilles très fines. Cet acide est très soluble dans l'eau et dans l'alcool, sa saveur est à la fois acide et amère ; il rougit fortement la teinture de tournesol ; très concentré, il se décompose par l'ébullition, de l'huile se régénère, et l'on obtient de l'acide sulfurique libre ; la même décomposition s'opère dans le vide en très peu de temps. Cet acide ne produit de précipité dans aucune dissolution saline. J'ai étudié quelques uns des sels qu'il forme en s'unissant aux bases ; je me suis principalement attaché à en faire une étude comparative avec les sulfovinates correspondans ; je vais en tracer l'histoire.

### *Sulfoamilate de potasse.*

Ce sel est solide, incolore, très amer, très soluble dans l'eau à chaud et à froid, soluble dans l'alcool ; sa dissolution aqueuse, saturée à la température ordinaire, le laisse déposer par évaporation spontanée sous forme d'aiguilles fines groupées autour d'un centre commun ; quelquefois il affecte des formes moins nettes et se présente sous forme d'écailles. Séché dans le vide, ce sel m'a donné les résultats suivans à l'analyse :

1<sup>g</sup>,15 de sulfoamilate de potasse ont donné, par leur combustion avec l'oxide de cuivre :

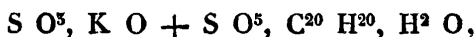
Eau .....	0,538
Acide carbonique...	1,219

1 gramme de ce même sel séché dans le vide et brûlé

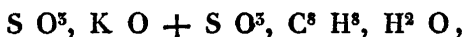
dans une capsule de platine, m'a donné un résidu de 0,422 de sulfate de potasse. Ce qui donne :

	Trouvé.	Calculé.
Carbone . . . . .	29,39	29,56
Hydrogène . . . . .	5,13	5,32
Oxigène . . . . .	3,89	3,86
Acide sulfurique . . .	19,38	19,31
Sulfate de potasse . . .	42,21	41,95
	100,00	100,00

Nombres qui conduisent évidemment, pour la composition de ce sel, à la formule rationnelle



qui correspond parfaitement à



qui représente le sulfovinat de la même base.

### *Sulfoamilate de baryte.*

Ce sel se présente sous forme de lamelles nacrées très brillantes ; il est inodore, sa saveur est fortement amère ; il est très soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool plus à chaud qu'à froid, à peine soluble dans l'éther. Soumis à la distillation sèche, ce sel commence à se décomposer à une température un peu supérieure à 200°, et fournit une matière huileuse en laissant pour résidu du sulfate de baryte mêlé de charbon. Bouilli pendant long temps avec de l'eau, ce sel se décompose en donnant naissance à de l'huile qui se régénère, et à de l'acide sulfurique

qui devient libre, et à du sulfate de baryte qui se dépose. Quant à la préparation de ce sel, je l'ai décrite en traitant de l'acide sulfoamilique.

L'analyse du sel séché à 100° m'a fourni les résultats suivans :

18,224 de sulfoamilate de baryte ont donné, par leur combustion avec l'oxide de cuivre :

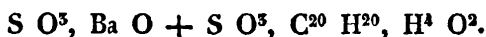
Eau .....	0,544
Acide carbonique ..	1,079

0,805 du même sel, pareillement séché à 100°, ont fourni par la calcination un résidu de sulfate de baryte pesant 0,382.

Ce qui donne :

	Trouvé.	Calculé.
Carbone .....	24,36	25,00
Hydrogène .....	4,93	4,88
Oxigène .....	6,86	6,41
Acide sulfurique .....	16,40	16,31
Sulfate de baryte .....	47,45	47,40
	<hr/>	<hr/>
	100,00	100,00

Nombres qui conduisent évidemment à la formule rationnelle



Le sulfovinat de baryte, séché à 100°, est représenté par la formule



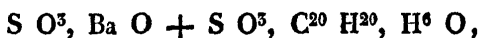
Le même sel de baryte, desséché seulement entre des

doubles de papier joseph , m'a donné par la calcination les résultats suivans :

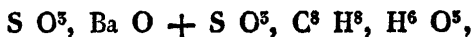
1<sup>g</sup>,163 de ce sel ont donné un résidu de sulfate de baryte pesant 0<sup>g</sup>,530.

0,775 du même sel ont pareillement fourni un résidu de sulfate de baryte pesant 0,351.

Nombres qui s'accordent avec la formule rationnelle



qui correspond à



qui représente la formule rationnelle du sulfovinat de baryte dans les mêmes circonstances.

### *Sulfoamilate de chaux.*

Ce sel se présente sous forme de cristaux mamelonnés parfaitement blancs lorsqu'il est pur; il est gras au toucher, très soluble dans l'eau, et doué d'une saveur amère et légèrement piquante. Soumis à l'action de la chaleur en vases clos, il se détruit en donnant une matière huileuse identique à celle que fournit le sulfoamilate de baryte. Ce sel présente un phénomène observé à l'égard d'un assez grand nombre de sels de chaux, c'est qu'une dissolution aqueuse de ce sel bien limpide, saturée à la température ordinaire, se trouble dès qu'on la porte à l'ébullition.

L'analyse de ce sel, desséché seulement entre des doubles de papier joseph, m'a donné les résultats suivans :

0,950 de ce sel ont fourni, par leur combustion avec l'oxide de cuivre :

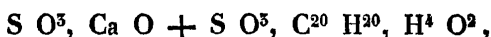
Eau .....	0,513
Acide carbonique...	1,067

En outre, 12,045 de ce même sel a donné, par la calcination, un résidu de sulfate de chaux pesant 0,362.

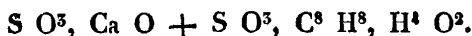
Ce qui donne évidemment pour 100 parties :

	Trouvé.	Calculé.
Carbone .....	31,00	30,93
Hydrogène .....	6,00	6,06
Oxigène .....	8,12	8,10
Acide sulfurique .....	20,25	20,26
Sulfate de chaux .....	34,63	34,65
	<hr/>	<hr/>
	100,00	100,00

Ces résultats conduisent évidemment à la formule rationnelle suivante :



qui s'accorde parfaitement avec celle du sulfovinat de la même base



Ce sel s'obtient en dissolvant le carbonate de chaux dans l'acide sulfoamilique.

### *Sulfoamilate de plomb.*

Ce sel se présente sous forme de petites lamelles d'un beau blanc; il est très soluble dans l'eau, et sa saveur

est sucrée et un peu amère. Lorsqu'on l'abandonne pendant quelque temps au milieu de l'eau à la température ordinaire, il se détruit en partie et laisse précipiter du sulfate de plomb. Cette action destructive se manifeste immédiatement lorsqu'on porte la liqueur à l'ébullition et qu'on l'y maintient quelques instans.

Desséché seulement entre des doubles de papier joseph, ce sel a donné les résultats suivans :

1<sup>g</sup>,250 de ce sel ont fourni un résidu de sulfate de plomb pesant 0,654.

Résultats qui se rapportent évidemment à la formule rationnelle



Ce sel se prépare en dissolvant le carbonate de plomb dans l'acide sulfoamilique.

Le sulfoamilate de cuivre cristallise en lamelles très fines d'un bleu verdâtre à éclat soyeux. Il s'obtient très facilement en décomposant le sulfoamilate de baryte par le sulfate de cuivre. Ce sel est très soluble dans l'eau.

Le sulfoamilate de cobalt se présente sous forme de lames rosées très solubles dans l'eau. Ce sel s'obtient comme le précédent, en versant du sulfate de cobalt dans une dissolution de sulfoamilate de baryte.

Le sulfoamilate d'argent se prépare en traitant à une douce chaleur le carbonate d'argent par l'acide sulfoamilique. Ce sel se présente sous forme de petites lames incolores ; il est très soluble dans l'eau.

*De l'amilène.*

Afin de vérifier l'hypothèse que j'avais admise à l'égard de l'huile de pommes de terre, et prouver par l'expérience que cette substance appartenait au groupe des alcools, il fallait évidemment en isoler le carbure d'hydrogène, que j'en avais considéré comme le radical. En employant le procédé décrit par M. Dumas, qui consiste à distiller la matière sur de l'acide phosphorique anhydre, on réussit complètement. En redistillant à plusieurs reprises le produit de la réaction sur cet acide, puis le distillant enfin sans addition, on obtient un produit parfaitement pur.

Ainsi obtenu, l'amilène se présente sous la forme d'un liquide incolore limpide doué d'une odeur particulière et aromatique, huileux, plus léger que l'eau, bouillant vers 160°, et possédant des propriétés toutes différentes de celles de l'huile qui lui donne naissance.

L'analyse de ce produit l'a fait reconnaître pour un véritable carbure d'hydrogène ayant même composition que le méthylène et le gaz oléfiant, et ne différant de ces derniers que par l'état de condensation de ses élémens.

J'ai fait trois analyses de ce produit, qui m'ont conduit aux nombres suivans :

0,450 matière ont donné, par combustion avec oxide de cuivre,

Eau .....	0,561
Acide carbonique...	1,393

0,400 idem ont donné

Eau.....	0,499
Acide carbonique...	1,242

0,250 de matière ont donné :

Eau .....	0,309
Acide carbonique...	0,777

Ce qui donne pour 100 parties :

	I.	II.	III.	Calculé.
Carbone.....	85,78	85,87	86,00	85,95
Hydrogène...	14,22	14,13	14,00	14,05
	100,00	100,00	100,00	100,00

Afin de déterminer la formule rationnelle qui convient à ce carbure d'hydrogène, j'ai pris la densité de sa vapeur, et celle-ci m'a fourni une anomalie singulière que ne présentent ni le méthylène ni le gaz oléfiant. On peut facilement s'expliquer cette dernière, quand on considère que les carbures d'hydrogène sont généralement plus volatils que les alcools d'où on les extrait, tandis que le contraire a lieu en ce qui touche le carbure de l'huile de pommes de terre ; mais aussi ordinairement un équivalent de ces carbures fournit quatre volumes de vapeur, tandis que dans le cas qui nous occupe un équivalent n'en fournit que deux volumes. Le carbure d'hydrogène que M. Kane extrait de l'esprit pyroacétique, présente la même anomalie ; et je ferai voir, dans des considérations placées à la fin de ce mémoire, que ce phénomène est du même ordre que celui que présente le carbure de l'huile de pommes de terre.



La détermination de la densité de sa vapeur m'a conduit aux résultats suivans :

Température de l'air.....	18°
Température de la vapeur .....	200°
Excès du poids du ballon.....	0 <sup>gr</sup> ,508
Volume du ballon .....	196 <sup>cc</sup>
Baromètre.....	0 <sup>m</sup> ,756
Air restant.....	0

Ce qui conduit au nombre 5,061 pour la densité cherchée ; la densité calculée serait de 4,904.

En effet, on a :

$$\begin{array}{r}
 40 \text{ vol. carbone} \dots\dots\dots 16,864 \\
 40 \text{ vol. hydrogène} \dots\dots\dots 2,752 \\
 \hline
 \phantom{40 \text{ vol.}} \phantom{carbone} \phantom{\dots\dots\dots} 19,616 \\
 \text{Densité calculée} = \frac{19,616}{4} = 4,904
 \end{array}$$

### *De l'hydriodate d'amilène.*

Ce composé se présente comme un liquide incolore plus pesant que l'eau ; sa saveur est piquante et son odeur alliagée. Conservé à la lumière diffuse, il ne s'altère pas ; mais il n'en est plus de même lorsqu'on l'expose à l'action directe des rayons solaires ; on voit alors se manifester au bout de quelque temps une couleur d'un jauné rosé qui n'augmente pas avec le temps, et qui est due à une petite quantité d'iode mis à nu ; quelques gouttes de potasse suffisent pour faire disparaître cette coloration.

Ce liquide entre en ébullition vers 120° sous la pres-

sion de 0<sup>m</sup>,76. Il ne s'enflamme pas par l'approche d'un corps en combustion ; mais lorsqu'on le chauffe au point de le réduire en vapeur et qu'on enflamme celle-ci, elle brûle avec une flamme pourpre. Une dissolution aqueuse de potasse caustique concentrée ne lui fait éprouver qu'une destruction très lente, même à la température de l'ébullition ; il n'en est pas de même d'une dissolution alcoolique de potasse ; dans ce cas l'hydriodate est promptement décomposé, et l'on obtient par le refroidissement une masse d'iodure de potassium qui cristallise.

En soumettant ce composé à l'analyse, on obtient les résultats suivans :

0,420 de matière ont fourni par leur combustion avec l'oxide de cuivre,

Eau .....	0,197
Acide carbonique...	0,472

0,480 idem ont donné :

Eau .....	0,227
Acide carbonique ..	0,539

Ce qui donne pour 100 parties :

	I.	II.	Calculé.
Carbone.....	30,96	31,03	30,83
Hydrogène.....	5,25	5,34	5,53
Iode.....	63,79	63,63	63,64
	<hr/>	<hr/>	<hr/>
	100,00	100,00	100,00

Ce qui conduit à la formule :



Afin de fixer l'atome de ce composé, j'ai pris la densité de sa vapeur ; ce qui m'a donné :

Température de l'air.....	20°
Température de la vapeur ..	149°
Excès du poids du ballon ...	1 <sup>gr</sup> ,277
Capacité du ballon .....	291 <sup>cc</sup>
Baromètre .....	0 <sup>m</sup> ,756
Air restant.....	0

Ce qui conduit au nombre 6,675 pour la densité cherchée.

La densité calculée est 6,79.

En effet , on a :

20 vol. carbone.....	8,432	
22     hydrogène ...	1,513	
2     iode .....	17,240	
	<hr/>	
	27,185	
	<hr/>	
	4	= 6,796

L'examen de ces nombres fait apercevoir de suite une analogie frappante entre ce composé et l'éther hydriodique.

L'hydriodate d'amilène se prépare en faisant réagir à une douce chaleur un mélange de 8 parties d'iode, 15 d'huile et 1 de phosphore , et distillant lentement le mélange. Le liquide obtenu est lavé à l'eau à plusieurs reprises , puis mis en digestion sur du chlorure de calcium calciné , et distillé ensuite deux ou trois fois.

Dans cet état on peut le considérer comme pur.

*Bromhydrate d'amilène.*

Ce composé est liquide, incolore, volatil, plus pesant que l'eau, doué d'une saveur âcre et d'une odeur à la fois alliacée et piquante. Il ne s'altère ni par la lumière diffuse, ni par son exposition à l'action directe des rayons solaires. Il distille sans éprouver la moindre altération, ne s'enflamme que difficilement par l'approche d'un corps en combustion; sa vapeur brûle avec une flamme verdâtre. La potasse ou la soude caustique en dissolution dans l'eau ne lui font subir qu'une altération très lente; dissoutes dans l'alcool, ces bases l'altèrent promptement; il se forme des bromures métalliques; ce composé est soluble dans l'alcool et l'éther.

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

0,450 ont donné par leur combustion avec l'oxide de cuivre :

Eau .....	0,304
Acide carbonique . . .	0,682

Ce qui donne pour la composition en centièmes :

	Trouvé.	Calculé.
Carbone .....	41,79	41,69
Hydrogène .....	7,55	7,47
Brôme .....	50,66	50,84
	<hr/>	<hr/>
	100,00	100,00

Ce qui conduit évidemment à la formule rationnelle



*Chloramilal.*

Lorsqu'on fait passer pendant quelques heures un courant de chlore sec dans 25 à 30 grammes d'huile de pommes de terre en refroidissant au commencement de l'expérience le vase qui la contient, celle-ci brunit, s'échauffe fortement, et finit même par entrer en ébullition; il faut vers la fin de l'opération approcher quelques charbons ardents du vase pour favoriser l'action du chlore(1). Quand celle-ci est terminée, on obtient un liquide brun, huileux, plus pesant que l'eau, et doué d'une odeur forte et désagréable. On le lave à plusieurs reprises avec de l'eau tenant en dissolution du carbonate de soude, on le fait digérer sur du chlorure de calcium calciné, puis on le distille deux ou trois fois, on obtient ainsi un liquide légèrement jaunâtre. Sa saveur, qui paraît nulle au premier abord, devient bientôt très âcre, et son odeur provoque la toux. Il entre en ébullition vers la température de 180°. Il est insoluble dans l'eau, insoluble dans les dissolutions alcalines, soluble dans l'alcool et dans l'éther. Sa dissolution alcoolique ne précipite pas la dissolution alcoolique de nitrate d'argent lorsqu'il est récemment préparé; mais au bout de quelque temps il devient acide, et une certaine quantité d'acide hydrochlorique se trouve mise à nu. Ce composé paraît être à l'huile de pommes de terre ce que le chloral est à l'alcool.

---

(1) Pendant tout le courant de la réaction, il se dégage du gaz hydrochlorique en abondance.

M. Dumas ayant reconnu que lorsqu'on soumet l'alcool à l'action du chlore, 4 atomes d'hydrogène disparaissent sans remplacement, il était curieux de déterminer si le chlore en cette circonstance se comporterait d'une manière analogue; c'est ce que l'expérience a pleinement confirmé.

L'analyse de ce produit m'a fourni les résultats suivants :

0g,340 de matière ont donné, par leur combustion avec l'oxide de cuivre,

Eau .....	0,188
Acide carbonique...	0,543

0g,380 de la même matière ont donné :

Eau .....	0,198
Acide carbonique...	0,610

D'une autre part j'ai déterminé directement le chlore en employant la méthode indiquée par M. Dumas.

0,400 de matière m'ont donné 0,621 de chlorure d'argent; ce qui représente 0,1535 de chlore.

On a donc pour la composition en centièmes :

	I.	II.
Carbone . . . . .	44,17	44,28
Hydrogène . . . . .	6,10	6,00
Oxigène . . . . .	11,35	11,34
Chlore . . . . .	38,38	38,38
	<hr/>	<hr/>
	100,00	100,00

Ce qui conduit à la formule



La formule calculée serait :

C <sup>20</sup> .....	765,20	44,09
H <sup>17</sup> .....	106,08	6,11
O <sup>2</sup> .....	200,00	11,54
Ch <sup>3</sup> .....	663,96	38,26
	<hr/>	
	1735,24	100,00

L'action du chlore n'est peut-être pas complète, mais ces résultats établissent suffisamment qu'une partie de l'hydrogène disparaît sans remplacement.

*Considérations sur trois carbures d'hydrogène, l'amilène, le mésitylène et le citrène.*

En traitant de l'amilène j'ai signalé la singulière anomalie que présente ce corps, et j'en ai signalé une toute semblable à l'égard du mésitylène. En déterminant la densité de vapeur du mésitylène, j'arrive à cette conclusion que l'alcool méstitique, de même que l'alcool amilique, ne renferme que deux volumes de vapeur du carbure d'hydrogène radical pour quatre volumes de vapeur aqueuse.

Le citrène et le camphène, bien que possédant une composition identique à l'état isolé, présentent des différences très notables, lorsqu'on étudie attentivement et d'une manière comparative les combinaisons de ces carbures avec l'acide hydrochlorique. En effet, on reconnaît bientôt que le camphre artificiel de citron et celui de térébenthine ont une composition toute différente. La densité de vapeur du camphène libre et com-

biné permettait de croire par analogie que le camphène et le citrène étaient formés des mêmes élémens et dans les mêmes proportions, mais dans un état de condensation différent. En étudiant de plus près le chlorhydrate de citrène, je ne tardai pas à reconnaître que ce composé a un point d'ébullition moins élevé que le citrène à l'état isolé. Ce composé rentrait alors dans la classe des alcools méstitique et amilique, et je fus porté à conclure que le chlorhydrate de citrène était formé de deux volumes du carbure d'hydrogène pour quatre volumes du gaz acide. C'est ce que l'expérience a pleinement confirmé. En effet, en prenant avec soin la densité de vapeur de citrène, j'ai trouvé que non seulement il avait même composition que le camphre, mais encore même condensation.

Dans l'état où se trouve placée la discussion sur la théorie des éthers, il serait téméraire à moi de tirer de mes expériences quelque conclusion en faveur de l'une de ces théories. Je ferai remarquer seulement qu'il existe une relation d'une grande simplicité entre les carbures d'hydrogène et les alcools qui leur correspondent. En effet, si nous examinons les différens alcools bien étudiés jusqu'à ce jour, nous remarquons que si le carbure est plus volatil que l'alcool qui lui donne naissance, il y entre pour quatre volumes, tandis qu'il n'y entre que pour deux s'il est moins volatil. Une relation aussi simple entre des corps de cette nature me porte à considérer les carbures d'hydrogène comme les radicaux des combinaisons étherées. Cette hypothèse première, admise par la sagacité de M. Chevreul, me semble avoir un rapport fort simple avec les faits observés jusqu'à ce jour. Je sens



le peu de poids que doit avoir l'opinion d'un chimiste qui débute dans une question de cette nature; si je l'ai hasardée, c'est seulement à titre de remarque.

*Détermination de la densité de vapeur du mésitylène.*

Température de l'air.....	19°
Température de la vapeur..	164°
Capacité du ballon.....	254 <sup>cc</sup>
Excès du poids du ballon ...	0 <sup>gr</sup> ,293
Baromètre.....	0 <sup>m</sup> ,757
Air restant.....	0

Ce qui conduit au nombre 2,914 pour la densité cherchée; la densité calculée serait 2,805. En effet, on a :

12 vol. vap. de carbone....	5,0592	
8 vol. d'hydrogène.....	0,5504	
	<hr/>	
	5,6096	
	<hr/>	= 2,8018
	2	

*Détermination de la densité de vapeur de citrène.*

Température de l'air.....	22°
Température de la vapeur..	216°
Capacité du ballon.....	272 <sup>cc</sup>
Excès du poids du ballon ...	0 <sup>gr</sup> ,644
Baromètre.....	0 <sup>m</sup> ,756
Air restant.....	0

Ce qui conduit à 4,891 pour la densité cherchée; la densité calculée serait 4,77. En effet, on a :

20 vol. vap. de carbone....	8,432	
16 vol. d'hydrogène.....	1,111	
	9,543	
	2	= 4,771

---

*Sur les Chlorures de Carbone C Cl et C Cl<sup>2</sup> ;*

PAR M. V. REGNAULT.

*Chlorure de carbone C Cl<sup>2</sup>.*

J'ai préparé ce chlorure de carbone d'après le procédé de M. Faraday, en faisant passer le perchlorure C<sup>4</sup> Cl<sup>12</sup> en vapeur à travers un tube de verre rempli de fragmens de verre et chauffé au rouge. Une grande quantité de chlore devient libre, et il se condense un liquide coloré en jaune par du chlore dissous, et qui est le chlorure de carbone C Cl<sup>2</sup>. Ce liquide est loin d'être pur, il renferme en dissolution une grande quantité de perchlorure de carbone, qui ne s'est pas décomposé par l'action de la chaleur, ou qui s'est reformé dans les parties plus froides de l'appareil. On détruit une partie de ce perchlorure de carbone en faisant passer de nouveau la matière à travers le tube chauffé; mais on ne parvient pas par ce moyen à décomposer la totalité. Le liquide est ensuite agité avec du mercure pour absorber le chlore libre, puis distillé sous une faible pression à une température aussi basse que possible. En ne recueillant que la première moitié qui passe à la distilla-

tion ; on obtient le chlorure de carbone  $C Cl_2$ , mélangé encore avec une très petite quantité de perchlorure qu'il est impossible de lui enlever par de nouvelles distillations.

0,900 de ce produit, ainsi purifié, ont donné 0,002 d'eau et 0,454 d'acide carbonique ; d'où :

Carbone.....	13,95
Chlore par différence....	86,05
	<hr/>
	100,00

Le calcul donne :

1 at. carbone.....	76,44	14,72
2 at. chlore.....	442,65	85,28
	<hr/>	
	519,09	100,00

Le déchet sur le carbone tient à la présence du perchlorure.

D'après M. Faraday, le chlorure de carbone  $C Cl_2$  entre en ébullition à  $77^\circ$ . Les produits que j'ai obtenus n'ont jamais commencé à bouillir avant  $120^\circ$  sous la pression atmosphérique.

Quoique le liquide analysé ne fût pas chimiquement pur, je l'ai employé, pour déterminer la densité de la vapeur, qu'il était important de connaître, même approximativement. Cette détermination a été faite par le procédé de M. Gay-Lussac, qui dans des cas semblables est le seul applicable.

Voici les résultats de l'expérience :

Poids de la matière.....	0,923
Volume de la vapeur.....	202 c. c.
Température.....	$160^\circ$

Baromètre . . . . .	759 millim.
Mercure soulevé . . . . .	31 millim.
Poids du litre de vapeur . . . . .	75 <sup>r</sup> ,559
Densité de la vapeur . . . . .	5,82

Ce qui correspond à la composition en volumes :

4 vol. vapeur de carbone . . . . .	3,37116
8 chlore . . . . .	19,52264
	<hr/>
	22,89380
Densité =	$\frac{22,89380}{4} = 5,724$

La formule du composé est donc  $C^4 Cl^8$ . Il appartient à la série du chlorure d'aldéhyde. C'est l'hydrogène bicarboné  $C^4 H^8$ , dans lequel l'hydrogène est remplacé par son équivalent de chlore.

Le perchlorure  $C^4 Cl^{12}$  est formé de

1 vol. chlorure $C^4 Cl^8$ . . . . .	5,724
1 vol. chlore . . . . .	2,440
	<hr/>

Densité du perchlorure  $C^4 Cl^8 \cdot Cl^4 = 8,164$

### *Chlorure de carbone C Cl.*

Ce chlorure a été trouvé fortuitement par M. Julin d'Abo dans une distillation d'acide nitrique. MM. Faraday et Phillips, qui ont analysé le produit de Julin, ont cherché inutilement à le reproduire. On obtient ce composé en faisant passer plusieurs fois de suite le chlorure liquide  $C^4 Cl^8$  à travers un tube chauffé à une bonne chaleur rouge; il se condense dans les parties plus froides du tube une substance en aiguilles soyeuses très

fines que l'on enlève par de l'éther, et qu'il suffit de sublimer une seconde fois pour l'obtenir tout-à-fait pure.

0,223 de cette substance, décomposés par la chaux vive, ont donné 0,668 chlorure d'argent ;

D'où, chlore 73,89.

Le chlorure C Cl est formé de

1 at. carbone.....	76,44	25,67
1 at. chlore.....	221,32	74,33
	297,76	100,00

Le protochlorure de carbone bout à une température élevée ; il est presque sans odeur à la température ordinaire.

Le degré de chaleur convenable pour transformer le chlorure C<sup>4</sup> Cl<sup>8</sup> en protochlorure est difficile à saisir ; si l'on chauffe trop, la décomposition est complète et il se dépose du charbon.

*Note sur un nouveau Procédé pour doser le  
Carbone contenu dans les Fontes et dans les  
Aciers ;*

PAR M. V. REGNAULT,  
Ingénieur des Mines.

La détermination du carbone contenu dans les fontes se fait très facilement ; et avec une grande exactitude, par le procédé suivant :

On prend 5 gr. de fonte, réduite en limaille quand la fonte est douce, ou pulvérisée dans un mortier quand

elle est aigre, et on les mélange avec 60 ou 80 gr. de chrômate de plomb préalablement fondu. On enlève environ le tiers ou le quart de ce mélange, et on le met à part. On ajoute ensuite au reste 5 gr. de chlorate de potasse, qui renferment à peu près la quantité d'oxygène nécessaire pour changer le fer en peroxide; puis on introduit le mélange triple dans un tube de verre semblable à ceux que l'on emploie pour les analyses organiques, mais qui peut être beaucoup plus court. On ajoute ensuite par-dessus la portion du mélange de fonte et de chrômate de plomb, que l'on avait mise de côté. Enfin, on adapte au tube l'appareil ordinaire de Liebig pour l'analyse des substances organiques.

On chauffe la portion du tube qui renferme le mélange sans chlorate, et quand cette portion est au rouge, on commence à chauffer la partie qui renferme le chlorate, et l'on avance le feu successivement, à mesure que le dégagement des gaz se ralentit. De cette manière, la fonte brûle d'abord presque complètement par l'oxygène du chlorate, et une très petite quantité seulement de ce gaz s'échappe du tube. Ensuite la température devenant plus élevée, la combustion s'achève par le chrômate de plomb qui, en fondant, oxide les dernières portions de fonte.

Il est convenable d'envelopper le tube d'une feuille de cuivre, parce qu'à la fin il faut chauffer assez fort pour obtenir la fusion parfaite du chrômate.

L'oxidation de la fonte est complète. On peut s'en assurer en broyant, après la combustion, la matière renfermée dans le tube; on reconnaît qu'il ne reste pas une parcelle de matière attirable au barreau aimanté. L'ana-

lyse se fait du reste si facilement, qu'il faut moins d'une demi-heure pour l'exécuter en entier.

On peut juger de la concordance parfaite des résultats par les trois analyses suivantes, qui ont été faites sur une même fonte grise obtenue à l'air chaud :

I.	5 gr.	ont donné	0,582	d'acide carbonique.
II.	5	»	0,585	»
III.	5	»	0,588	»

D'où :

	I.	II.	III.
Carbone.....	3,22	3,23	3,25

Lorsque la fonte renferme du soufre, il ne se dégage pas une trace d'acide sulfureux ; le soufre reste en entier dans le tube à l'état de sulfate de plomb. Je m'en suis assuré en faisant la combustion du sulfure de fer.

Avec le chrômate de plomb seul on n'obtient pas tout le carbone ; le chrômate, en perdant beaucoup d'oxygène, devient moins fusible, et l'oxidation pénètre difficilement jusqu'au centre des grains de fonte un peu gros.

### *Note sur l'Oxide d'Antimoine ;*

PAR M. JULES BOURSON.

M. Berzelius, dans son *Traité de Chimie*, tome 2, page 496, et même dans sa nouvelle édition allemande, indique comme moyen de préparer le protoxide d'antimoine (*acide antimonique*), de traiter le métal par l'a-

cide nitrique, et de faire digérer plusieurs fois de suite avec de l'eau le sous-sel antimonieux qui en résulte, jusqu'à ce que l'eau ne rougisse plus le papier de tournesol.

L'oxide, ajoute M. Berzelius, se présente alors sous forme d'une poudre blanche ayant l'aspect un peu sale.

Les caractères qui le distinguent des deux autres composés formés par l'oxygène et l'antimoine, sont, comme on le sait, de se fondre à la chaleur rouge, et de se volatiliser ensuite.

Ayant déjà eu occasion de remarquer que l'oxide préparé par ce procédé ne possédait aucun de ces caractères, j'en préparai une certaine quantité avec plus d'attention, en me servant d'antimoine provenant de la réduction du chlorure par une lame de zinc, pensant par ce moyen me mettre dans des conditions plus favorables.

J'ai traité une portion de ce métal avec de l'acide nitrique faible, et l'autre portion avec de l'acide nitrique concentré, en les exposant l'un et l'autre à une légère digestion, et en suivant du reste le procédé de M. Berzelius.

Les deux produits séchés au bain-marie ont été essayés comparativement avec de l'oxide préparé, en décomposant le chlorure d'antimoine par l'eau, et lavant le précipité avec le carbonate de potasse. Ce dernier, chauffé sur une brique à la flamme du chalumeau, entrainait promptement en fusion et se volatilisait aussitôt, tandis que les deux autres ne fondaient ni ne se volatilisèrent; et, en soumettant l'un et l'autre à l'action de la chaleur dans une cornue de porcelaine, ils ont donné tous les deux une grande quantité d'oxygène sans la moindre trace de vapeurs nitreuses.



En les exposant seulement à une chaleur inférieure à celle qui peut les décomposer, ils ont perdu de l'eau, et j'ai obtenu un produit d'un beau jaune citron.

Ces caractères prouvent évidemment que le procédé indiqué par M. Berzelius, loin de donner de l'oxide d'antimoine, donnerait, au contraire, de l'acide antimonique, et je dois ajouter qu'en employant de l'antimoine divisé comme celui dont je me suis servi, et qui du reste s'obtient avec la plus grande facilité, on a un excellent procédé pour préparer cet acide.

Il est à présumer que M. Berzelius s'est servi dans cette préparation d'antimoine qui n'aurait pas été suffisamment pulvérisé, que l'intérieur du métal n'aurait pas été attaqué par l'acide nitrique, et que le produit n'était qu'un mélange d'antimoine métallique et d'acide antimonique; la couleur d'un blanc sale, assignée plus haut à l'oxide, viendrait à l'appui de ce que j'avance, et l'expérience suivante tendrait à le confirmer.

J'ai fait un mélange d'antimoine en poudre et d'oxide obtenu avec le métal réduit, et je l'ai chauffé au chalumeau; on remarquait alors un commencement de fusion qui n'était dû qu'à la présence du métal, qui par le contact de l'air s'oxidait et se volatilisait ensuite. Cependant j'ai aussi traité de l'antimoine pulvérisé à froid par de l'acide nitrique, et le produit lavé et séché s'est comporté exactement comme ceux qui avaient été préparés avec le métal réduit. Seulement il a donné, par son exposition à la chaleur, une petite quantité de vapeurs nitreuses; mais il ne présentait aucun indice de fusion ni de volatilisation.

## OBSERVATIONS MÉTÉOROLOGIQUES. — JANVIER 1839.

Jours.	9 heures du matin.			Mid.			3 heures du soir.			9 heures du soir.			Thermomètre.		ÉTAT DU CIEL A MIDI.	VENTS A MIDI.
	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hyg.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hyg.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hyg.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hyg.	Maxim.	Minim.		
1	771,55	- 0,9		769,91	+ 2,6		767,81	+ 5,2		765,89	+ 4,2		+ 5,8	- 2,5	Couvert.	S. S. O.
2	760,12	+ 7,1		760,20	+ 8,9		760,48	+ 8,4		761,20	+ 6,4		+ 9,2	+ 4,0	Serein.	N. O.
3	759,71	+ 7,4		758,99	+ 8,8		757,77	+ 8,2		756,67	+ 6,9		+ 9,0	+ 5,2	Couvert.	O.
4	752,90	+ 7,7		751,67	+ 9,0		750,73	+ 10,4		754,01	+ 6,0		+ 10,2	+ 4,6	Couvert.	S. O.
5	755,52	+ 1,5		754,08	+ 6,1		752,61	+ 6,2		752,50	+ 2,8		+ 6,8	+ 0,4	Couvert.	S. O.
6	755,68	+ 5,6		755,62	+ 5,9		751,95	+ 5,2		746,58	+ 9,5		+ 11,0	+ 2,1	Couvert.	S. O.
7	742,67	+ 11,4		745,21	+ 9,4		742,51	+ 8,6		744,65	+ 4,9		+ 11,6	+ 10,1	Couvert.	O. violent.
8	751,42	+ 5,7		751,49	+ 4,9		752,10	+ 4,7		751,92	+ 4,0		+ 5,0	+ 2,2	Quelques nuages.	O.
9	749,94	+ 4,8		752,50	+ 5,7		754,57	+ 4,2		760,50	+ 1,0		+ 4,7	+ 0,6	Quelques nuages.	O. N. O.
10	767,29	+ 1,8		767,56	+ 2,4		767,35	+ 5,0		768,89	+ 1,5		+ 5,5	+ 2,9	Serein.	N. N. O.
11	768,58	- 2,4		767,12	+ 1,6		766,57	+ 3,5		766,06	+ 3,0		+ 3,7	- 4,0	Vapoureux.	S.
12	765,55	+ 4,7		765,58	+ 6,4		764,89	+ 8,9		765,74	+ 7,0		+ 3,9	+ 2,5	Couvert.	S. O.
13	764,83	+ 9,4		765,68	+ 11,0		762,98	+ 10,5		761,97	+ 9,5		+ 11,0	+ 5,9	Couvert.	O. S. O.
14	760,54	+ 9,5		758,94	+ 10,4		756,86	+ 9,6		754,26	+ 9,2		+ 10,4	+ 3,5	Couvert.	O. S. O.
15	755,44	+ 5,8		755,59	+ 6,4		754,75	+ 5,7		756,20	+ 4,5		+ 6,4	+ 3,8	Nuageux.	O. N. O. fort.
16	757,47	+ 1,2		756,55	+ 4,6		755,60	+ 4,0		755,84	+ 2,0		+ 5,0	+ 0,0	Nuageux.	O. N. O.
17	757,50	+ 1,4		756,94	+ 2,7		757,11	+ 5,4		758,20	+ 1,4		+ 5,6	+ 0,7	Eclaircies.	O. N. O.
18	761,79	- 0,1		761,55	+ 3,2		761,77	+ 4,0		762,74	+ 0,5		+ 4,5	+ 1,5	Beau.	N. O.
19	757,92	+ 1,3		755,26	+ 2,1		751,02	+ 2,2		755,58	+ 5,0		+ 3,0	+ 0,9	Nuageux.	S. S. O. violent.
20	761,92	+ 2,2		762,08	+ 6,5		762,19	+ 6,6		760,02	+ 4,8		+ 7,2	+ 0,2	Vapoureux.	O. S. O.
21	754,59	+ 9,2		755,72	+ 10,1		755,05	+ 9,4		752,81	+ 10,0		+ 10,1	+ 4,2	Couvert.	S. O.
22	755,89	+ 1,5		756,84	+ 5,9		757,87	+ 4,8		761,67	+ 2,0		+ 4,8	+ 0,2	Eclaircies.	N. N. E.
23	767,45	- 0,6		767,44	+ 2,0		767,64	+ 2,0		770,00	- 0,5		+ 2,5	+ 1,7	Serein.	N. N. E.
24	770,85	+ 1,2		770,59	+ 2,4		769,82	+ 3,4		767,95	+ 2,0		+ 5,7	+ 1,5	Eclaircies.	N.
25	765,65	+ 4,5		759,99	+ 5,9		756,52	+ 7,5		754,94	+ 5,0		+ 7,4	+ 2,4	Gouttes de pluie.	O. S. O.
26	756,82	+ 0,5		756,87	+ 1,5		757,10	+ 0,8		759,58	+ 1,0		+ 1,2	+ 1,9	Neige.	N. N. E.
27	760,52	+ 2,4		759,97	+ 0,9		758,97	+ 0,0		759,45	+ 5,0		+ 0,0	+ 4,5	Beau.	E. N. E. violent.
28	757,03	+ 4,6		755,68	+ 2,0		755,54	+ 1,6		752,00	+ 5,9		+ 4,4	+ 5,8	Beau.	N. N. E.
29	747,51	- 0,5		747,00	+ 5,0		745,97	+ 4,1		742,25	+ 1,8		+ 4,0	+ 5,7	Très nuageux.	O. N. O.
30	758,72	+ 1,7		759,25	+ 1,7		759,18	+ 1,1		757,97	+ 3,2		+ 1,2	+ 3,9	Quelques nuages.	N. O.
31	756,65	- 0,7		757,21	+ 0,0		758,07	+ 0,2		745,10	+ 2,8		+ 0,0	+ 5,5	Pluie.	O. N. O.
1	756,46	+ 4,4		756,52	+ 6,2		755,76	+ 6,2		756,06	+ 4,4		+ 3,8	+ 2,5	Moyenne du 1 <sup>er</sup> au 10.	Pluie en centimètres
2	761,44	+ 5,5		760,28	+ 5,5		759,57	+ 5,8		759,44	+ 4,7		+ 6,5	+ 0,6	Moyenne du 11 au 20.	Cour. . . . . 5,414
3	755,29	+ 0,6		754,94	+ 2,2		754,59	+ 2,7		754,68	+ 0,6		+ 2,9	+ 1,9	Moyenne du 21 au 31.	Terrasse . . . 3,865
	757,56	+ 2,7		757,11	+ 4,5		756,41	+ 4,8		756,66	+ 3,1		+ 5,5	+ 0,2	Moyennes du mois . . . .	+ 2,8

*Sur une espèce particulière de Rayons divergens  
qui ne se manifestent que long-temps après le  
coucher du soleil;*

PAR L.-A. NECKER.

Avant que d'exposer le phénomène qui fait l'objet de cette notice, je dois rappeler quelques observations déjà connues, qui serviront à le mieux faire comprendre et à l'expliquer.

J'essayai en 1832 (voyez *Edinburgh Journal of Science*, avril 1832, et *Bibl. univ.*, mai 1832, p. 27) de rendre raison d'une apparence qui se présente très fréquemment, lorsque le soleil brille dans un ciel rempli de nuages épars, ou lorsqu'il paraît derrière des masses de nuages qui laissent entre eux des interstices. Il se présente alors des faisceaux lumineux de forme pyramidale très allongée, qui semblent diverger de cet astre comme d'un centre, et qui sont désignés dans diverses langues comme des rayons du soleil divergeant autour de lui. Dans ce petit essai je montrai que ces prétendus rayons n'étaient point ce que les physiciens entendent sous le nom de rayons lumineux qui, en effet, divergent de toute part du disque solaire; qu'ici l'apparence de divergence n'était qu'une illusion due à un effet de perspective; que les vrais rayons de lumière qui partent du soleil, arrivant parallèles sur toute la surface de la terre, ne pouvaient être aussi considéra-

blement déviés de leur route directe par de si petits intervalles et entre des nuages aussi rapprochés de nous ; que les faisceaux pyramidaux lumineux nommés improprement rayons, n'étaient rien par eux-mêmes, quoique l'opposition de leur éclat avec les portions du ciel plus sombres qui les bordent, et sur lesquelles ils se projettent, concentre sur eux toute l'attention des observateurs.

J'indiquai en même temps que c'était dans la présence des faisceaux sombres et d'un gris plus ou moins foncé que gisait tout le phénomène ; qu'ils étaient la projection de l'ombre des nuages prolongée à de grandes distances , sur un milieu dont la parfaite transparence était diminuée par un mélange de vapeurs aqueuses ; que les bords de chacun de ces faisceaux sombres, quoique en apparence divergens, devaient être réellement parallèles, puisque la projection de l'ombre du nuage qui les formait devait , en raison du parallélisme des rayons de lumière partis du soleil , conserver dans toute sa longueur les mêmes dimensions ; et que s'ils paraissaient pyramidaux, cela ne provenait que de ce que la portion la plus rapprochée de nous nous paraissait plus étendue que les portions plus éloignées ; que les faisceaux lumineux, limités par les faisceaux sombres, devaient par le même effet de perspective présenter une figure semblable ; qu'enfin , et toujours par le même effet, l'ensemble de tous ces faisceaux, alternativement clairs et obscurs , devait offrir une apparence de rayonnement autour du disque du soleil ; tandis que si l'on pouvait placer le spectateur dans une direction différente d'où il pût embrasser l'ensemble du phénomène sans être déçu par les

illusions de la perspective, il verrait, comme cela existe en effet dans un cas pareil, l'atmosphère rayée par des bandes parallèles et partout également larges, alternativement lumineuses et obscures.

En outre, j'observai que l'on explique de la même manière l'apparence nommée rayons convergens, qui ne diffère de la précédente qu'en ce que le centre de divergence ou de convergence des soi-disant rayons, au lieu d'être le soleil, est un point situé au rhomb précisément opposé à cet astre (1). J'avais exprimé que la circonstance à laquelle était dû le phénomène des rayons convergens était une position telle, que les nuages isolés qui projettent leur ombre fussent ou au zénith de l'observateur, ou dans la partie du ciel opposée à celle où se trouve le soleil au moment de l'observation. M. Brewster, dans le même article de son *Journal des Sciences* (avril 1832), a remarqué avec beaucoup de raison que la production des rayons convergens à l'opposé du soleil n'était pas limitée à cette seule position des nuages, et que des nuages placés du même côté que le soleil pouvaient également produire des rayons convergens du côté opposé, si de ce côté-là l'atmosphère offrait la constitution vaporeuse requise pour que le prolongement de l'ombre des nuages pût se peindre sur un pareil champ. J'ai eu dès lors plusieurs fois l'occasion de constater dans la nature la vérité de l'observation de sir David Brewster.

---

(1) Je dois prévenir ici que j'emploierai toujours ici le terme de *divergens* pour indiquer les rayons qui se voient du côté où est le soleil, et celui de *convergens* pour ceux qui se montrent du côté opposé.

Des confirmations inattendues de l'explication que j'avais donnée des rayons, tant divergens que convergens, se sont aussi présentées à moi de diverses manières. Cette année même (1838), un jour que l'air était très chargé de vapeurs vésiculaires, de manière que les montagnes, jusqu'aux plus rapprochées, semblaient couvertes d'un voile épais, de petits nuages ronds isolés flottaient dans l'air; placé comme je l'étais alors, ayant le soleil à ma droite, je voyais l'ombre projetée par les divers petits nuages que j'avais devant moi s'étendre au loin à ma gauche, sous la forme de longues et étroites bandes grises, partout de même largeur et parallèles entre elles, séparées par des bandes également parallèles et d'une largeur uniforme, claires et lumineuses. Cette partie du ciel était donc rayée de bandes parallèles, alternativement grises et blanches, précisément comme je l'avais conçu et représenté dans la planche qui accompagne mon essai d'explication. Si je me tournais en revanche en face du soleil, je le voyais au centre d'un grand éventail de rayons divergens dans tous les sens, produits par les ombres des petits nuages qui environnaient son disque, tel enfin qu'on le voit souvent représenté dans les tableaux et les gravures.

Une autre fois, et ce fait expérimental peut être aisément vérifié par tout le monde, dans une chambre pleine de fumée ou de poussière, et dont les persiennes, ou contrevents percés de trous ou de jours, étaient fermées du côté du soleil, les interstices de ces trous projetaient leur ombre sur l'atmosphère épaisse de la chambre. Si je me plaçais alors dans le prolongement de ces ombres, je les voyais prendre une forme pyramidale along-

gée et diverger autour d'un centre commun. Si, me plaçant à angle droit de cette première position, je regardais ces rayons de profil, je ne voyais plus que des bandes toutes parallèles et d'une largeur uniforme, alternativement lumineuses et obscures, comme la figure citée ci-dessus les représente.

Arrivons maintenant au phénomène nouveau qui va nous occuper. Déjà une fois, avant la publication des idées qui précèdent, c'était le 30 avril 1827, je revenais d'une course géologique dans les environs de la Perte-du-Rhône, et remontant le cours du fleuve le long des rochers qui en bordent les rives au dessous de Bellegarde, je me rendais à ce village. Le soleil s'était couché il y avait plus d'une demi-heure, et le ciel était parfaitement pur et sans aucun nuage, lorsque, regardant vers l'ouest, je fus frappé de voir, au dessus de la chaîne du Jura qui s'étend entre Châtillon-de-Michaille et Seyssel, trois ou quatre grands rayons rouges, brillans, s'élevant fort haut dans le ciel, et divergeant précisément de la place où le soleil s'était couché comme d'un centre.

N'étant pas encore à cette époque en possession des faits et des idées qui m'ont conduit depuis à l'observation et à l'explication des rayons divergens ordinaires, je ne pus concevoir la cause du beau phénomène qui me frappait pour la première fois; et n'ayant pu trouver la mention d'aucun fait analogue dans aucun des traités de physique ou d'optique, ni dans aucun des journaux que je consultai, je me contentai alors de conserver dans une note le souvenir de cette observation isolée.

Plus tard, après la publication de la notice dont je viens de donner l'extrait, ainsi que d'une autre notice

sur les apparences de coloration que présente le Mont-Blanc au coucher du soleil (insérée dans les *Annals of Philosophy*, novembre 1832, et dans la Bibliothèque universelle, décembre 1832, pag. 340), je commençai une série d'observations faites avec soin dans le but de déterminer avec précision tous les effets qui ont lieu, pendant le coucher du soleil, sur le Mont-Blanc et la partie des Alpes qui l'avoisine, ainsi que dans les hautes régions de l'atmosphère qui dominant ces monts élevés. Ces observations, en me faisant parcourir à différentes reprises toutes les phases des phénomènes crépusculaires dans l'intervalle qui se passe depuis l'instant où pour nous, aux environs de Genève, le soleil vient de disparaître derrière la crête du Jura, jusqu'à celui où toute coloration cesse à l'horizon vers l'ouest, ces observations, dis-je, me firent voir plusieurs fois des apparences semblables à celles qui m'avaient frappé, en 1827, vers la Perte-du-Rhône. Je me suis dès lors constamment appliqué à rechercher ce curieux phénomène, et à en déterminer les plus importantes circonstances.

Ces rayons, quoique à ma connaissance inobservés jusqu'à présent du moins par des physiciens qui auraient pu les décrire et en faire connaître la cause, ces rayons divergens, crépusculaires, colorés, ne sont point un phénomène aussi rare qu'on pourrait le croire d'après le silence des observateurs à leur égard; car depuis le mois de juin 1833 jusqu'au mois de novembre 1838, j'ai eu occasion de voir ce phénomène quatre-vingt-dix-huit fois dans les environs de Genève; je l'ai vu en outre dans le même intervalle de temps, dans diverses parties de la Suisse, à Paris et à Trieste. En tout, dans ces cinq ans et demi, j'ai



fait cent onze observations de rayons divergens crépusculaires. La fréquence et la généralité de ce fait dans des localités très diverses et très éloignées les unes des autres mériteraient certainement d'attirer l'attention des physiciens, quand bien même les conséquences remarquables et inattendues qu'on peut en tirer ne lui donneraient pas une grande importance théorique, et peut-être aussi pratique, ainsi que nous le verrons plus tard.

Donnons d'abord une idée générale du phénomène des rayons divergens crépusculaires, nous en préciserons après les diverses circonstances.

C'est, à quelque époque de l'année que ce soit, lorsque le ciel au couchant est très pur et serein, et environ trente-six minutes après que le disque du soleil a disparu, pour Genève et ses environs, derrière la crête du Jura, que l'on voit quelquefois s'élever au dessus de cette crête, jusqu'à une hauteur de 10 à 20 degrés au dessus de l'horizon, des bandes pyramidales allongées, ou rayons très minces dans le bas, et s'élargissant insensiblement à mesure qu'ils s'élèvent. Ces rayons, dont le nombre et la largeur varient beaucoup, divergent d'un point situé derrière le Jura et sous l'horizon, et ce point paraît toujours correspondre à la place que doit occuper le soleil dans le moment de l'observation. Ils ressemblent donc, pour la forme et pour la disposition, aux côtes dont se compose le manche d'un éventail ouvert.

Les rayons d'un même faisceau sont alternativement clairs ou lumineux et obscurs; les clairs sont toujours d'un rouge pur, et les obscurs d'un gris bleu ou d'un bleu de ciel pur, mais faible. L'intensité de leur lumière

et de leur coloration varie depuis un état à peine perceptible jusqu'à frapper tout le monde par sa vivacité. Elle est en général peu forte; mais cependant elle est telle, qu'avec une légère attention une vue ordinaire peut aisément les apercevoir, et que lorsque l'observateur est prévenu d'avance il ne peut manquer de les voir avec beaucoup de facilité. Il est de fait que toutes les personnes à qui je les ai montrés les ont vus, et qu'une fois sur la voie de ce genre de recherche, ils en ont plusieurs fois aperçu d'eux-mêmes. Mais il est des cas où l'intensité de coloration et le contraste entre les rayons rouges et clairs et les rayons bleus et obscurs sont assez vifs pour être remarqués et admirés comme un magnifique spectacle par les gens même les plus étrangers à l'observation des phénomènes naturels. Il est, au contraire, des cas où ces rayons sont très faibles ou sont quelquefois en partie cachés par des nuages interposés entre le spectateur et le lieu où se passe le phénomène. Il faut alors un œil très attentif et déjà bien accoutumé à ce genre d'observations pour les discerner.

Le nombre des rayons, tant obscurs que clairs, varie constamment, non seulement d'un jour d'observation à un autre, mais aussi dans le même jour, du commencement à la fin de l'apparition. Le nombre le plus ordinaire est de quatre, cinq à six rayons, tant d'une couleur que de l'autre. Ils occupent une demi-circonférence ou un secteur de cercle plus ou moins large, dont la ligne du Jura ou de l'horizon forme le diamètre. Mais j'en ai vu une fois (le 7 octobre 1837) jusqu'à dix-sept rouges et autant de bleus, formant un demi-cercle complet ou un superbe éventail ouvert depuis un point situé pres-

que au nord jusqu'à un autre situé presque au sud. C'est le plus grand nombre de rayons que j'aie encore vus. Le 18 juillet 1830, j'en ai compté seize rouges et seize bleus.

En revanche on ne voit quelquefois que deux ou même qu'un seul rayon rouge sur un large fond bleu (5 janvier 1834 et 8 septembre 1838), ou bien un ou deux bleus sur un fond rouge uniforme (30 janvier et 26 février 1834, 15 octobre 1836 et 1837, 22 octobre 1837, 21 janvier 1838, deux rayons bleus; 20 février 1834, 23 août et 11 octobre 1837, et 20 janvier 1838, un seul rayon bleu).

Lorsqu'il n'y a qu'un seul rayon, soit rouge, soit bleu, sa direction aussi bien que son extrémité inférieure et la plus mince, pointent toujours vers la place que doit occuper le soleil au dessous de l'horizon.

Dans le cours d'une même apparition, on voit aussi très souvent changer le nombre primitif des rayons: on en voit non seulement paraître à des places où on n'en voyait pas d'abord, mais encore on en voit quelquefois deux d'une même couleur se réunir en un seul, et un large rayon d'une certaine couleur se diviser en plusieurs rayons minces, alternativement bleus et rouges. Mais soit que le nombre des rayons varie, soit qu'il reste le même, on remarque constamment que depuis le commencement jusqu'à la fin de la même apparition du phénomène, la largeur et la position relative des divers rayons dont elle se compose éprouvent des changemens continuels pendant l'espace de 17 à 18 minutes, qui est la durée moyenne du phénomène. Pendant ce temps la place du centre de divergence des rayons change tou-

jours et se porte toujours plus vers le nord , en suivant ainsi la marche du soleil qui les forme. Alors ceux des rayons qui étaient les plus verticaux se penchent vers le sud, et ceux qui se voyaient du côté du nord, penchés vers l'horizon , se redressent toujours plus. Ces derniers effets sont constans , tandis que ceux relatifs au nombre des rayons sont variables.

Après avoir donné cette idée générale des apparences, il convient, pour en mieux faire saisir les particularités, pour parvenir à la connaissance des réalités qui se cachent sous de pareilles apparences , pour enfin essayer d'en découvrir les causes , de suivre la série des faits que présente le coucher du soleil ou le commencement du crépuscule. Je présenterai d'abord ce tableau tel que j'ai eu occasion de l'étudier dans un lieu environné de hautes montagnes et de cimes neigées très élevées , comme à Genève , où j'ai le plus particulièrement étudié ces faits ; puis j'exposerai les modifications à ces observations que m'ont présentées celles que j'ai eu occasion de faire dans des pays de plaine.

Déterminant d'abord à la montre l'instant précis de la disparition du disque du soleil derrière le Jura , je le notais , puis je notais de même le moment où la lumière du soleil cessait d'éclairer les diverses parties des montagnes les plus rapprochées , et successivement les diverses sommités des différens chaînons des Alpes visibles de Genève et de ses environs. Ce moment est bien plus facile à déterminer avec précision qu'on ne pourrait d'abord le supposer , et j'ai vu par expérience que le passage de l'éclairement à l'obscurcissement total d'une cime quelconque pouvait être déterminé avec exacti-

tude à une demi-minute de temps près , tant est grande la différence qui existe pour l'éclairement d'un lieu même fort éloigné , entre le moment où il reste encore une faible portion du disque du soleil au dessus de l'horizon de ce lieu , et celui qui le suit immédiatement , où le disque entier a disparu sous cet horizon.

En relevant ces observations , je prenais chaque jour pour point fixe ou pour terme de comparaison , l'instant de la disparition totale du disque du soleil derrière le Jura , et je notais la différence en minutes de temps entre ce moment et celui de la cessation de l'éclairement sur chaque cime. Le tableau ci-joint représente le résultat de toutes ces observations faites depuis le mois de juin jusqu'à la fin de l'année 1833 , le nombre des observations est indiqué pour chaque cime , chacune des observations relatives à une même cime correspond à un jour différent ; et si le nombre n'est pas le même pour chaque cime , cela vient de ce qu'il y a eu des jours où l'une ou l'autre de ces sommités était cachée par des nuages , tandis que les autres en étaient tout-à-fait dégagées , ou bien de ce quelque circonstance avait pour cette cime rendu l'instant précis de l'obscurcissement douteux. J'ai donné pour chaque point sa hauteur absolue et son éloignement en lieues de 25 au degré de Coligny , village situé à environ 2436 mètres à l'est du méridien de Genève , et d'où j'observais. J'y ai ajouté la distance approximative de chacune de ces cimes à l'est ou à l'ouest du méridien de Coligny , supposé prolongé jusqu'à la hauteur de cette montagne , en sorte que le chiffre indique en lieues la longueur d'une perpendiculaire abaissée depuis un point situé verticalement au

dessous de la cime dans le milieu de la base du mont sur la ligne méridienne qui passe par Coligny. La hauteur absolue de Coligny est d'environ 444 mètres. Le tableau présente ensuite la moyenne des différences en minutes de temps entre le coucher du soleil et l'obscurcissement de chaque cime, puis les différences les plus grandes et les plus petites que j'ai été dans le cas d'observer, avec l'indication du jour où ces *maxima* et *minima* ont été observés.

On remarquera qu'en général les plus grandes différences pour une même cime ont lieu dans les mois voisins du solstice d'été, en juin, juillet et août ; tandis que les plus petites sont en septembre, près de l'équinoxe ; ce qui rapporte ce fait à des causes astronomiques, à celles qui déterminent la longueur relative des crépuscules dans chaque saison. Mais il est d'autres causes qui amènent de la variété dans ces différences : c'est d'abord l'état des réfractions à l'horizon ; ce sont ensuite les inégalités de hauteur très sensibles que présente la crête du Jura, derrière laquelle le soleil disparaît chaque soir à un point différent. Ces inégalités présentent des différences de hauteur au dessus de l'horizon qui vont jusqu'à près de 3 degrés ; ce qui par cela seul donnerait des différences de 10 à 12 minutes de temps pour le moment de la disparition du soleil.

Vers le solstice d'été, à la fin de mai et dans les mois de juin, de juillet et au commencement d'août, le soleil parcourt, en se couchant, la plus haute partie de la crête située entre les Colombiers de Gex et le Reculet, et qui s'élève presque toujours de 3° à 3° 30' au dessus de l'horizon de Coligny. Vers la fin d'août et dans le

mois de septembre, il suit une partie de la crête bien plus basse et assez uniforme, qui ne s'élève guère que de 2° au dessus du même horizon. Dans le mois d'octobre, c'est la cime assez inégale et plus élevée du Cérdo que suit le soleil; son élévation, vu son éloignement, ne dépasse cependant pas 2° et demi au dessus de l'horizon. En novembre et décembre il parcourt les crêtes bien plus basses qu'on voit au dessus du Fort-de-l'Écluse, et celle du Vouache, dont l'élévation angulaire ne surpasse pas 0° 30' à 0° 52' sur l'horizon; aussi le très petit nombre d'observations que j'ai eu occasion de faire dans une saison aussi défavorable m'ont-elles donné des différences de près de moitié plus petites que celles que j'avais observées pour les mêmes cimes vers le solstice d'été. Ces observations de l'arrière-automne n'ont pas été comprises dans le tableau, vu leur petit nombre et l'état peu propice de l'atmosphère à l'époque où elles ont été faites.

J'ai dit que le tableau comprenait le résultat des observations faites de juin à novembre 1833; mais je dois en excepter les quatre articles qui ont rapport aux phénomènes de coloration à l'ouest, et de rayons divergens crépusculaires : ceux-ci embrassent un bien plus grand espace de temps, et la plupart, par conséquent, un bien plus grand nombre d'observations. En effet, j'ai rassemblé là toutes celles que j'ai faites avec précision, c'est-à-dire la montre à la main, depuis le mois de juin 1833 jusqu'au mois d'octobre 1837. Il m'est arrivé bien souvent, comme on le comprendra, en comparant les chiffres du nombre d'observations de rayons crépusculaires, dans ce tableau, avec le nombre total de mes observations sur

est objet, d'apercevoir de pareils rayons, de les décrire, d'en compter le nombre, sans entreprendre la détermination précise de leur apparition et de leur cessation, comparativement avec l'époque du coucher du soleil.

Mais ce tableau, qui renferme les données susceptibles d'être déterminées avec précision, est loin de comprendre tout ce qu'il y a à remarquer dans les phénomènes crépusculaires, et il devient nécessaire de l'expliquer et en même temps de le compléter par une description générale des circonstances qui, dans un pays d'Alpes comme le nôtre, suivent le coucher du soleil.

Le soleil, depuis le moment du contact de son bord inférieur avec la crête du Jura jusqu'à la disparition totale de son bord supérieur, prend en moyenne 3 minutes 15 secondes de temps pour se coucher à Genève (1); au moins 3 minutes, au plus 3 minutes et demie.

Une fois le soleil disparu, le ciel à l'ouest, s'il est pur, reste brillant d'une vive lumière blanche ou seulement légèrement teinte d'une nuance jaunâtre. S'il y a des nuages épars, leurs bords encore éclairés se colorent vivement en jaune d'or ou en orangé ou en rouge; mais le ciel lui-même, dans leurs intervalles, ne participe point encore à ces vives couleurs, et reste blanc sans éprouver de changement notable, sauf une diminution dans l'intensité de la lumière, jusqu'après que toutes les apparences qui ont lieu dans la partie orientale de l'horizon aient complètement cessé.

Portons donc nos regards vers l'est. La plaine est dans

(1) Une observation du même genre faite à Paris le 19 mars 1835, m'a donné 3'  $\frac{3}{4}$ ; à Bâle, 3' 55"; à Edimbourg, au 55° 58' lat. N., 6'  $\frac{1}{2}$ , pour l'occultation totale du disque du soleil.



l'ombre, et les montagnes brillamment éclairées se font remarquer par la vivacité et, ainsi que l'expriment les peintres, par la *chaleur* de leurs teintes. C'est, en effet, le contraste entre les clairs et les ombres qui donne la vivacité et l'*effet* à cette coloration, et c'est un mélange de couleur rouge ou orangée qui lui donne ce ton chaud. Cette couleur se fait particulièrement remarquer sur les rochers calcaires blanc-jaunâtre des montagnes les plus rapprochées, et surtout sur les neiges éternelles de la chaîne centrale et du Mont-Blanc. Sur les chaînes intermédiaires, la couleur sombre des bois, des prairies, des rochers, et la plus grande épaisseur de la couche d'air interposée, donnent à cette teinte une nuance plus pourprée.

Cependant l'ombre monte rapidement sur le flanc des chaînes les plus rapprochées de Salève et des Voirons, et en même temps cessent, pour les parties qu'elle a envahies, outre l'éclaircissement, l'*effet* et la *chaleur* des teintes. Une nuance sombre, uniforme et terne les remplace, et c'est par ce passage rapide d'un état à un autre aussi différent que l'on peut apprécier avec certitude pour chaque lieu le moment précis où son éclaircissement cesse.

En 9, puis en 12 minutes, l'ombre a franchi les premiers gradins du Salève, et en 17 minutes elle atteint, en même temps, et le Piton, qui en est le point culminant à environ 914 mètres au dessus de la plaine, et le sommet des Voirons, qui en est à 1000, et qui est d'environ trois lieues et demie plus à l'est que le Piton. En 20 minutes elle s'est élevée au sommet du Môle et à celui du Brezon, éloignés de près de cinq lieues et ayant

environ 1833 mètres de hauteur absolue. Une minute plus tard, elle a envahi les hauts rochers des Vergis qui, à plus de 2534 mètres de hauteur, se faisaient remarquer par la couleur rouge brillante que réfléchissaient leurs rochers calcaires éloignés de sept lieues et demie.

Cette extension progressive du domaine de l'ombre, ainsi que de la monotonie et de l'obscurité qui l'accompagnent, et la diminution croissante des portions encore éclairées, sont accompagnées d'une circonstance qui s'était fait remarquer, quoique moins distinctement, sur les premières montagnes, savoir : une augmentation apparente dans l'éclat, la vivacité et la coloration des parties encore éclairées, produite par le contraste avec la teinte d'un gris bleuâtre, froide, sombre, terne et uniforme de celles qui ont cessé de l'être. Alors les neiges des montagnes éloignées et éclairées ont une couleur d'un jaune orangé vif, et les rochers de ces montagnes une teinte plutôt d'un orangé rougeâtre.

Lorsque les premiers chaînons des Alpes, ceux qui ne pénètrent pas dans la zone des neiges éternelles, sont entièrement dans l'ombre, les rochers, et surtout les neiges de la chaîne centrale, prennent un ton de couleur toujours plus intense et plus rouge; sur les neiges c'est un orangé vif, puis un rouge aurore; sur les rochers, une teinte analogue, mais un peu grisâtre. Pénétrés, comme ils le sont tous, neiges et rochers, par une même lumière rouge-orangé, leur contraste n'est point sec, point trop frappant; mais leurs diverses nuances harmonisent ensemble de la manière la plus agréable à l'œil. La partie du ciel sur laquelle se projettent ces montagnes, et qui s'élève de 3 à 4° au dessus de l'horizon, a déjà une

teinte légèrement rougeâtre, et qui dès lors va toujours en augmentant d'intensité et de rougeur.

Je désire qu'il soit bien entendu qu'ici ce n'est pas un tableau littérairement pittoresque que j'entreprends; mais que c'est une description scrupuleusement tracée, et dont les termes ont été choisis avec soin sur le lieu même de la scène, et en présence des objets mêmes à décrire, comme les plus propres à rappeler sommairement et précisément aux peintres et aux coloristes les procédés à eux connus pour reproduire avec leur pinceau les effets observés.

Environ 23 ou 24 minutes après le coucher du soleil, l'ombre a atteint la plus basse cime neigée de la chaîne centrale, le dôme de neige du Buet, élevé de 3075 mètres au dessus de la mer, et éloigné de Genève de douze lieues et un quart. Trois minutes après, ou aux 27 minutes après le coucher, elle atteint le sommet de l'Aiguille-Verte, à 4081 mètres de hauteur absolue. C'est alors que le Mont-Blanc, qui reste seul éclairé, lorsque tout le reste de la surface de la terre est plongé dans l'ombre, paraît briller de la plus vive lumière d'un rouge orangé, et dans certaines circonstances d'un rouge de feu comme un charbon ardent. On croit voir alors un corps étranger à la terre. Une minute plus tard, le Dôme-du-Goûté, qui en fait partie, est obscurci; et enfin, environ 29 minutes après que le soleil s'est couché pour la plaine, il se couche pour le sommet du Mont-Blanc, placé à 4810 mètres de hauteur absolue, et éloigné de nous de quinze lieues.

A dater du moment où l'ombre a recouvert ces cimes neigées, en commençant par le Buet, un changement

frappant s'est opéré dans l'aspect de chacune de ces cimes à mesure qu'elle s'obscurcissait. Ces couleurs si brillantes et si chaudes, cet effet si harmonieux d'éclairement et de coloration qui confondait les neiges et les rochers dans une même teinte aurore dont ils ne présentaient que de simples nuances, tout s'est évanoui pour faire place à un aspect que l'on peut nommer vraiment cadavéreux ; car rien n'approche plus du contraste entre la vie et la mort sur la figure humaine, que ce passage de la lumière du jour à l'ombre de la nuit sur ces hautes montagnes de neige. Alors les neiges sont devenues d'un blanc terne et livide, les bandes et les pointes de rochers qui les traversent ou qui en sortent, ont pris des teintes grises ou bleuâtres, contrastant durement avec le blanc mat des neiges. Tout *effet* a cessé, tout relief a disparu, plus de contraste d'ombre et de clair, plus de contours arrondis, la montagne s'est aplatie et paraît comme un mur vertical. Le ton général de la couleur est devenu aussi froid et aussi rond qu'il était chaud et vif auparavant.

C'est ce passage si rapide à deux états si différens, qui rend depuis long-temps le coucher du soleil sur l'immense masse neigée du Mont-Blanc un spectacle si intéressant non seulement pour les étrangers qui le contemplent pour la première fois, mais même pour ceux qui nés au pied de cette montagne, et qu'une longue habitude paraîtrait avoir dû accoutumer à cette vue, ne se lassent cependant pas de l'admirer. Mais un troisième état de la lumière va succéder, qui ajoute encore à l'intérêt de cette contemplation.

La partie du ciel voisine de ces monts, et sur laquelle ils se projettent, que nous avons déjà observée avec une

teinte rougeâtre, a pris, depuis la décoloration et l'obscurcissement des montagnes, un éclat toujours plus vif et une couleur toujours plus rouge. Si on continue à l'observer attentivement, on verra, une ou deux minutes après que la lumière a disparu au haut du Mont-Blanc, paraître dans la partie inférieure de ce ciel rouge, une bande horizontale obscure, bleue, d'abord très étroite, mais qui augmente rapidement de hauteur et paraît comme chasser en haut les vapeurs rouges dont elle prend la place. Cette bande, c'est l'ombre qui recouvre les régions les plus élevées de l'atmosphère des contrées situées au loin derrière le Mont-Blanc. C'étaient ces régions très élevées de l'air, paraissant d'autant plus basses au dessus de l'horizon, qu'elles étaient plus éloignées de nous, qui nous réfléchissaient d'abord nue couleur rouge; lorsque l'ombre les a gagnées, elles se sont obscurcies et n'ont plus paru que comme une bande horizontale sombre et de la couleur bleue ordinaire du ciel vers l'horizon. Des régions également élevées, mais plus rapprochées de nous, ont comme hérité de la lumière rouge que les premières réfléchissaient auparavant; ainsi la lumière ou vapeur rouge a paru monter en s'élevant sur l'horizon. Mais bientôt la bande horizontale obscure, ou l'ombre, a aussi atteint ces dernières; cette bande a encore gagné en hauteur, et les vapeurs rouges se sont élevées encore.

Lorsque la bande horizontale bleue a acquis une élévation dont je n'ai pu encore déterminer précisément la hauteur angulaire, mais lorsqu'elle a considérablement dépassé le sommet du Mont-Blanc, soit lorsqu'il s'est écoulé en moyenne 5 minutes depuis l'obscurcissement

de ce sommet, ou 33 minutes et demie après que le soleil s'est couché pour la plaine, alors on voit les neiges du Mont-Blanc, et des autres montagnes neigeées, se colorer de nouveau, recouvrir en quelque sorte la vie, les montagnes reprendre du relief, un ton chaud, une couleur jaune plus ou moins orangée, quoique bien plus faible qu'avant le coucher du soleil; on voit les contrastes entre les rochers et les neiges disparaître, les premiers prendre une couleur plus chaude et plus jaune, et s'harmoniser de nouveau avec les neiges. Peu à peu ce même effet se produit sur des montagnes plus rapprochées à mesure que la zone de vapeurs rouges s'élève, et qu'avec elle s'élève aussi en s'élargissant la bande horizontale obscure sur laquelle elle repose. Alors il ne reste plus dans les montagnes de la lisière des Alpes, le Mole, les Voirons, etc., que les bois et les prairies qui conservent encore la teinte froide, grise et bleuâtre qui auparavant se répandait sur tout, excepté sur les neiges. Et jusqu'à la nuit close, toutes les montagnes ont repris et conservent, quoique en très faible, les mêmes proportions de couleurs, de teintes, d'ombres et de clairs, le même effet général qu'elles avaient avant leur décoloration et leur obscurcissement.

Les vapeurs rouges continuent toujours à s'élever à l'est jusqu'à environ 42 minutes  $\frac{3}{4}$  après le coucher du soleil pour la plaine; alors, dans les circonstances ordinaires, elles disparaissent entièrement dans cette région du ciel, la bande obscure ou l'ombre occupant à cette époque toute la région orientale jusque vers le zénith. Les phénomènes crépusculaires ordinaires sont

donc terminés pour cette partie, et vont commencer pour la partie occidentale du ciel.

Avant d'aller plus loin, ajoutons encore quelques mots sur la décoloration du Mont-Blanc et sa recoloration.

Dans la notice que j'ai donnée dans les *Annals of Philosophy*, november 1832, et dans la Bibliothèque universelle, décembre 1832, p. 340, j'ai essayé de montrer que les phénomènes de décoloration du Mont-Blanc et des montagnes neigées, lorsque la lumière solaire directe les a quittées, provenaient, d'après mon opinion, du contraste que ces masses dans l'ombre formaient avec les vapeurs encore éclairées de tous les feux du couchant sur lesquelles ces monts se projetaient, et j'ai fait voir que le moment où s'opérait leur recoloration correspondait exactement avec celui où les vapeurs rouges s'étaient assez élevées pour que la bande d'ombre sombre et bleue, qui paraît au dessous d'elles, eut acquis assez de largeur pour surmonter toutes les cimes et s'élever même fort au dessus du sommet du Mont-Blanc. A ce moment, en effet, il n'y a plus de contraste pour l'éclaircissement entre les montagnes et le fond sur lequel elles se projettent, qui alors est aussi dans l'ombre. Je m'appuyais sur l'observation faite plus haut, que cette recoloration n'était pas bornée aux seules montagnes neigées et éloignées; mais qu'elle avait lieu plus tard sur toutes les autres montagnes plus rapprochées, et cela à mesure que l'ombre atteignait les vapeurs des hautes régions plus élevées sur l'horizon.

Ce qui m'a confirmé depuis dans cette opinion, c'est que j'ai eu occasion de suivre, dans certaines circonstances particulièrement favorables, les progrès de la re-

coloration du Mont-Blanc, et de la voir commencer par le bas et avancer de bas en haut en suivant ainsi la marche ascendante de la bande d'ombre sur les vapeurs de l'horizon à l'est. Je l'ai particulièrement observé le 23 septembre 1833. Je voyais ainsi se recolorer successivement d'abord l'Aiguille, puis le Dôme-du-Goûté, et enfin le sommet du Mont-Blanc.

Le fait que la recoloration du Mont-Blanc commence par le bas, pourrait paraître d'abord contradictoire avec l'observation que les montagnes plus rapprochées et beaucoup plus basses que celui-ci ne se recolorent que quelque temps après; mais dans le fait il n'existe pas par là de contradiction; car les montagnes privées de neige, quoique beaucoup plus basses, en effet, que le Mont-Blanc, se projettent à cause de leur plus grand rapprochement sur nous, sur des portions du ciel bien plus élevées au dessus de l'horizon, et sur lesquelles les vapeurs rouges et la bande sombre qui les suit toujours immédiatement, ne parviennent que plus tard.

Dans l'arrière automne on en hiver, lorsque ces dernières montagnes sont en tout ou en partie couvertes de neige, ces neiges présentent les mêmes apparences de décoloration et de recoloration que le Mont-Blanc; seulement l'espace de temps compris entre le moment de leur obscurcissement et celui de leur recoloration, espace qui correspond à la durée de la décoloration, est d'autant plus long, qu'elles sont plus rapprochées de l'observateur. La plus basse colline neigée, au coucher du soleil, pourra offrir partout les mêmes phénomènes. Il y a plus, je les ai observés à plusieurs reprises, et en bien des lieux différens, sur le toit couvert de neige d'une



maison placée vis-à-vis de moi. Ainsi il sera facile à chacun de vérifier ces faits.

Si de pareils phénomènes n'ont fixé l'attention que lorsqu'ils avaient lieu sur le Mont-Blanc, cela me paraît provenir 1° de la grandeur du spectacle et de l'effet; 2° de ce que, vu son grand éloignement (en même temps que la blancheur de ses neiges), et vu par conséquent la grande épaisseur de la masse d'air interposée où gît la cause de la coloration, cette coloration est là beaucoup plus intense que partout ailleurs; 3° enfin de la rapide succession qui, à cause aussi de son grand éloignement et de son peu de hauteur au dessus de l'horizon, a lieu sur le Mont-Blanc dans son éclaircissement par le soleil, sa décoloration et sa recoloration. Le concours de toutes ces circonstances diverses ne peut donc se trouver que pour un observateur placé à l'ouest et à une grande distance d'une chaîne de montagnes, dont les cimes culminantes pénètrent à une grande hauteur dans la zone des neiges éternelles.

D'après des observations que nous verrons plus loin, et qui prouvent que les mêmes phénomènes optiques qui suivent le coucher du soleil, précèdent aussi, mais dans une succession inverse, son lever, il paraît probable qu'une haute cime neigée, vue à distance de l'est, avant le lever du soleil, présenterait les mêmes effets de lumière et de coloration qu'on admire le soir sur le Mont-Blanc.

Maintenant, sans entrer dans la recherche de la cause par laquelle est produit le phénomène de réfraction qui fait remonter dans la série des couleurs, du jaune à l'orangé et au rouge, la lumière provenant d'un soleil bas

sur l'horizon ; et prenant cette lumière colorée toute formée, je crois pouvoir conclure de ce qui précède, que les phénomènes successifs de décoloration et de recoloration du Mont-Blanc ne sont dûs qu'à un effet de contraste, accompagné de toutes les circonstances les plus favorables à sa production.

Après cette digression, qui se liait si immédiatement au sujet qui nous occupe particulièrement en ce moment, continuons à suivre le passage des vapeurs rouges de l'est vers l'ouest.

Nous reprenons les vapeurs rouges que nous avons laissées disparaissant du côté oriental du ciel, environ 43 minutes entre juin et septembre, et 30 minutes entre septembre et décembre, après que le soleil s'est couché pour la plaine. A peine ont-elles quitté l'orient, et souvent même pendant qu'elles y brillent encore dans le haut de la voûte, si on tourne ses regards vers l'ouest, on les voit déjà très haut sur l'horizon, formant la bordure supérieure d'un large demi-cercle d'un blanc jaunâtre ou jaune pâle, dont la place, où le soleil a disparu, occupe à peu près le centre. C'est, en général, environ 40 à 35 minutes entre mars et septembre, et 35 à 25 minutes entre octobre et février, après le coucher du soleil, qu'on commence à voir les vapeurs rouges du côté occidental. Il n'y a que de rares circonstances qui permettent de les voir passer sans interruption de l'est à l'ouest par le zénith ; ordinairement le zénith n'est pas coloré, et le passage se fait comme par un saut brusque du levant au couchant. Pour que les vapeurs rouges soient vues au zénith, il faut que les vapeurs des régions supérieures de l'atmosphère aient un degré de densité

ou d'épaisseur peu commun. Dans le cas ordinaire cette densité et cette épaisseur ne sont pas assez grandes pour permettre à l'œil de saisir une si faible nuance d'éclaircissement et de coloration, lorsque le rayon visuel est perpendiculaire ou normal aux deux surfaces de cette couche de vapeurs, comme c'est le cas lorsqu'on les voit vers le zénith; alors, en effet, l'épaisseur apparente de la couche est la plus petite. Au contraire, plus le rayon visuel la coupe obliquement, comme il arrive lorsqu'on regarde des portions peu élevées au dessus de l'horizon, plus l'épaisseur apparente de la couche colorée augmente, et plus augmente aussi en même temps l'intensité de la coloration.

Les vapeurs rouges continuant leur marche à l'ouest, s'abaissent vers l'horizon, la partie inférieure du demi-cercle coloré en jaune pâle prend un jaune plus foncé; plus haut règne de l'orangé, et tout en haut du rouge de carmin; car telle est la nuance des vapeurs rouges tant à l'est qu'à l'ouest. Enfin le demi-cercle coloré finit par être en entier de cette dernière couleur, au moins quand le temps est très pur et quand rien d'extraordinaire ne se présente; car c'est précisément sur ce demi-cercle rouge du couchant que se forment les rayons divergens crépusculaires lorsque les circonstances requises pour leur production existent.

Mais sans nous occuper encore de ce cas, que nous devons considérer comme exceptionnel, continuons à suivre les progrès du crépuscule dans les temps ordinaires. Le demi-cercle coloré, une fois devenu rouge, s'abaisse et se rétrécit toujours plus. Ce qui en reste, vers la fin, redevient ordinairement plus orangé et tou-

jours plus pâle , jusqu'à ce qu'il disparaisse enfin et que toute coloration cesse à l'ouest, environ 59 minutes après que le soleil s'est couché. Alors finit ce que je pourrais appeler le crépuscule physique, qui, chez nous, ainsi qu'on vient de le voir, dure environ une heure après que le soleil a disparu derrière le Jura. Alors aussi commencent à paraître quelques étoiles; mais le crépuscule astronomique témoigne encore pendant quelque temps de sa durée par l'existence d'une bande de lumière blanche, faible il est vrai, mais très apparente. Le 19 juin 1834, ce ne fut que 1 heure et 12 minutes après le coucher du soleil que je vis cesser toute coloration à l'ouest.

On voit à la fin du tableau les circonstances extraordinaires d'une seconde coloration plus tardive, qui eut lieu à l'ouest durant trois soirs d'octobre 1837. Ayant observé le même effet le 18 octobre 1838, je m'assurai alors qu'il était dû à l'interposition accidentelle d'un rideau de brumes assez élevées et assez épaisses.

Voyons maintenant si dans les phénomènes crépusculaires ordinaires, que je viens de décrire, il y en a qui appartiennent spécialement à un pays de montagnes, et s'il y en a qui se voient de même dans les plaines, et qui doivent par conséquent être des phénomènes généraux et universels sur tout le globe. Aux régions montagneuses et alpines appartiennent seulement la prolongation plus ou moins grande de la lumière solaire à la surface de la terre, et l'intensité des phénomènes de coloration qui l'accompagnent. Ceux qui se manifestent après la disparition de cette lumière, tels que la décoloration et la recoloration postérieure des neiges et des

rochers, sembleraient au premier coup d'œil devoir être aussi bornés aux régions alpines ; mais ce n'est encore que par l'intensité, par la grandeur de l'effet et surtout par la rapidité plus grande dans la succession des passages d'un état à un autre, que les pays hérissés de montagnes se distinguent des pays de plaines. Car, ainsi que nous l'avons vu plus haut, les phénomènes de décoloration et de recoloration, après le coucher du soleil, se font remarquer partout où un objet de couleur claire, et surtout lorsqu'il est couvert de neige, s'élève assez au dessus des objets environnans pour se projeter sur quelque partie de la voûte céleste. Pour être comparativement très faibles et très lents à se succéder, et pour exiger par conséquent de l'observateur beaucoup d'attention et de patience, ces phénomènes n'en existent pas moins partout. Il en est de même de ceux qui tiennent à l'atmosphère ; l'apparition des vapeurs rouges à l'est à un instant donné, après le coucher du soleil, leur ascension graduelle, leur passage de l'est à l'ouest, la formation et l'augmentation progressive en hauteur d'une bande sombre au dessous de ces vapeurs rouges, l'apparition à l'ouest d'un demi-cercle de lumière d'abord blanche, puis jaunâtre, puis jaune, et enfin d'un rouge de carmin vif, l'affaïssement progressif de ce demi-cercle coloré, sa disparition finale et enfin la cessation complète de la coloration au couchant à une époque fixe, quoique variable selon les lieux de la terre, toutes ces apparences doivent exister partout, du moins je les ai observées à Paris, à Bâle, à Trieste, à Edimbourg même comme à Genève.

Revenons à présent aux rayons divergens [crépuscu-

lares ; leur siège, ou du moins leur point de départ visible, est, ainsi que nous l'avons dit, toujours dans le demi-cercle coloré, et jamais on ne voit de pareils rayons que dans la vapeur rouge. C'est quelquefois un seul rayon obscur ou bleu qui coupe du centre à la circonférence le demi-cercle coloré ; quelquefois ce sont deux ou trois de ces rayons bleus, d'épaisseur peu considérable et différemment placés, qui interrompent la monotonie de la teinte rouge ou orangée du demi-cercle ; mais la forme et la nature de celui-ci restent toujours très reconnaissables. C'est dans des cas pareils qu'on se persuade que la présence de ces rayons bleus ne fait que modifier accidentellement le demi-cercle coloré crépusculaire. Car, sans avoir passé par ces observations intermédiaires, il serait bien difficile, lorsque les rayons bleus sont nombreux et disposés en éventail, et lorsqu'ils interceptent assez du demi-cercle coloré pour réduire celui-ci à un petit nombre de rayons rouges minces et divergens autour d'un centre, ou lorsqu'un ou deux rayons rouges brillants paraissent seuls se détacher sur un fond d'un bleu obscur, il serait bien difficile de reconnaître dans ces rayons rouges des portions non changées du demi-cercle coloré ordinaire. Et c'est pourtant là un fait dont on ne tarde pas à se convaincre après quelques observations attentives des diverses variétés de ce beau phénomène. Nous en tirerons donc la conclusion que l'ensemble des rayons divergens crépusculaires n'est qu'une modification accidentelle du demi-cercle coloré qui se présente à l'ouest environ trois quarts d'heure après le coucher du soleil, toutes les fois que le ciel est pur.

**Nous en concluons aussi, de même que nous l'avons**

fait pour les rayons divergens ordinaires, non colorés ou diurnes, dont nous avons parlé au commencement de cette notice, que le phénomène gît réellement dans la présence de ces rayons bleus ou sombres qui étant plus obscurs et par là moins apparens, doivent beaucoup moins attirer l'attention des observateurs que les rayons rouges, brillant encore de la seule lumière solaire directement réfléchie qui existe encore, à cette époque tardive de la journée, dans l'atmosphère. Nous concluons aussi que ces brillans rayons rouges crépusculaires, de même que les faisceaux lumineux dans le cas des rayons divergens diurnes, ne sont rien par eux-mêmes que le maintien partiel d'un état de choses habituel.

Voyons donc si une comparaison ultérieure entre les rayons crépusculaires et les rayons diurnes, et l'étude de leurs rapports et de leurs différences, ne nous fournira pas quelques données qui nous conduisent à découvrir la cause de ces remarquables et énigmatiques apparences.

Et d'abord, quant aux différences :

Les rayons ordinaires diurnes peuvent se voir à toutes les heures du jour, dès que le soleil est sur l'horizon ; ils rayonnent autour de lui dans tous les sens, tant en haut qu'en bas et latéralement, et ils forment souvent un cercle complet. Ils ne paraissent que lorsqu'il y a des nuages épars dans le ciel. Ils se voient indifféremment dans tous les points du ciel, suivant la disposition du soleil. Le soleil et les nuages qui produisent ces rayons sont toujours présens, toujours visibles, du moins les nuages, pendant la durée du phénomène ; enfin les rayons diurnes ne présentent que deux nuances (de la

même couleur, le blanc plus ou moins grisâtre, les rayons lumineux étant plus blancs et plus brillans, les rayons obscurs étant plus gris et plus sombres.

Les rayons crépusculaires, en revanche, ne paraissent qu'environ trois quarts d'heure après le coucher du soleil; et aussi, comme nous le verrons plus tard, trois quarts d'heure avant le lever de cet astre. Hors ces deux époques de la journée, on ne les voit pas. Ils ne rayonnent que de bas en haut et jamais de haut en bas; ils ne forment par leur assemblage jamais plus d'un demi-cercle, dont le diamètre correspond à la ligne de l'horizon. Ils ne paraissent le soir que vers le lieu où le soleil s'est couché, et le matin que vers celui où il doit se lever. On ne les voit que par un temps parfaitement serein et dans un ciel dégagé de nuages, tout au moins dans la partie où ils se montrent. Il résulte de là que ni le soleil, ni la cause quelconque qui paraît devoir les produire, ne sont visibles sur l'horizon au moment où ils paraissent, ni pendant leur durée. Enfin, comme je l'ai déjà dit, les rayons les plus clairs sont d'un beau rouge, et les plus obscurs d'un bleu léger et grisâtre.

Quant aux rapports entre ces deux sortes de rayons divergens, ce sont d'abord ceux de forme et de disposition autour d'un centre commun; ce sont leur dépendance immédiate du soleil, qui dans les deux cas également occupe le centre; car lors même que dans le cas des rayons crépusculaires cet astre n'est pas visible, la pointe de chaque rayon individuel et la direction de la divergence de tous, indiquent constamment la place que doit occuper le soleil sous l'horizon, le changement dans la place du centre de divergence coïncidant tou-



jours pour la direction avec le changement de place du soleil. Il est encore un autre rapport remarquable entre ces rayons qui divergent autour du soleil, c'est de former occasionnellement, quand les circonstances sont favorables, des rayons convergens autour d'un point placé au levant précisément à l'opposite du soleil. Les rayons crépusculaires convergens à l'est sont bien plus rares que ceux qui divergent du côté de l'ouest; il est probablement nécessaire, pour leur apparition, que les vapeurs rouges de l'est soient particulièrement denses; car c'est dans ces vapeurs, aperçues d'abord à l'est, qu'on les voit; ce qui indique assez qu'ils précèdent toujours ceux de l'ouest; et en effet, lorsqu'on a aperçu les premiers, on peut annoncer avec certitude que les derniers ne tarderont pas à se montrer. D'ailleurs leurs couleurs sont les mêmes; il y en a de plus lumineux rouges, et de plus sombres bleuâtres.

Dans de certaines occasions j'ai vu des rayons s'étendre sans interruption du couchant au levant, et diviser ainsi la voûte céleste en un certain nombre de fuseaux pointus aux deux extrémités et larges au milieu comme des côtes de melon ou comme les intervalles compris sur un globe terrestre entre deux méridiens. C'est alors un très beau spectacle à cause de la vivacité de coloration de ces longues bandes ou fuseaux alternativement bleus et rouges. Ceux qui sont penchés sur l'horizon, vers le nord ou vers le sud, sont plus souvent entièrement continus que ceux qui passent verticalement vers le zénith. Ce n'est que le 12 juillet 1834, que j'en ai vus qui étaient aussi colorés au zénith que dans toutes les autres parties du ciel. Il y en avait de très beaux le 10 octobre 1838,

qui s'étendaient des Alpes au Jura, sans interruption, dans les portions les moins élevées au dessus de l'horizon, au nord et au sud, tandis que les rayons qui auraient dû passer au zénith, ou dans son voisinage, étaient momentanément interrompus dans ces lieux-là. Je citerai encore une observation du 2 août 1833, où, après un très beau coucher du soleil, par un ciel parfaitement serein et sans nuages, ni au couchant sur le Jura, ni au levant sur les Alpes, et seulement quelques légers nuages épars vers le zénith, et lorsque j'eus suivi la marche de l'ombre sur les montagnes les plus rapprochées et sur celles de la chaîne centrale, le Buet et l'Aiguille-Verte compris, je vis le Dôme-du-Goûté et le Mont-Blanc pâlir tout-à-coup et plus rapidement que de coutume. Cependant plus tard ils se recolorèrent comme à l'ordinaire, et le ciel à l'est fut aussi chargé de vapeurs rouges. Mais ces vapeurs ne tardèrent pas à être traversées par un large rayon bleu finissant en pointe vers le sommet du Mont-Blanc. Ce rayon s'élevait en passant au dessus des Vergis, des deux Salèves, et se dirigeait, en augmentant toujours de largeur, assez près du zénith; bientôt je le vis se prolonger au delà vers l'ouest, où les vapeurs rouges venaient de se montrer, et se terminer en pointe à une des cimes du Jura voisine du Reculet.

J'ai trouvé l'indication d'un phénomène de rayons colorés convergens vers un point à l'opposite du soleil, non le soir, mais le matin, et entièrement semblables à ceux du soir. C'est dans les voyages dans les Alpes, de mon aïeul de Saussure, que je trouve cette courte notice, § 1113.

Le 14 juillet 1785, de sa cabane de pierre, au pied

de l'aiguillé du Gôûter, à 1421 toises de hauteur absolue, et à cinq heures 30 minutes du matin, c'est-à-dire après le lever du soleil (1); « il vit, dit-il, des rayons « d'un beau pourpre qui partaient de l'horizon, au « couchant, précisément à l'opposite du soleil. Ce n'é- « taient pas des nuages, mais une espèce de vapeur rare « et homogène; ces rayons, au nombre de six, avaient « leur centre un peu au dessous de l'horizon, et s'éten- « daient à 10 ou 12 degrés de ce centre. »

J'ai compté comme une des différences qui existent entre les rayons crépusculaires et les rayons divergens diurnes, la coloration de l'une des deux sortes de rayons. Mais il y a en quelque manière un rapport entre eux, et un rapport assez important, caché sous cette apparence de différence. Dans les deux cas également, les rayons les plus clairs ne sont rien par eux-mêmes, et c'est dans les rayons les plus sombres qui les limitent que gît le phénomène. Les rayons diurnes d'un blanc légèrement grisâtre sont la portion non chargée ou encore dans son état normal d'un ciel chargé de brumes légères; de même aussi les rayons crépusculaires rouges sont la portion non chargée, ou encore dans son état normal, du demi-cercle coloré qui paraît toujours à l'ouest lorsque le temps est serein.

Tant de rapports essentiels entre deux phénomènes

---

(1) Quoique le lever astronomique du soleil eût précédé de plus d'une heure le moment de l'observation, vu la position de la cabane sur le versant occidental de la grande masse du Mont Blanc, à cette heure matinale le lever réel du soleil devait être encore éloigné pour ce lieu-là ainsi que pour les régions au pied de la montagne sur lesquelles le Mont-Blanc projette au loin sa grande ombre.

du même genre nous autorisent, ce me semble, à penser qu'il doit y avoir aussi quelque analogie dans les causes qui les produisent. Lorsque nous voyons des nuages interposés entre le soleil et nous produire les bandes parallèles obscures que la perspective transforme en rayons divergens diurnés, et au centre desquels le soleil nous paraît placé, n'est-il pas naturel de penser que la divergence apparente des rayons crépusculaires d'un point sous l'horizon, constamment le même que celui que doit occuper alors le soleil déjà disparu pour nous, peut bien n'être aussi qu'un effet de perspective ?

Ne peut-on pas croire aussi que l'interposition de quelque nuage, rendu également invisible pour nous par sa position sous l'horizon, devient ainsi la cause des rayons crépusculaires bleus, comme les nuages visibles sont la cause des rayons diurnes gris foncé ? Et pourquoi ne pourrions-nous pas supposer que des nuages aussi formeraient les rayons crépusculaires, puisque des nuages peuvent et doivent exister dans les portions de l'atmosphère abaissées sous notre horizon tout comme dans celles qui sont au dessus ?

Mais alors, à quelle distance devrions-nous supposer de pareils nuages placés, lorsque ces nuages encore éclairés par le soleil, déjà abaissé d'une quantité considérable sous l'horizon, derrière lequel il s'est caché trois quarts d'heure auparavant, projettent encore leur ombre à plus de 10° d'élévation au dessus de ce même horizon, et continuent encore à la projeter pendant près d'un quart d'heure de plus à des hauteurs successivement moindres ? Est-il donc nécessaire de supposer des nuages d'un volume énorme pour que, placés comme ils

devraient l'être à plusieurs degrés de longitude de nous, l'ombre qui en émane pût occuper une place notable sur notre rétine ? Je ne le pense pas ; il me semble même qu'ils peuvent être comparativement petits , sans que l'effet qu'ils produisent soit anéanti : une fois qu'on admettrait qu'un nuage éclairé par le soleil produit un rayon en projetant son ombre au loin sur des vapeurs qui conservent dans tout ce long trajet la trace du passage de cette ombre , cette distance doit être nécessairement très considérable , ainsi qu'on peut le démontrer à l'aide des trois données suivantes : 1° la position connue du soleil au moment de l'observation ; 2° la nécessité que le nuage soit encore éclairé par les rayons directs du soleil , pour qu'il projette une ombre nettement terminée ; 3° le fait que ce nuage n'existe pas dans les limites des régions de l'atmosphère les plus élevées et les plus éloignées , alors visibles au dessus de l'horizon , puisque la trace de l'ombre atteint la montagne ou la terre qui forme la partie la plus basse de cet horizon. On la calculerait approximativement , cette distance , en comparant le temps écoulé entre la disparition du soleil et l'apparition d'un phénomène dont la seule présence témoigne qu'à l'instant où on le voit le corps dont il procède est encoré éclairé par le soleil (1).

---

(1) On connaît la loi établie d'abord par le calcul et qu'on a crue confirmée par les expériences de Muraldi , qui veut que l'ombre s'étende à 41 diamètres de l'objet éclairé , et la pénombre à 110 diamètres si cet objet est un cylindre ; loi d'après laquelle on explique que la lune ne soit pas complètement obscurcie par une éclipse totale. S'il en était ainsi , la distance à laquelle s'étend l'ombre , étant proportionnelle au diamètre du corps éclairé , devrait être peu considé-

Quant à la visibilité de la projection considérablement prolongée de l'ombre d'un corps sur une atmosphère de vapeur que cette ombre traverse, il est nécessaire de faire observer ici que c'est un fait tout différent de la visibilité du corps lui-même dont procède cette ombre. Dans certaines positions relatives du soleil et de l'objet qui jette une ombre, cette ombre doit être regardée, ainsi que nous l'avons conçue, comme prolongée à une grande distance; et de plus, vu le parallélisme des rayons de lumière émanés du soleil et atteignant la terre en son atmosphère, dans toute cette étendue l'ombre conserve toujours des dimensions très rapprochées de celles qu'elle avait en sortant du corps qui la projette, en sorte qu'on peut la considérer comme transportant à de très grandes distances à peu près les dimensions d'une coupe faite dans le corps éclairé perpendiculairement à la direction

---

nable, à moins toutefois de supposer énormes les masses qui portent ombre. Mais cette loi est-elle applicable à tous les phénomènes atmosphériques et terrestres? Elle paraît l'être si peu que l'auteur cité convient lui-même que lorsque la lumière du soleil est faible, la pénombre se prolonge beaucoup plus; et ceci se rapporte précisément à la lumière très faible d'un soleil extrêmement bas. Une expérience bien facile à faire montre encore qu'on doit en appeler de cette loi: qu'on tienne verticalement un petit cylindre, qu'on l'expose au soleil de manière à ce qu'il projette son ombre sur une surface blanche, aussi verticale, puis qu'on éloigne le corps de cette surface jusqu'à ce que toute trace d'ombre et de pénombre disparaisse, et on verra qu'il faudra l'éloigner à une distance supérieure à 600 fois le diamètre du cylindre avant que cette disparition ait lieu. Et jusqu'à ce moment-là, tant l'ombre d'abord que la pénombre qui la suit conservent leurs bords parallèles et très nets, et leur largeur reste long-temps presque égale à celle du cylindre; ce n'est que vers son plus grand éloignement qu'elle s'est assez élargie.

des rayons de lumière ou à celle de l'ombre, qui est la même. Mais quelque éloigné que nous supposions le corps éclairé d'où procède l'ombre, la direction de cette ombre, en la rapprochant beaucoup de nous, nous a apporté avec elle ses dimensions primitives, qui sont en rapport avec celles du corps éclairé sans presque de changement. A quelque point donc d'éloignement que nous voyions la trace de cette ombre, nous la voyons avec des dimensions apparentes presque égales à celles que le corps lui-même aurait eues s'il avait été transporté au même point d'éloignement de nous.

Il résulte de ces considérations que, dans de certaines limites, à quelque distance qu'on suppose placé l'objet qui porte l'ombre, il ne sera pas nécessaire de lui supposer des dimensions proportionnées à son éloignement pour que son ombre devienne distinctement visible lorsque sa direction tangentielle l'a beaucoup rapprochée de nous.

On voit donc qu'il n'y a rien d'impossible en théorie à ce que des nuages, de dimensions même peu considérables, puissent par le phénomène des rayons divergens crépusculaires, quoique placés eux-mêmes à une grande distance au dessous de notre horizon, manifester visiblement leur existence à nos yeux par le prolongement de leur ombre.

Mais avons-nous, en outre, quelques faits positifs qui puissent, sinon servir de preuve à notre théorie, du moins apporter quelques présomptions en sa faveur? Voici parmi les faits que j'ai recueillis ceux qui me semblent favoriser le plus de pareilles présomptions.

Et d'abord je montrerai comment, même avant l'ap-

parition des rayons crépusculaires ou indépendamment de cette apparition, la présence de nuages cachés derrière les montagnes qui bordent notre horizon s'est manifestée à nous dans le cours de nos observations. Puis j'exposerai les manifestations que j'ai aperçues à la suite des observations de rayons crépusculaires, et qui pouvaient offrir quelques données sur la cause de ces rayons.

Quant à la première de ces catégories de faits : le 15 juin 1833, malgré que la partie visible du ciel à l'ouest fût très sereine, le coucher du soleil fut très indistinct sur toutes les montagnes des Alpes, excepté sur Salève. Je présimai que cet effet était produit par des nuages cachés derrière le Jura ; et effectivement, plus tard ces nuages se montrèrent au dessus de cette chaîne.

Le lendemain, 16 juin, les cimes de la chaîne centrale des Alpes ont été obscurcies beaucoup plus promptement que de coutume ; il n'y a point eu de vapeurs rouges à l'est, et par conséquent pas de décoloration ni de recoloration marquée du Mont-Blanc. Il y avait quelques nuages visibles par places vers l'ouest, au nord et au sud du lieu où le soleil avait disparu, mais il était probable qu'il devait exister une masse de nuages plus grande et plus continue derrière le Jura ; et en effet, à neuf heures du soir, une large et longue bande de nuages a paru sur la crête du Jura.

Le 25 juillet 1833, 16 minutes après la disparition du soleil pour la plaine, quelques légères brumes étant éparses çà et là, et surtout vers le couchant, toutes les Alpes les plus rapprochées et privées de neige s'étaient obscurcies. Une minute après, le Buet s'obscurcit, et



encore une minute plus tard le Mont-Blanc ; ainsi tout avait pâli rapidement et presque simultanément. Le Mont-Blanc était encore d'un blanc mat, lorsque, 19 minutes après le coucher pour la plaine , je vis le Brezon , les Vergis et les montagnes voisines se recolorer très vivement en rouge de rose. Quatre minutes plus tard , ces mêmes montagnes s'obscurcissent une seconde fois. Pendant ce temps le Mont-Blanc reprend une couleur d'un orangé brillant, ayant été de nouveau éclairé par le soleil en commençant par le bas ; 2 minutes après, c'est-à-dire 25 minutes après le coucher du soleil pour la plaine ; il redevient de nouveau pâle et d'un blanc mat. En même temps les Vergis s'éclairent, pour la troisième fois, d'une couleur rouge de rose ; puis aussi, pour la troisième fois, le Dôme-du-Gôûter d'abord, puis le Mont-Blanc ensuite, redeviennent d'un orangé brillant. Alors quatre larges rayons convergens rouges se font voir à l'est ; la pointe du premier, couché sur les Vergis, aboutit au Mont-Blanc ; celle du second, plus mince et plus vertical, aux Grandes-Jorasses, l'une des aiguilles de Chamouni ; celle du troisième, plus mince encore, atteint l'Aiguille-Verte ; enfin, celle du quatrième, très large et couché sur les Voïrons, aboutit au Buet. Les intervalles de ces quatre rayons rouges sont remplis par trois très larges rayons bleus. Voilà donc comme trois couchers successifs du soleil sur le Mont-Blanc et les autres montagnes suivis par un beau déploiement de rayons convergens à l'est. Environ 42 minutes après le coucher du soleil, je vis disparaître les rayons à l'est, et paraître au couchant trois larges rayons rouges accompagnés de trois rayons bleus correspondant à ceux qui venaient

de s'évanouir à l'est. Il devint dès lors probable que des nuages très éloignés avaient causé cette triple coloration des montagnes et ces belles apparences de rayons des deux côtés opposés du ciel.

Je pourrais citer encore le 24 octobre 1833, où toute la chaîne centrale s'obscurcit simultanément 20 minutes après le coucher du soleil, sans qu'il y eût un seul nuage visible à l'ouest, ni vapeurs rouges, ni aucun rayon crépusculaire, et plusieurs autres observations du même genre, qui montrent que des nuages rendus invisibles par leur abaissement sous l'horizon peuvent modifier sensiblement les phénomènes habituels du coucher sur les montagnes.

Passons à la catégorie des faits relatifs aux manifestations aperçues après les rayons.

Le 19 décembre 1833, trois rayons bleus crépusculaires divergens paraissent vers le S. O. Le lendemain 20, le temps est couvert; il souffle un fort vent de S. O., et le 21, à trois heures, il pleut.

Le 12 juillet 1834, jour déjà cité à cause de la beauté des rayons convergens et divergens crépusculaires continus de l'est à l'ouest, une heure et demie après la disparition de ces rayons, on voit des lueurs d'éclairs très éloignées paraître au dessus du Jura dans toute son étendue, indices presque indubitables de l'existence de nuages sous l'horizon.

Le 9 août 1837, grand faisceau de rayons crépusculaires à l'ouest, qui durent près d'un quart d'heure. Toute la soirée, éclairs très éloignés et continuels derrière le Jura à l'O. et au N. O.

Le 3 août 1836, rayons crépusculaires convergens, suivis d'un grand déploiement de rayons divergens à l'ouest. Dès dix heures du soir, le même jour, il y avait une bande de nuages au dessus du Jura, et le matin du 4 août le ciel était tout couvert de ce côté-là.

Le 23 juillet 1837, superbe éventail complet de neuf à dix rayons crépusculaires rouges et bleus (il y a quelques nuages derrière les cimes du Jura); le 24 juillet, orage et pluie venant de la partie O. N. O., derrière le Jura, là où le soleil s'était couché la veille.

Le 2 août 1837, magnifique faisceau de larges rayons crépusculaires; le 3 août, orage et pluie venant de l'ouest, précisément là où les rayons avaient paru la veille.

Je citerai encore ici une observation de cinq à six rayons crépusculaires rouges que j'ai faite de Ville-neuve, à l'extrémité orientale du lac de Genève, le 24 juin 1837. Le ciel était parfaitement serein dans toute son étendue. Par un concours fortuit de circonstances, les dames qui rédigent le journal d'éducation *la Ruche* ont eu l'heureuse idée de demander à leurs jeunes correspondantes répandues sur toute l'étendue de la France, d'envoyer comme exercice d'observations météorologiques, une notice sur l'état du ciel dans leurs départemens respectifs, ce même jour 24 juin 1837. Ces notices, publiées dans le journal (numéro de juillet), m'ont montré que ce jour-là le ciel avait été parfaitement serein partout au nord et à l'ouest, excepté vers Mézières, d'où l'on voyait vers le sud quelques nuages épars. Or, c'est précisément vers une région au sud de Mézières

que l'on devrait rapporter les nuages qu'on suppose-  
rait former les rayons vus de Villeneuve , là où le so-  
leil se couche au solstice d'été.

(La suite au prochain numéro.)

---

*Mémoire sur le Traitement des Corps Gras pour  
la fabrication des Bougies stéariques, le Blan-  
chiment et le Durcissement des Suifs, l'Ex-  
traction de la Stéarine, de l'Oléine des acides  
stéarique et oléique, et leurs diverses applica-  
tions, suivi de divers Comptes de Revient ;*

PAR M. GOLFIER-BESSÉYRE.

*Introduction.*

Dans l'idée qu'enfin l'élan vient d'être donné pour  
opérer, sinon la réforme de la chandelle, au moins une  
réduction si forte dans les prix de la bougie, qu'elle  
puisse devenir aussi usuelle dans les ménages que l'est  
déjà la porcelaine, et désirant concourir à opérer cette  
révolution dans l'éclairage, je me hasarde à publier les  
résultats d'expériences positives que j'ai faites sur les  
diverses combinaisons industrielles dans lesquelles on  
fait entrer les corps gras en général et les suifs en parti-  
culier.

C'est aux belles recherches sur les corps gras que  
M. Chevreul a commencées en 1811 et qu'il a publiées

collectivement en 1823, qu'on doit de savoir que les suifs, les graisses et les huiles sont des mélanges naturels de plusieurs substances immédiates, dont deux principales : l'une solide, a été nommée stéarine ; l'autre liquide, a reçu le nom d'oléine ; le même travail a appris aussi que dans l'acte de la saponification ces deux matières subissent des transformations qui leur donnent des propriétés toutes différentes : ainsi elles deviennent acides, ce qui les rend propres à se combiner aux alcalis pour former les savons ; puis, lorsqu'on décompose ces savons, la stéarine et l'oléine ne réapparaissent pas ce qu'elles étaient avant la saponification, elles restent acides *stéarique* et *oléique* ; et comme l'acide stéarique cristallise très bien, la séparation de ces deux corps devient alors facile.

Presque en même temps MM. Gay-Lussac et Chevreul ont appliqué cette découverte à la fabrication des bougies, et s'en sont assuré la propriété par un brevet ; mais ces messieurs, distraits par d'autres occupations, ont laissé tomber dans le domaine public cette industrie nouvelle, qui pendant long-temps est restée at ionnaire.

Le résumé des travaux de M. Chevreul fixait très bien les idées sur la nature des produits immédiats fournis par les corps gras ; mais il restait à trouver des moyens manufacturiers pour arriver aux fins des diverses applications dont ils sont susceptibles. Nous dirons d'abord quels moyens manufacturiers ont été employés pour séparer directement l'oléine et la stéarine des corps gras ; nous développerons ensuite dans tous leurs détails les moyens employés pour transformer les corps gras en acides *oléique* et *stéarique*, puis les procédés pour sé-

parer et purifier ces acides ; nous terminerons par les détails relatifs à l'emploi de ces acides.

Après cet exposé de mes recherches pratiques, nous examinerons toujours dans les plus minutieux détails les comptes de revient relatifs à chacune des industries auxquelles donne lieu l'exploitation des corps gras.

*Procédés d'extraction de la stéarine et de l'oléine.*

Il faut quelquefois bien peu de chose pour déterminer la séparation de l'oléine et de la stéarine mélangées dans les corps gras. On reconnaît que cette séparation est possible par un moyen bien simple : s'il s'agit d'une graisse consistante comme du suif, de l'axonge et du beurre, on en prend une parcelle, que l'on comprime entre les doigts, après l'avoir enveloppée dans plusieurs doubles d'un papier buvard quelconque : si la matière peut être pressée, l'oléine seule est absorbée, et la stéarine reste dans le papier ; on change la stéarine de place pour qu'un nouveau papier puisse lui enlever une nouvelle quantité d'oléine, et l'on obtient par ce moyen de petites lentilles de stéarine très pures. Si le corps gras était liquide, comme les huiles qui tiennent en suspension des flocons ou de petits cristaux de stéarine, il faudrait préalablement filtrer à travers une toile très serrée qui ne laisserait passer que l'oléine en excès ; mais la température à laquelle on opère n'est pas indifférente ; car, pour peu qu'elle soit élevée, l'oléine tiendra en dissolution quelquefois la majeure partie de la stéarine qu'on y recherche, et dans ces cas-là il faudrait non seulement en abaisser la température, mais encore les tenir

le plus long-temps possible au froid , parce que la stéarine ne se sépare pas toujours bien vite de l'oléine qui la tient en dissolution. En thèse générale , la pression appliquée dans des circonstances convenables est le meilleur agent qu'on puisse employer dans les manufactures pour la séparation des corps gras solides mélangés aux liquides.

Quelquefois les corps gras sont tout naturellement disposés à être pressés. J'ai eu un échantillon d'huile de palme, un d'huile de coco et un de beurre de chèvre ; qui se pressaient très bien.

Ce qu'il convient de faire pour déterminer cette séparation , c'est de placer la stéarine dans des conditions favorables à sa cristallisation , et, dans une multitude de cas , des agens qui paraissent très insignifiants produisent ce résultat. Ainsi , la température à laquelle on fond les suifs, la pression atmosphérique, la vapeur d'eau, un grand nombre de sels, d'acides, d'alcalis, un peu d'alcool ou d'une huile essentielle quelconque, déterminent cette séparation ; on peut même de cette manière faire servir l'épuration de certaines huiles à l'extraction de la stéarine ; mais, dans un grand nombre de cas, elle se sépare en si petits grains, que la pression est très difficile et qu'il se fait très facilement des vermicelles pour peu que les toiles soient d'un tissu peu serré.

Dans mes tâtonnemens pour arriver à la préparation d'un savon à base de chaux, j'ai naturellement parcouru une longue série de dosages différens, et j'ai remarqué que lorsqu'on fait passer un courant de vapeur d'eau dans du suif auquel on ajoute par petites fractions jusqu'à en-

viron 3 p. cent de son poids de chaux vive, qu'il faut avoir soin de n'ajouter qu'en lait très étendu, et qu'ensuite on sature par de l'acide sulfurique; le suif devient très blanc, dur et compressible; mais l'opération de la pression est très délicate; cependant j'ai retiré jusqu'à 21,7 pour cent de très belle oléine, en divisant la matière en tourteaux très minces que je laissais deux et même trois jours en presse, et n'opérant la pression que par de très petits degrés à la fois, et c'est certainement un des moyens les plus économiques pour blanchir et durcir les suifs destinés à la fabrication des chandelles.

Un très bon procédé a été indiqué par M. Lecanu: c'est d'ajouter de l'essence de térébenthine au suif fondu, et de laisser refroidir; par ce moyen la séparation des deux corps se fait très bien par voie de pression. La seule expérience quantitative que j'ai faite avec ce procédé m'a donné 36,5 pour cent d'oléine; il est ensuite très facile d'enlever économiquement jusqu'aux dernières traces d'essence de térébenthine, dont l'odeur ferait repousser l'emploi des produits si on l'y laissait. C'est jusqu'à présent le procédé que je préférerais s'il m'était prouvé que la bougie de stéarine est aussi bonne que celle d'acide stéarique; mais des bougies que j'ai faites avec de la stéarine très pure (1) et les mêmes mèches que j'employais pour les bougies d'acide stéarique pressé seulement à froid, me semblaient bien inférieures pour l'intensité de lumière. Cette différence tient-elle à un défaut inobservé dans ma fabrication, ou à la nature propre de

---

(1) Obtenue par le procédé de M. Lecanu; était fusible à 58°.



la matière, c'est ce que je n'oserais encore assurer, mais c'est ce qui m'a empêché de pousser plus loin mes recherches dans l'extraction de la stéarine.

*Saponification des graisses, ou transformation de leur oléine et stéarine en acides oléique et stéarique.*

Pendant long-temps on a employé, comme le font les savonniers, la soude pour la fabrication de ces savons; mais, puisque l'expérience nous a conduit à un autre procédé, développons-en les détails sans nous arrêter à ceux que l'économie a fait rejeter.

Pour cent parties d'une graisse quelconque, soit du suif, de l'axonge, du vieux beurre ou de l'huile de palme, qui est très commune maintenant dans le commerce, on met 16 ou 17 parties de chaux vive, et voici comment on opère : on met dans une cuve (en sapin du nord sans nœuds) le suif avec un peu d'eau au fond; la cuve doit être disposée de manière qu'un tuyau, communiquant à une chaudière à vapeur, se puisse dégorger au fond au moyen d'un robinet; il est encore important que la vapeur puisse sortir du tuyau en un grand nombre de petits jets; ce qui est facile, soit en le fermant à son extrémité et le perçant tout au tour, soit en le faisant dégorger dans une boîte percée de petits trous, comme une pomme d'arrosoir; par ce moyen l'agitation est moins brusque, et la chaleur se répand mieux et plus également.

Pendant que le suif fond, on délite la chaux, puis on lui ajoute une certaine quantité d'eau pour en faire un lait qu'on verse dans la cuve quand le suif est fondu, en

le faisant passer à travers un crible, parce que, dans le cas très ordinaire où la chaux contiendrait des pierres, on les recueillerait et leur poids indiquerait la quantité de chaux à restituer à la cuve.

Les choses étant ainsi disposées, le courant de vapeur doit continuer sans interruption jusqu'à la fin de l'opération, dont la durée est relative aux quantités sur lesquelles on opère, mais qui ne durait guère moins de six heures quand j'ai opéré sur 50 kilogrammes. D'ailleurs, on reconnaît très facilement que l'opération est terminée à ce que le savon se granule presque tout-à-coup, et prend un aspect tout différent de celui qu'il a conservé jusque là.

Alors on procède à la décomposition du savon, et pour cela on le porte au moyen d'une grande écumoire dans une cuve placée exprès à côté de celle où l'on a fait la saponification, et dans laquelle on a mélangé une quantité d'acide sulfurique à 66° double de celle de la chaux employée, avec deux fois son volume d'eau, et l'on fait passer la vapeur dans cette cuve (1); la décomposition ne tarde pas à s'opérer, et les acides gras viennent se rassembler à la surface du bain, tandis que le sulfate de chaux à mesure qu'il se forme déchire constamment la surface des grains de savon, et agite si bien le bain que l'opération marche très rapidement.

Quand on juge que l'opération est terminée, on ferme le robinet de vapeur, et, après un petit repos, on en-

(1) J'ai fait toutes mes saponifications et décompositions dans la même cuve; mais si j'eusse pu m'outiller convenablement, j'aurais eu au moins deux cuves pour le service d'une opération.

lève le corps gras, qu'on verse dans une cuve (celle, par exemple, où l'on fait la saponification), on l'y lave avec de l'eau, et toujours au moyen du courant de vapeur qui fait fonction de chauffage et d'agitation ; quand quelques essais des eaux laissent supposer que le lavage est complet, on recueille le produit, qu'on verse dans des cristallisoirs où on les laisse jusqu'au lendemain.

La matière refroidie est divisée pour en former des tourteaux qui sont rangés entre les surfaces d'une presse hydraulique, et voici comment j'opère. J'ai fait un châssis en bois, qui renferme toutes les limites de grandeur et d'épaisseur que doivent avoir mes tourteaux ; un homme prend la matière divisée, et, au moyen d'une batte en bois, en fait entrer rapidement dans le châssis autant qu'il est possible ; puis il le pose, rempli de matière, sur une planche fixée sur la même table, et qui est taillée de manière à remplir exactement le châssis, de façon qu'elle a pour objet de déplacer la matière qui le remplit, afin de pouvoir facilement la déposer, avec sa forme de table quadrangulaire allongée, dans la toile taillée et pliée d'avance pour la recevoir.

J'ai fait tous mes essais avec des toiles très impropres à ce genre de travail, avant que je connusse les treillis de chanvre croisés de M. Klimmerath à Strasbourg (1), les treillis de M. J.-D. Kammerer, également à Strasbourg (2), les malfils et les étindelles en crin qui se fa-

(1) J'ai un échantillon très beau qui se vend 4 fr. l'aune pris à Strasbourg. Ces toiles ont une largeur de 22 pouces.

(2) J'en ai un échantillon marqué au prix de 2 fr. 40 c., à Strasbourg ; même largeur que le précédent.

briquent chez Danniell-Bériot, à Lille (1). J'effectuais mes pressions froides dans des molletons que je renforçais en les doublant avec des toiles claires, mais très fortes, qu'on emploie pour presser la pulpe de la betterave, et les pressions chaudes également dans des sacs en molleton enveloppés dans plusieurs feuillets d'étamine en crin. Je sais aujourd'hui que j'ai dépensé, pour faire tous ces essais, beaucoup d'argent inutilement; c'est pour éviter les écoles aux petits fabricans que j'entre à cet égard dans des détails qui pourront paraître minutieux, mais que je crois nécessaires.

Les tourteaux sont donc enveloppés dans des treillis de chanvre ou dans des étoffes de laine qu'on nomme malfil. Je sais qu'il y a des fabricans qui emploient les tissus de chanvre pour les pressions froides, et que d'autres n'emploient que des malfils pour l'une et l'autre opération; quoi qu'il en soit, ces toiles recouvrant des quatre côtés la matière à presser, sont généralement nommées sacs, et sont rangées trois de front sur la largeur ordinaire d'une presse, en ayant préalablement soin de placer une claie en osier sur la plate-forme inférieure; on recouvre les trois premiers sacs d'une plaque en forte tôle, sur laquelle on pose encore une claie, puis trois autres sacs, et ainsi de suite, autant qu'on en peut placer entre les surfaces pressantes, en ayant toujours le soin d'alterner une claie, un rang de sacs, et une plaque

---

(1) Mon échantillon de malfil, également très beau, se vend par 20 tabliers à la fois = 37 aunes 4 fils, 8 fr. 75 c.; le tablier en 3 fils, plus employé, 7 fr. 25 c. Quant aux étindelles, elles se vendent par paires, c'est-à-dire deux feuillets, 30 ou 35 fr.

de tôle; quand la presse est garnie autant que possible, on donne quelques coups de piston à la grosse pompe (1) pour diminuer le volume de tout ce qu'on vient de mettre en presse; après qu'en plusieurs fois on a fait monter le cylindre d'une certaine quantité, on ouvre le robinet pour faire baisser la presse, et de cette manière on ajoute de nouvelles séries de claies, de sacs et de plaques de tôle. Enfin, quand on juge que la charge de la presse est complète, on donne un commencement de pression définitive; tandis qu'un homme fait jouer la pompe, un autre doit observer très attentivement toute la charge, et faire arrêter au moindre accident; les plus ordinaires sont de voir sortir la matière grasse en vermicelles, dont on arrête ordinairement la formation en faisant arrêter la pompe et en écrasant avec les doigts les vermicelles sur les orifices, où ils prennent naissance, comme si l'on voulait boucher ces petits trous avec la matière même qui s'en échappe; d'ailleurs il est prudent de ne point trop hâter la pression froide, surtout en commençant; il vaut mieux donner un ou deux coups de piston de cinq en cinq minutes, et répartir toute l'opération en deux jours; on regagne bien ce temps-là par la qualité et la quantité des produits qu'on en retire. Ainsi, j'ai trouvé dans le commerce des acides oléiques qui m'ont donné 17,3 pour cent d'acide stéarique. Si les pressions froides des matières qui les ont produits eussent été plus lentes, on aurait eu des produits, comme j'en ai obtenu, qui

---

(1) Je suppose que la presse hydraulique a deux corps de pompe, un gros pour commencer, et un petit pour finir la pression.

depuis plus de cinq ans n'ont pas déposé de traces d'acide stéarique.

Maintenant, si l'on réfléchit sur les détails qui précédent, on verra : 1° que j'ai indiqué l'emploi d'un châssis afin de mettre dans tous les sacs des quantités égales de matière, et surtout réparties d'une manière uniforme, pour que les réactions des surfaces pressantes s'exercent dans un état d'équilibre parfait, et je puis affirmer que les sacs, qui se déchirent assez fréquemment quand on compte sur l'habileté des ouvriers, ne se déchirent presque jamais par le moyen que j'indique ; 2° que la pression froide doit s'effectuer très lentement, surtout au commencement, parce qu'il faut donner à l'acide oléique le temps de s'ouvrir de petits canaux par lesquels il s'écoule, et que, si l'on brusque la pression, l'acide oléique doit entraîner nécessairement de l'acide stéarique ; 3° on emploie des claies, qu'on pose sous la matière à presser, parce qu'il convient de multiplier les surfaces par lesquelles doit s'écouler l'acide oléique ; 4° enfin, on emploie des plaques de forte tôle (qui doivent être assez larges pour presque toucher les montans de la presse), afin de régler la course du grand nombre de sacs qu'on range dans une grande presse hydraulique.

Quand la pression froide est terminée (1), ce qu'indique ordinairement l'application du maximum de puissance de la presse (quand deux hommes n'en font agir qu'avec peine la petite pompe avec son plus long levier),

---

(1) Il va sans dire qu'à différentes époques et à mesure que la dépression se faisait, on a interrompu l'opération pour mettre en presse des pièces de bois suffisamment épaisses.

et la suppression de l'écoulement d'acide oléiqué, on tourne le robinet de la pompe et on décharge la presse; tous les tourteaux sont jetés sur la trémie d'un moulin à lames obliques; les toiles, à mesure qu'on en retire la matière, sont repliées et rangées; puis on procède à l'emplissage des sacs pour la pression chaude; ici il s'agit vraiment de sacs à double couture, et qui sont plus larges à leur ouverture qu'au fond; ils sont toujours en malfil, parce que la pression chaude ne peut s'effectuer que dans de la laine.

On peut très bien presser à chaud dans une presse verticale (et je n'ai jamais eu qu'une presse verticale à ma disposition), mais l'usage d'une presse chaude horizontale est bien plus commode; et c'est, malgré les nombreux inconvéniens de ce système de presse, celle que je recommanderais de préférence, surtout si nos mécaniciens voulaient y mettre autant de soin que les Anglais; mais, à son défaut, on peut très bien disposer en presse chaude une presse verticale; et comme il est indispensable d'opérer très vite, on manœuvre d'un côté les plaques chaudes, et de l'autre les sacs et les étindelles.

On a fait établir près de la presse une boîte à vapeur en fer assez grande pour contenir toutes les plaques en fer destinées au service et les étindelles de crin; or, ces plaques en fer ont environ trois centimètres d'épaisseur, et les étindelles sont des feuilletts d'un tissu de crin au moins aussi épais que les plaques; tous ces accessoires étant enfermés dans la boîte à vapeur, on établit la communication avec la chaudière, ainsi qu'avec la caisse de la presse; et quand le tout est convenablement chaud, on charge le plus rapidement possible la presse; pour

cela il faut que tous les sacs soient garnis d'avance, que leur ouverture soit convenablement repliée sur elle-même, enfin qu'ils soient tous prêts à être mis en presse. On tire une étindelle, on y enferme un sac, et vite on place le tout dans la caisse de la presse entre deux plaques chaudes (1), puis un autre sac est mis dans une autre étindelle que l'on place entre la précédente plaque et une subséquente, ainsi de suite, tant qu'il en peut tenir; alors on presse et le plus vite possible; on laisse en presse environ dix minutes; la quantité de matière s'y réduit beaucoup, une grande partie se fond et s'écoule colorée dans la caisse de la presse, mêlée avec l'eau que rendent les étindelles; mais ce qui reste est la matière la plus pure et d'une blancheur ordinairement éclatante.

Aussitôt qu'on juge que le temps nécessaire pour la pression est écoulé, on desserre rapidement la presse, on en retire le plus vite possible tous les sacs, et à mesure qu'on les retire on les vide dans un coffre placé tout près de là; on conçoit que ces sacs ne présentent pas de

(1) Les plaques chaudes se manœuvrent assez facilement; comme elles sont toutes munies d'un oreillon ou d'un trou percé en manière d'anneau à l'une de leurs extrémités, et qu'on a eu soin en les disposant dans la boîte à vapeur de placer cette ouverture en dessus, on y passe un crochet de fer attaché à une corde passée dans une poulie; de cette manière, on enlève la plaque comme un seau d'eau et sans risquer davantage de se brûler; et comme la poulie tient par la partie supérieure de son axe à un galet en cuivre qui se ment dans une coulisse correspondante de la boîte à vapeur à la presse, il est facile d'y transporter rapidement et d'y placer très convenablement la plaque, qui d'ailleurs a toujours moins de 100°.



difficultés pour se vider, car on se rappelle que nous avons dit qu'ils sont moins larges au fond qu'à l'ouverture.

La matière alors, pour être le plus pure possible (toujours en langage manufacturier), n'a plus besoin que d'être fondue et filtrée pour en séparer quelques impuretés mécaniques qui la souilleraient, et elle est alors très applicable à la fabrication des bougies.

Ce qui s'est écoulé de la presse chaude est repris pour être purifié par les moyens que nous venons de dire. Quelquefois cependant, quand la matière est colorée par des impuretés légères qui rendent la filtration trop difficile, on est obligé de la traiter par le charbon animal convenablement calciné et par l'albumine (blanc d'œuf).

Chacun de mes sacs avait environ 40 centimètres de longueur, 20 de largeur, 5 d'épaisseur avant la pression froide, et n'en avait moyennement que 2 ou 2,5 après cette opération; mon châssis contenait environ 4 kilogrammes de matière à presser. Les sacs de la presse chaude ont avant la pression 4 à 5 centimètres, et sont réduits à l'épaisseur tout au plus d'un centimètre.

#### *De l'emploi des acides stéarique et oléique.*

Pendant long-temps les bougies stéariques ont été fabriquées avec addition d'une certaine quantité de cire, qui, se solidifiant plutôt que l'acide stéarique, en troublait la cristallisation, qui est un grave inconvénient, en ce que les bougies se rompent dans les moules, et que celles qui en sortent entières ont un aspect qui ne plaît

pas et une surface qu'il n'est pas facile de polir ; mais on a remarqué qu'en coulant l'acide stéarique tel que nous venons de l'obtenir, à la plus basse température possible, on arrive au même résultat, et dès lors on a supprimé l'addition de cire dans ces bougies.

En 1833, j'ignorais que cette condition de température fût si avantageuse, et j'obviais au même inconvénient en faisant entrer dans la composition de mes bougies une certaine quantité de stéarine extraite comme je l'ai dit page 158.

Après avoir long-temps cherché quel système de mèche était préférable, on s'est arrêté définitivement à une tresse en trois brins d'un coton moyennement fin et de bonne qualité, dont l'ensemble du système est composé d'environ 80 fils.

J'ai trouvé des qualités de coton qui me donnaient directement des mèches convenables ; mais, en général, on est dans la nécessité de les imbiber de matières susceptibles de donner de la fixité aux fils de coton ; sans cela, quand le coton est mou, d'une qualité médiocre, ou trop fin, la mèche forme en brûlant un crochet qui tend à faire des *spires*, des *hélices*, sur lesquelles s'accumulent des champignons, ou qui deviennent si minces qu'elles ne peuvent produire qu'un mauvais appareil pour la flamme ; mais quand elles ont été plongées dans un bain, par exemple, d'acide sulfurique, étendu de huit à dix fois son volume d'alcool, ou bien dans une dissolution d'acide borique, l'extrémité en ignition n'affecte qu'une simple courbure et conserve la même grosseur jusqu'à sa réduction en cendres. Un grand nombre d'autres substances produisent cette amélioration dans les

mèches ; mais c'est ordinairement en immergeant les mèches dans une dissolution d'acide borique, qui en contient environ 3 pour cent de son poids, que j'ai réussi le plus communément ; mais, je le répète, le mode d'apprêt varie beaucoup en raison de la qualité du coton et de l'état de pureté de la matière grasse.

Voici un moyen prompt et exact que j'emploie pour trouver la quantité nécessaire d'acide borique dans l'apprêt des mèches : je prends une certaine longueur de tresse, que je divise en plusieurs bouts et que je plonge à froid, mais de manière à les bien imbiber, l'un dans une dissolution tenant 1 pour cent d'acide borique ; les autres dans des dissolutions tenant 2, 3, 4 pour cent du même acide, et je mets à sécher ; quand ils sont bien secs, je plonge ces bouts de mèches dans l'acide stéarique à employer, je les retire aussitôt, et dès que leur refroidissement leur permet de se tenir raides, je les allume et j'observe leur manière de brûler, qui doit être à très peu près la même dans la bougie fabriquée. Il faut que la tresse soit un peu serrée, sans cependant l'être trop ; mais quelques tâtonnemens fixent bientôt à cet égard ; elles se tressent sur des métiers qui sont fabriqués par M. Cresson, rue des Trois-Bornes, n° 26, à Paris. Un métier peut faire plusieurs tresses à la fois ; ils se vendent à raison de 70 fr. la tresse ; ainsi, un métier du prix de 140 fr. fera deux tresses à la fois, et en douze heures on pourra faire de 200 à 220 aunes.

On m'a dit que les mèches tressées ont un sens qui détermine leur haut et bas : je n'ai point apprécié cette différence.

Or, voici comment se fabriquent les bougies : on dis-

pose d'abord les moules , qui sont faits avec un alliage d'étain et de plomb (je crois à parties égales) ; la pointe qui forme le haut de la bougie est renforcée par une petite pièce en laiton et à la base de la bougie ; le moule est renflé de manière à former un godet d'un volume à peu près égal à celui de la bougie (1) ; les mèches doivent être toutes coupées d'avance et trempées par un bout seulement dans de l'acide stéarique fondu , afin de lier entre eux les fils de cette extrémité de la mèche , pour qu'ils ne se séparent pas et puissent , au contraire , recevoir et retenir une épingle qu'on y enfonce transversalement ; puis on enfile la mèche dans le moule ; pour cela on a un outil fait exprès , qui est un fil de fer fourchu (2).

On y passe le bout de la mèche non apprêté , et on l'enfile en entrant l'outil par le renflement du moule ; on reçoit la mèche à la pointe , et on l'y arrête par un petit fausset en bois qu'on y enfonce assez fortement ; l'épingle qu'on a passée en travers de l'autre bout de la mèche la tient tendue et sert aussi à la placer au centre.

(1) J'ai fait moi-même mes moules en me servant des plus belles bougies que je trouvais dans le commerce , et au moyen de terre à gazette de la manufacture royale de Sèvres ; mais les deux premiers , je les ai achetés chez M. Cahouet , serrurier-mécanicien , halle aux Veaux , 4 bis.

(2) Portant à son extrémité un morceau de corne de forme elliptique destiné à cacher dans son intérieur la pointe fourchue et à régler la course de l'instrument dans l'intérieur du moule sans l'endommager. Ce fil de fer tient par son autre extrémité à un ressort en boudin , dont la résistance est raisonnée pour que la pointe fourchue de l'outil ne puisse sortir avec la mèche que lorsque la garniture de corne a buté au fond du moule.

Comme la qualité essentielle des mèches de bougies est de porter leur extrémité hors de la flamme pour y compléter leur combustion, on conçoit que si la mèche se tenait courbée toujours du même côté pendant toute la durée d'une bougie, il en résulterait qu'elle ne formerait pas le godet caractéristique, et, au contraire, son extrémité affecterait bientôt une forme en bec de flûte : pour obvier à cet inconvénient, on fait faire à l'épingle en question deux ou trois révolutions, de manière à tordre un peu la mèche, pour que, quand elle brûlera, elle puisse se courber tour à tour vers tous les points périphériques de la bougie.

Tous les moules ainsi disposés sont portés dans une boîte à vapeur, où ils prennent la température d'environ 55°; d'autre part, on a fait fondre à la vapeur l'acide stéarique, et quand on remarque, contre les parois du vase dans lequel on l'a fait fondre, un commencement de solidification, on le verse dans les moules de manière à remplir les  $\frac{4}{5}$  de leur godet; cet excès est nécessaire pour remplir les vides qui se font au centre de la bougie par le retrait considérable de l'acide stéarique; le moulage aussitôt fait, et à la plus basse température possible, les moules peuvent être portés sur des tringles en bois, disposées parallèlement les unes aux autres, de manière à présenter aux moules des coulisses sur les bords desquelles s'arrête leur partie renflée.

Deux ou trois heures après on peut enlever les moules, retirer les bougies, que l'on remplace par de nouvelles mèches, et de cette manière on peut facilement faire trois coulages par jour. Quand les bougies adhèrent aux moules, il faut se contenter de frapper modé-

rément la base du culot sur une table, parce que l'alliage étant mou, on pourrait le fausser; il vaut mieux déposer un instant le tout dans la boîte à vapeur qui a servi au moulage; par ce moyen on dilate le moule, et la bougie en sort alors très facilement.

Cependant il se pourrait que malgré cela la bougie se refusât encore à sortir; cela proviendrait alors d'un moule défectueux, et il faudrait le rejeter comme tel; en effet, il arrive quelquefois que le moule a des trous dans sa surface intérieure, lesquels se remplissent de matière, et font autant de points d'arrêt qui s'opposent à la sortie de la bougie.

A mesure qu'on retire les bougies de leur moule, on en détache le culot, qu'on jette dans une chaudière pour la refonte, et les bougies sont reprises pour être rognées; il se présente ici différens moyens : 1° un couteau analogue à celui qui servait autrefois à couper le tabac fait assez bien; mais il ne coupe les bougies qu'une à une, et il en fait éclater quelquefois le talon; 2° un autre moyen consiste à mettre les bougies dans une caisse dont un des côtés est percé d'autant de trous qu'il est possible d'y en faire, et tout ce qui dépasse est l'excédant de longueur des bougies, que l'on coupe avec une scie; mais encore là on n'obtient pas une section bien nette; 3° enfin, j'ai essayé de les couper sur le tour au moyen d'une fraise et d'un calibre de longueur monté à charnières; les bougies sont alors coupées avec une netteté admirable, et ce procédé est au moins aussi expéditif, car un ouvrier peut couper facilement en dix heures 30,000 bougies, pourvu qu'on les lui tienne prêtes et qu'on le débarrasse de celles coupées.

Les bougies sont ensuite présentées une à une sur un cachet qui est fixé sur une feuille de fer-blanc, chauffée en dessous par une petite lampe, ou même une veilleuse : cette plaque est en forme de gouttière, afin que ce qui se fond de chaque bougie puisse être recueilli ; cela sert à faire de la *pâte*, c'est-à-dire l'apprêt des mèches dont nous avons parlé à la page 170.

On procède au polissage des bougies en les frottant avec une flanelle ; puis on les réunit par livres (qui ne pèsent cependant que de 470 à 475 grammes) : ces livres se divisent par quatre, cinq, six et douze ; mais la fabrication la plus ordinaire est celle des cinq bougies à la livre. Dans tous les cas, on les lie en haut et en bas au moyen d'un petit lacet plat sous lequel on a préalablement placé une bande de papier de couleur ; ensuite on enveloppe le tout dans un gros papier de couleur doublé intérieurement d'un papier de soie, puis on ferme le paquet, que l'on ficelle pour le livrer au commerce. Le papier qui enveloppe chaque livre peut être disposé sur un calibre en bois, et fermé d'un côté de manière à ressembler à un sac dans lequel il ne s'agit plus que de mettre les bougies qu'on a liées.

Quand on doit livrer au commerce l'acide stéarique en pains, il faut avoir soin de l'exposer quelques jours à la rosée ; par cette opération, qui a pour but d'hydrater l'acide, il gagne un peu de poids et se blanchit sensiblement. Aussitôt fabriquées, les bougies doivent être également exposées à la rosée : on peut activer ce résultat en exposant les produits à la buée de la chaudière à vapeur, qui est une rosée artificielle.

Les détails qui précèdent, tant pour l'application des procédés que pour l'emploi du temps dans les diverses opérations, me semblent donner, quant à présent, les moyens les plus économiques pour pouvoir fabriquer à bon marché de la bougie stéarique : du moins, c'est en observant rigoureusement cette méthode que j'ai obtenu des bougies de première qualité, dont le prix de revient était au dessous de 1 franc 25 c. la livre; et voici ce compte :

25 kilogr. de suif fondu me coûtaient . . . . .	31 f. 00	
et produisaient :		<hr/>
15 kil. de bougies, première qualité à 3 fr. le kil.	45 f. 00	
8 kil. acide oléique valant au moins. . . . .	6 72	
2 kil. de perte (exagérée) . . . . .	» »	
		<hr/>
	Total 51 72	
	Déduisant le prix du suif 31 00	
		<hr/>
	Bénéfices bruts 20 72	ci 20 72

Frais pour traiter 25 kilogrammes.

4 kil. 25 de chaux vive . . . . .	» 25	
8 kil. 50 acide sulfurique. . . . .	1 70	
7 kil. 50 charbon de terre . . . . .	» 40	
Main d'œuvre (1) . . . . .	» 90	
Usée des machines y compris les toiles . . . . .	» 75	
Frais imprévus . . . . .	» 50	
		<hr/>
	Total 4 50	ci 4 50
		<hr/>
		16 22

(1) Je ne compte que le temps utile de l'ouvrier rapporté à la quantité de matière qu'on traite.



C'est-à-dire que l'acide stéarique , très convenablement pressé à froid , me revenait à 1 fr. 91 c. le kilogramme.

Il ne m'est pas possible d'établir aussi clairement le revient de l'acide pressé à chaud , parce qu'il faut purifier les résidus dont les quantités sont très variables ; et l'on concevra que ce revient positif ne peut être que la résultante de nombreuses opérations manufacturières : ainsi , un fabricant ne pourra bien clairement s'en rendre compte qu'après trois mois de travaux en grand.

Je suis cependant convaincu que , tous frais comptés , le prix de l'acide stéarique ne peut être augmenté de plus de 20 c. par kilogramme. Si donc nous supposons 30 c. par kilogramme, nous aurons certainement exagéré ces frais , et cependant notre acide stéarique pur ne nous reviendra qu'à 2 fr. 21 c. le kilogramme. Si nous ajoutons à ce prix les frais pour la fabrication en bougies , frais qui sont généralement estimés par tous les fabricans de bougies quelconques à raison de 20 c. par kilogramme de bougie , papier et ficelle compris , nous aurons pour revient de notre kilogramme de bougie marchande première qualité 2 fr. 41 c. Or, jusqu'à ce jour on n'a point encore vendu de bougies stéariques première qualité à raison de 1 fr. 50 c. la livre : admettons ce chiffre pour prix de vente de la nôtre , nous aurons plus de 20 pour cent de l'argent employé de bénéfice net.

Si maintenant nous reprenons nos élémens positifs pour faire un compte de revient raisonné , nous trouverons que

1000 livres (1) de suif coûtent net et sans escompte de 550 à 650 fr., et dans ces derniers temps se sont vendus moyennement . . . . .		620 fr.
et produisent (toujours moyennement) :		<hr/>
610 liv. acide stéarique qui, transformé en bougies, valent aujourd'hui au moins 1 fr. 50 la livre. . .	915 fr.	
320 liv. acide oléique se vendent au moins 42 c. la livre . . . . .	134	
70 liv. de perte (exagérée) . . . . .	»	
	<hr/>	
Total	1049	
Déduisant	620	
	<hr/>	
Bénéfice brut	429	ci 429 fr.

## Frais pour traiter ces 1000 livres :

170 liv. de chaux vive. . . . .	5	
340 liv. acide sulfurique à 66° . . . . .	34	
Chauffage. . . . .	8	
Six journées d'homme. . . . .	18	
Usée des machines y compris les toiles . . . . .	15	
Frais imprévus . . . . .	10	
+ 15 c. par livre pour frais de pression chaude. . .	91	
+ 10 c. par liv. pour frais de fabrication en bougies	61	
	<hr/>	
Total	242	ci 242
	<hr/>	
Bénéfice net	187	fr.

C'est-à-dire 21,7 pour cent de l'argent employé.

Retranchant le prix de l'acide oléique, on aura  $\frac{728}{610} =$   
1 fr. 19 c. pour prix de revient de la livre de bougies.

Par un autre procédé mentionné à la page 158 de ce mémoire, nous aurions :

---

(1) Je fais ces comptes en livres pour céder aux usages établis.

1000 liv. de suif coûtent net et sans escompte .		620 fr.
et produisent :		<hr/>
610 liv. acide stéarique qui, fabriquée en bougies, valent aujourd'hui au moins 1 fr. 50 la livre. .	915 fr.	
220 liv. acide oléique se vendent 42 fr. les 100 liv.	92	
100 liv. d'oléine comparable à la plus belle huile de pied de bœuf qui se vend 1 fr. 50 et même 1 fr. 80 la liv. (nous avons supposé la moindre quantité qu'en puissent fournir 1000 l. de suif), disons seulement à 1 fr. la livre . . . . .	100	
	<hr/>	
Total	1107	
Déduisant	620	
	<hr/>	
Reste brut	487	ci 487 fr.

## Frais pour traiter ces 1000 livres :

1° Chaux et acide sulfurique (voyez page 158). .	10	
Chauffage . . . . .	8	
Deux journées d'hommes. . . . .	6	
Usée des machines. . . . .	10	
2° Les mêmes frais du précédent compte, au total de . . . . .	242	
	<hr/>	
Total	276	ci 276
	<hr/>	
Reste net	211	

C'est-à-dire 23,6 pour cent de l'argent employé; duquel déduisant le prix de l'acide oléique et celui de l'oléine, on aurait  $\frac{704 \text{ fr.}}{610 \text{ liv.}} = 1 \text{ fr. } 15 \text{ c.}$  pour prix de revient de la livre de bougie.

Si l'on voulait tenter de populariser la bougie et réformer la chandelle chez un grand nombre de ses consommateurs, il se présente encore deux moyens à employer pour modifier nos résultats : 1° on pourrait faire des mé-

langes d'acide stéarique pressé à chaud avec d'autre pressé seulement à froid, par ce moyen on obtiendrait de très belles bougies, presque comparables à celles de première qualité, et dont le revient pourrait être diminué dans ce rapport :

6 kil. d'acide à 1 f. 88 c. = 11 f. 28 c. }  
 4 kil. d'acide à 2 f. 21 c. = 8 f. 84 c. } 10 k. = 20 f. 12 c.

2° en pressant exactement à froid on obtient une matière très sèche, très dure, brûlant très bien, qui ne différait de l'autre que par une très légère odeur de suif qu'elle aurait conservé, et qui serait d'autant plus faible qu'on aurait mis moins de matière dans chaque sac, et qu'on aurait laissé plus long-temps en presse, et comme par ce moyen les bougies fabriquées ne reviendraient qu'à 2 fr. 08 c, le kilogramme, on aurait encore là un moyen de réduire le prix de vente.

J'ignore s'il y a réellement de l'avantage à acheter des suifs de Russie préférablement aux nôtres, parce qu'ayant eu occasion de traiter quelques échantillons de ces suifs, je les ai trouvés plus gras et rendant moins de matière solide; et qu'en 1835 et 1836, deux de mes amis ont bien voulu me faire chacun un compte approximatif du coût de ces suifs rendus à Paris : il s'est trouvé que les suifs valaient alors 120 fr. les 100 kilogrammes, et que ceux de Russie auraient coûté 122 fr.

L'acide oléique, extrait comme je l'ai déjà dit précédemment, est laissé quelque temps en repos dans de bons fûts, puis filtré à travers des étoffes très serrées; dans cet état il a été jusqu'à présent principalement employé à falsifier d'autres huiles, surtout de celles pour-

vues naturellement d'une forte odeur, afin qu'elle puisse dissimuler celle du suif qui caractérise l'acide oléique. Il est vendu aussi directement sous le nom d'huile de suif (et à raison de 65 et 70 c. la livre), pour servir aux usages des orfèvres, fabricans de plaqué, de boutons, et généralement de tous les industriels qui ont à souder à la lampe : si cet usage était généralement établi, la consommation de l'acide oléique serait très considérable, et cela peut facilement s'effectuer, puisque les soudeurs y peuvent trouver autant de chaleur et une réduction notable du prix comparé à celui de l'huile de colza (1).

L'acide oléique peut être employé en bien plus grandes masses à la fabrication des savons; mais il convient alors, pour avoir des savons durs, de le mêler à d'autres huiles, ou graisses, ou à des résines purgées le plus possible de leurs huiles essentielles, et de saponifier avec la soude.

Quant à l'oléine, quand elle est le résultat d'une pression lente et graduelle, elle est très fluide, parfaitement limpide, d'une couleur jaune très claire. Avant de la livrer au commerce il serait prudent de la laver avec une eau alcalisée, dans la crainte qu'elle n'eût retenu

(1) Je dirai à ce propos quel moyen j'ai vu employer par un de mes amis pour se procurer, avec l'acide oléique, une flamme suffisante pour souder de très grosses pièces d'orfèvrerie : il arrangeait devant la tuyère de sa forge des morceaux de coke de manière à en former une arcade dont la tuyère du soufflet se trouvait au centre, et au moment de souder, il dirigeait sur ce coke incandescent un petit jet d'acide oléique qui s'enflammait, et au moyen du soufflet formait une belle flamme qui variait en longueur de 0<sup>m</sup>,3 à 0<sup>m</sup>,5.

une petite quantité d'acide sulfurique qui la rendrait impropre au graissage des machines.

Je voulais mentionner ici un bon nombre de faits qui m'ont semblé très curieux, et que j'ai recueillis dans le traitement des corps gras ; mais je pense que leur place sera mieux marquée dans un travail dont je rassemble en ce moment les matériaux.

---

## *Recherches sur les Propriétés chimiques des Baumes ;*

PAR EDMOND FRÉMY.

Les différens travaux qui ont été publiés sur les baumes, ont eu pour objet jusqu'à présent de faire connaître leur origine, le nombre des principes immédiats qu'ils renferment, et le moyen de les séparer les uns des autres ; mais en général on s'est fort peu occupé de l'étude chimique de ces corps, de nature si composée.

Tout le monde sait que les baumes sont en général caractérisés par la préexistence de l'acide benzoïque. Pour montrer combien les notions que l'on possède sur les baumes sont incomplètes, je dirai par avance que les baumes du Pérou et de Tolu, dans lesquels on avait cru rencontrer de l'acide benzoïque, n'en contiennent pas. Je pense du reste que les faits que je vais exposer indiqueront d'une manière satisfaisante la place que les bau-

mes doivent occuper dans la série des composés organiques.

Un baume est en général un mélange de plusieurs corps. Si on consulte les analyses intéressantes qui ont été publiées par M. Guibourt, on verra qu'on peut rencontrer dans les baumes de l'acide benzoïque, une huile volatile et des résines de consistance variable; mais les baumes ne sont pas des corps permanens; leurs propriétés changent de jour en jour, ils s'épaississent peu à peu, et quelques uns finissent même par se solidifier entièrement. Ce sont là sans doute des modifications importantes à étudier; j'ai tâché de reconnaître, dans ce mémoire, sous quelles influences se produisait l'acide préexistant dans les baumes, quel était le corps qui lui donnait naissance, et comment se formait la résine que l'on rencontre dans presque tous les baumes.

Pour étudier et suivre les modifications des baumes, je devais tâcher d'en trouver un qui ne fût pas encore parvenu à un état complet d'organisation. En admettant qu'il y eût une certaine analogie entre la composition du baume du Pérou et celle des autres baumes, l'état liquide de ce corps me faisait espérer que l'étude de ses réactions jetterait quelque jour sur la formation des baumes.

J'ai donc examiné d'abord le baume liquide du Pérou.

Avant d'entrer dans l'étude chimique du baume du Pérou, je dois établir ici un fait qui résulte des expériences consignées dans ce travail, c'est que les baumes doivent être divisés en deux classes bien distinctes : dans la première viendront se ranger ceux qui, comme le benjoin, contiennent un principe résineux et de l'acide

benzoïque, et dans la seconde classe se trouveront placés ceux qui, comme les baumes du Pérou et de Tolu, présentent le même principe résineux, et qui ne fournissent plus de l'acide benzoïque, mais bien de l'acide cinnamique.

Je dois dire ici qu'il n'est pas étonnant qu'on ait cru jusqu'à présent que les baumes de Tolu et du Pérou contenaient de l'acide benzoïque; car on sait que l'acide cinnamique présente les plus grandes analogies avec l'acide benzoïque; mais on sait aussi que l'analyse élémentaire faite sur ces deux acides ne permet pas de les confondre. Du reste, M. Bonastre avait déjà indiqué dans certains baumes la préexistence d'un acide qui n'était pas de l'acide benzoïque.

Je commencerai par étudier les baumes à acide cinnamique, et je parlerai d'abord du baume du Pérou.

### *Baume du Pérou.*

Il existe dans le commerce deux espèces de baume du Pérou : l'un est liquide et l'autre est solide. Je m'occuperai d'abord du baume liquide, parce que le baume solide n'est qu'une altération du premier. Je reviendrai ensuite sur le baume solide.

Le baume du Pérou noir est un corps fort composé; j'ai dû avant tout m'occuper de sa purification. J'ai essayé bien des procédés, et après des essais nombreux je me suis arrêté au suivant :

Le baume du Pérou contient de l'acide cinnamique, une ou plusieurs résines et une matière huileuse.



Je commence par dissoudre le baume liquide dans de l'alcool à 36°, puis je traite la liqueur par une dissolution alcoolique de potasse. Le cinnamate de potasse qui se forme, dans ce cas, reste en dissolution dans l'alcool ; mais, au contraire, la combinaison de résine et de potasse se trouvant insoluble dans l'alcool, doit se précipiter. La liqueur alcoolique représente alors une dissolution d'huile du Pérou et de cinnamate de potasse ; si on la traite par l'eau, elle laisse précipiter la matière huileuse seulement, car le cinnamate est soluble dans l'eau.

Je ne regarde pas cette huile comme entièrement pure, elle retient encore des traces de résine que la potasse ne lui a pas enlevées. Il faut la dissoudre dans de l'huile de pétrole nouvellement rectifiée, qui ne dissout que l'huile et qui précipite la résine ; en évaporant alors la liqueur, l'huile de pétrole peut se volatiliser facilement, tandis que l'huile du Pérou est fixe à la température à laquelle l'huile de pétrole distille. Il faut enfin laisser l'huile plusieurs jours sous le récipient de la machine pneumatique. J'ai essayé souvent de traiter immédiatement le baume du Pérou par l'huile de pétrole ; mais la matière que j'obtenais n'était pas aussi pure que celle qui était préparée par le procédé que j'ai indiqué. La matière huileuse, débarrassée pour ainsi dire des corps avec lesquels elle se trouve mélangée, ne doit pas être regardée comme pure, et c'est même à partir de ce point que la purification devient réellement difficile. En effet, cette huile retient toujours en dissolution une certaine quantité d'une matière cristalline, dont la quantité varie avec les baumes, et qu'il est fort pénible de lui enlever.

**Ce corps, en effet, est soluble dans tous les liquides**

qui dissolvent la matière huileuse, et ne peut être séparé par aucun réactif ; je n'ai pu l'isoler qu'en soumettant l'huile d'abord à une température de quelques degrés au dessous de zéro , et en profitant aussi d'une inégale solubilité de ces deux corps dans l'alcool. L'alcool faible dissout de préférence la matière huileuse et laisse le corps cristallisable. Mais les chimistes qui se sont occupés de purifications semblables doivent savoir toute la difficulté qu'on éprouve dans un pareil cas.

Je regarde cette purification comme beaucoup plus délicate que celle de l'oléine, parce que la matière cristalline des baumes est fusible à une température plus basse que la stéarine, et par conséquent a plus de tendance qu'elle à rester en dissolution dans la partie liquide.

Mais toutefois la matière liquide sur laquelle j'ai fait mes expériences avait été purifiée par l'alcool à plusieurs reprises, et abandonnée pendant plusieurs jours dans un mélange réfrigérant.

J'ai voulu donner à ce corps un nom qui rappelât quelques unes de ses propriétés, et je l'ai nommé *cinnaméine*.

### *Cinnaméine.*

La cinnaméine est liquide à la température ordinaire, légèrement colorée, presque sans odeur ; sa saveur est âcre, elle est à peine soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther ; cependant l'alcool un peu faible ne la dissout pas en toutes proportions. Elle tache le papier comme une huile grasse, elle se volatilise à une température fort élevée ; mais alors elle éprouve, comme les

corps gras, une décomposition partielle. Elle est plus lourde que l'eau ; elle est inflammable et brûle avec une flamme fuligineuse.

Son analyse a donné les résultats suivans :

	I.	II.	III.	IV.	V.
Matière.....	0,339	0,222	0,236	0,218	0,228
Eau.....	0,187	0,130	0,135	0,122	0,128
Acide carbonique.	0,983	0,636	0,679	0,612	0,649

Ce qui donne pour la composition en centièmes :

	I.	II.	III.	IV.	V.	Atomes.	Théorie.
C	78,70	79,2	79,5	78,88	78,7	54	78,60
H	6,10	6,5	6,3	6,20	6,2	52	6,17
O	15,20	14,3	14,2	14,92	15,1	8	15,23
<hr/>							
	100,00	100,0	100,0	100,00	100,0		100,00

J'ai dit précédemment que la cinnaméine éprouvait une altération quand on la distillait. Pour m'assurer de ce fait d'une manière positive, j'ai pris une certaine quantité de cinnaméine que j'avais préalablement analysée, et je l'ai soumise à la distillation ; j'ai parfaitement reconnu d'abord qu'il se formait une petite quantité de produits goudronneux qui accompagnent toujours la décomposition des produits organiques par le feu ; mais j'ai de plus fractionné les produits distillés, et j'ai pu alors m'assurer par l'analyse qu'ils ne présentaient pas tous la même composition, comme cela aurait dû arriver si la matière n'eût pas éprouvé de décomposition : on pourrait toutefois supposer que la distillation aurait séparé deux corps de composition différente, préexistant dans la cinnaméine ; mais je me suis assuré par des expé-

riences directes que la différence que je trouvais dans la composition provenait de la présence d'un corps particulier qui s'était formé par la distillation. Du reste, j'ai reconnu qu'il passait à la distillation une très grande quantité de cinnaméine non altérée.

Je citerai ici les analyses faites sur les produits successifs d'une distillation de cinnaméine bien pure.

	1 <sup>er</sup> produit.	2 <sup>e</sup> produit.	3 <sup>e</sup> produit.
Matière.....	0,234	0,234	0,218
Eau.....	0,153	0,146	0,140
Acide carbonique.	0,639	0,659	0,6055

En centièmes :

	I.	II.	III.
C.....	75,5	77,87	81,40
H.....	7,3	6,92	7,12
O.....	17,2	15,21	11,47
	<hr/>	<hr/>	<hr/>
	100,0	100,00	100,00

On voit donc, d'après ces analyses, que la cinnaméine éprouve une altération partielle quand on la distille; ce qui, du reste, n'est pas bien surprenant; car j'ai dit qu'il fallait, pour la faire entrer en ébullition, une température élevée qui peut être estimée à 350°.

L'action que la potasse exerce sur la cinnaméine est fort remarquable, et mérite un examen d'autant plus spécial que, d'après des expériences que j'ai déjà faites, je suis porté à croire que plusieurs corps peuvent présenter sous la même influence des réactions qui sont tout-à-fait du même ordre.

La potasse peut, en réagissant sur la cinnaméine,

opérer une décomposition de ce corps avec ou sans dégagement d'hydrogène ; c'est là une circonstance fort importante à saisir , parce qu'elle doit influencer nécessairement sur la nature des produits.

Le dégagement d'hydrogène dépend de la concentration de la potasse, et surtout de la température à laquelle on produit la décomposition ; je parlerai successivement de ces deux cas.

Quand on met la cinnaméine en contact avec une dissolution très concentrée de potasse , elle ne tarde pas à changer d'aspect, elle s'épaissit et devient peu à peu solide. La réaction se fait dans ce cas sans dégagement de gaz et sans absorption d'oxygène. Pour avoir une décomposition complète, il faut prolonger le contact des deux corps pendant vingt-quatre heures ; si , après ce temps , on traite la masse par l'eau, la plus grande partie se dissout, et on voit une matière huileuse nager sur la liqueur.

La partie qui s'est dissoute dans l'eau est un sel de potasse qui , traité par un acide , l'acide sulfurique par exemple , laisse précipiter un acide peu soluble dans l'eau , très soluble au contraire dans l'alcool, et qui peut y cristalliser un gros prisme.

Cet acide n'est autre chose que l'acide cinnamique qui a été découvert par MM. Dumas et Péligot dans l'huile de cannelle exposée à l'air.

Comme il m'a été très facile de procurer de grandes quantités de cet acide, je l'ai soumis à des essais nombreux , et je suis arrivé exactement aux mêmes résultats de MM. Dumas et Péligot. Je citerai toutefois ici mes analyses :

	I.	II.
Matière.....	0,2105	0,2085
Eau.....	0,1040	0,110
Acide carbonique..	0,558	0,557

En centièmes :

	I.	II.	Atomes.	Théorie.
C.....	73,30	73,5	18	73,4
H.....	5,48	5,8	16	5,3
O.....	21,22	20,4	4	21,3
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,0		<hr/> 100,0

Pour obtenir la composition de cet acide dans les sels, j'ai préparé un cinnamate de potasse cristallisé, et je l'ai précipité par l'azotate d'argent.

Ce cinnamate, bien desséché à 120°, a été analysé.  
0,3445 gr. de cinnamate laissent 0,1465 d'argent.

Ce sel contient donc :

45,6 d'oxide d'argent et  
54,4 d'acide cinnamique.

---

100,0

Et enfin l'analyse par l'oxide de cuivre a donné les résultats suivans :

Sel d'argent.....	0,519
Eau.....	0,137
Acide carbonique....	0,796

En centièmes :

		Atomes.	Théorie.
C.....	78,04	18	78,0
H.....	5,30	14	4,9
O.....	16,66	3	17,1
	<hr/> 100,00		<hr/> 100,0

Comme j'avais reconnu que l'acide cinnamique parfaitement blanc et bien cristallisé donnait naissance à une trace d'une matière huileuse odorante, quand on le soumettait à la distillation, j'ai voulu reconnaître si dans ce cas il n'éprouvait pas d'altération : j'en ai donc distillé une certaine quantité, que j'ai fait cristalliser ensuite dans l'alcool, et que j'ai analysée après l'avoir fait fondre.

Je citerai cette analyse :

Matière.....	0,284
Eau .....	0,146
Acide carbonique ..	0,752

En centièmes :

		Atomes.	Théorie.
C.....	73,2	18	73,4
H.....	5,7	16	5,3
O .....	21,1	4	21,3
	100,0		100,0

Ainsi donc l'acide cinnamique est volatil sans modification.

On voit, d'après les expériences et les analyses que je viens de citer, que la cinnaméine se transforme en cinnamate de potasse sous l'influence de cet alcali ; mais j'ai dit précédemment qu'elle produisait en outre une matière huileuse, qu'il est assez facile d'obtenir en raison de son peu de solubilité dans l'eau. J'ai donné à cette substance le nom de *péruvine* : elle est volatile à une température beaucoup moins élevée que la cinnaméine ;

je l'ai purifiée par les moyens ordinaires, et je l'ai analysée. Son analyse a donné les nombres suivans :

Matière .....	0,248
Eau .....	0,208
Acide carbonique .....	0,714

En centièmes :

		Atomes.	Théorie.
C.....	79,6	18	79,9
H.....	9,3	24	8,7
O.....	11,1	2	11,4
	<hr/>		
	100,0		100,0

La péruvine est plus légère que l'eau, elle s'y dissout en petite quantité, elle est soluble dans l'alcool et l'éther, elle a une odeur assez agréable; l'acide azotique l'attaque facilement en formant un peu d'hydrure de benzoïle.

Je n'ai pu me procurer jusqu'à présent qu'une petite quantité de cette matière, et par conséquent n'étudier que quelques unes de ses propriétés.

Je me suis assuré que la péruvine ne préexiste pas dans le baume du Pérou; car il est impossible d'en obtenir la plus petite quantité par la distillation directe du baume. Il est bien certain que c'est un corps qui prend naissance sous l'influence de la potasse.

Ainsi donc, en résumant la décomposition que la potasse fait éprouver à la cinnaméine, on voit que dans ce cas ce corps se transforme en cinnamate de potasse et en péruvine.

En se reportant à la composition que j'ai donnée à la



cinnaméine, on sait que je l'ai représentée par la formule  $C^{34} H^{52} O^8$ , qui peut être décomposée en  $C^{38} H^{58} O^6 + C^{18} H^{24} O^2$ , c'est-à-dire en deux atomes d'acide cinnamique et un atome de péruvine.

Je regrette beaucoup que des difficultés d'opération m'aient empêché de contrôler la formule que je viens de donner par une expérience directe, c'est-à-dire de reconnaître si, en effet, les corps se produisaient dans le rapport indiqué par la formule.

Mais on voit au moins que la composition de cinnaméine rend parfaitement compte du genre de décomposition qu'elle éprouve dans ce cas.

En se rappelant les propriétés de la cinnaméine qui tendent à la rapprocher des corps gras, en voyant les réactions qu'elle produit sous l'influence de la potasse, en consultant enfin sa composition, il est impossible de ne pas comparer la cinnaméine à un corps gras; et si l'on ne veut pas voir dans l'action que la potasse exerce sur elle une véritable saponification, au moins doit-on dire qu'il existe entre ces décompositions une analogie qu'on ne peut méconnaître.

En parlant de l'action que la potasse exerce sur la cinnaméine, j'ai dit que l'on pouvait obtenir un dégagement d'hydrogène, et j'ai reconnu que le gaz se dégagait toujours quand on faisait chauffer rapidement la cinnaméine avec une dissolution très concentrée de potasse, ou mieux quand on traitait la cinnaméine par des morceaux d'hydrate de potasse fondu.

Je devais savoir d'abord si c'était encore du cinnamate de potasse qui se produisait dans ce cas.

J'ai retiré l'acide du sel de potasse, et je l'ai purifié

par les procédés que j'ai indiqués précédemment, et je l'ai soumis à l'analyse :

Matière . . . . .	0,2515
Eau . . . . .	0,128
Acide carbonique . . . . .	0,666

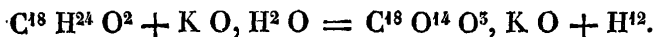
En centièmes :

		Théorie.
C . . . . .	73,6	73,4
H . . . . .	5,6	5,3
O . . . . .	20,8	21,3
	<hr/>	
	100,0	100,0

On voit par cette analyse que c'est encore de l'acide cinnaméique qui se forme dans ce cas.

Mais j'ai remarqué qu'alors il ne produisait que de très petites quantités de péroxyde.

Il est donc évident que c'est aux dépens de cette matière que se forme l'hydrogène. En effet, on sait que la péroxyde a été représentée par la formule  $C^{18} H^{24} O^2$ . En mettant ce corps en présence de l'hydrate de potasse, on conçoit parfaitement qu'il peut se faire un atome de cinnamate de potasse, et il se dégagera alors 12 atomes d'hydrogène; c'est ce qu'indique la formule suivante :



Il est évident que la réaction ne se produit pas d'une manière aussi nette que l'indique cette formule, puisque j'ai dit qu'elle formait toujours un peu de péroxyde; mais j'ai voulu seulement faire voir comment pouvait se

faire le dégagement d'hydrogène, et comment aussi il devait influencer sur la quantité de péruvine produite.

La formule que je viens d'indiquer ici ne veut pas dire que la péruvine préexisterait en quelque sorte dans la cinnaméine, et que ce serait elle qui, sous l'influence de potasse concentrée, dégagerait de l'hydrogène; cette explication ne serait pas d'accord avec les faits que j'ai observés; car j'ai reconnu que la péruvine, une fois obtenue, ne se laisse plus décomposer par la potasse. J'ai seulement voulu faire comprendre comment les élémens qui constituent la péruvine peuvent se transformer, sous l'influence de la potasse, en cinnamate de potasse, avec dégagement d'hydrogène.

J'insiste à dessein sur ce genre de décomposition, parce que je suis bien éloigné de croire qu'il soit isolé en chimie organique.

Après avoir étudié l'action de la potasse sur la cinnaméine, j'ai dû chercher à reconnaître le genre de décomposition que le chlore lui ferait éprouver.

Quand on fait passer un courant de chlore sur la cinnaméine, il l'absorbe lentement; pour faciliter l'absorption il faut en général chauffer légèrement; la cinnaméine se colore, s'épaissit ensuite, et donne enfin à la distillation un liquide très fluide d'une odeur pénétrante et caractéristique; ce corps n'est autre chose que du chlorure de benzoïle. Je n'ai pas voulu l'analyser, parce que je ne suis pas parvenu à le débarrasser d'une matière huileuse qu'il retenait avec opiniâtreté; mais l'étude de ses réactions ne m'a pas permis de conserver de doute sur sa composition. En effet, quand on le met en contact

avec l'eau, il ne tarde pas à se décomposer et donne naissance à de l'acide chlorhydrique et à de beaux cristaux d'acide benzoïque.

J'ai purifié ce corps par des cristallisations successives, et je l'ai analysé.

Matière . . . . .	0,260
Eau . . . . .	0,118
Acide carbonique . .	0,647

En centièmes :

		Atomes.	Théorie.
C. . . . .	68,7	14	69,25
H . . . . .	5,0	12	4,86
O. . . . .	26,3	4	25,89
	<hr/>		
	100,0		100,00

Il est donc bien évident que c'est du chlorure de benzoïle qui se forme quand on fait réagir le chlore sur la cinnaméine. Je dois dire ici que ce résultat n'était pas celui que j'aurais attendu ; car en voyant avec quelle facilité la cinnaméine se transformait en acide cinnamique, je pensais former dans ce cas du chlorure de cinnamyle, et non du chlorure de benzoïle. Au reste, la cinnaméine ne donne pas, avec le chlore, une réaction aussi tranchée que l'hydrure de benzoïle ; le chlorure de benzoïle, dont j'ai annoncé la formation, est un des produits de la réaction, mais il n'est pas le seul ; je n'ai parlé de celui-là que parce que les autres m'ont paru peu déterminés.

L'acide sulfurique agit sur la cinnaméine même à froid, et la transforme en une matière résineuse qu'il est facile de purifier en la faisant bouillir dans l'eau. Cette matière n'aurait rien de remarquable si elle ne présentait pas un ensemble de propriétés qui permet de la comparer avec la résine qui se rencontre dans les baumes; et du reste, il existe entre sa composition et celle de la cinnaméine une relation qui est fort simple.

Matière . . . . .	0,250
Eau . . . . .	0,147
Acide carbonique. . . . .	0,649

En centièmes :

		Atomes.	Théorie.
C. . . . .	71,9	54	72,4
H. . . . .	6,5	60	6,5
O. . . . .	21,6	12	21,1
	<hr/>		
	100,0		100,0

On voit que l'acide sulfurique, en transformant la cinnaméine en résine, a déterminé la fixation des éléments de l'eau; car, comme je l'ai dit, la cinnaméine est représentée par la formule  $C^{24} H^{52} O^8$ .

La production d'une résine par une hydratation de la cinnaméine pourra servir à expliquer la formation probable des résines qu'on trouve dans les baumes.

L'acide azotique réagit très vivement sur la cinnaméine quand on élève la température, et produit dans ce cas ~~une matière résineuse jaune~~ et une quantité très notable d'huile d'amandes amères.

L'oxide puce de plomb, chauffé avec la cinnaméine, donne à peu de chose près les mêmes réactions que l'acide azotique. Enfin la cinnaméine, placée dans une cloche d'oxigène humide, l'absorbe lentement.

Telles sont les propriétés de la cinnaméine. Avant de démontrer comment elle peut donner naissance aux différentes substances que l'on rencontre dans les baumes, je dois faire connaître le corps cristallisé qu'elle retient souvent en dissolution, et qu'elle laisse déposer, comme je l'ai indiqué précédemment, quand on la traite par l'alcool faible, et qu'on vient ensuite à la soumettre à un froid de plusieurs degrés au dessous de zéro.

J'ai nommé ce corps *métacinnaméine*.

Il est solide à la température ordinaire, mais il fond très facilement; il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther; il est tout-à-fait neutre.

Son analyse a été faite sur un produit parfaitement cristallisé, et a donné les nombres suivans :

Matière.....	0,211
Eau.....	0,115
Acide carbonique ..	0,625

En centièmes :

		Atomes.	Théorie.
C.....	81,9	18	82,1
H.....	6,0	16	5,9
O.....	12,1	2	12,0

100,0

100,0

On voit donc que ce corps possède exactement la composition d'un hydrure de cinnamyle; il en présente aussi toutes les réactions. Ainsi chauffé avec de l'hydrate de potasse, il se transforme avec dégagement d'hydrogène en cinnamate de potasse. J'ai retiré l'acide qui s'était formé pendant cette réaction. Je l'ai purifié et analysé.

Matière .....	0,201
Eau .....	0,107
Acide carbonique..	0,532

En centièmes :

		Atomes.	Théorie.
C.....	73,1	18	73,4
H.....	5,9	16	5,3
O.....	21,0	4	21,3
	<hr/>		<hr/>
	100,0		100,0

Cet acide est donc bien de l'acide cinnaméique; je me suis assuré de plus que la métacinnaméine, traitée par le chlore, donne un produit qui paraît présenter toutes les propriétés d'un chlorure de cinnamyle; je n'aurais pas hésité un seul instant à donner à la métacinnaméine le nom d'hydrure de cinnamyle, si j'avais pu m'en procurer assez pour analyser le chlorure. Mais ce corps est fort difficile à obtenir, et de plus tous les baumes n'en contiennent pas. J'attendrai une occasion favorable pour terminer l'étude d'un corps qui par l'ensemble de ses propriétés paraît présenter un haut degré d'intérêt.

Après avoir étudié ainsi les corps qui préexistent dans les baumes, je devais nécessairement tâcher de reconnaître le rôle que ces substances devaient jouer dans la formation des baumes. Il était d'abord évident que l'acide que l'on avait pris pour de l'acide benzoïque ne pouvait être que de l'acide cinnamique. J'ai, en effet, extrait l'acide qui préexiste dans le baume du Pérou; je l'ai purifié par cristallisation, et je l'ai analysé :

Matière .....	0,201
Eau .....	0,107
Acide carbonique.....	0,532

En centièmes :

C.....	73,1
H.....	5,9
O.....	21,0
	<hr/>
	100,00

On voit donc que cet acide est bien de l'acide cinnamique. Pour ne laisser aucun doute sur la préexistence de l'acide cinnamique dans le baume du Pérou, je dois dire que M. Robiquet a bien voulu mettre à ma disposition un échantillon de beaux cristaux qui s'étaient déposés lentement dans le baume du Pérou; je les analysés.

Je citerai mon analyse.

Matière .....	0,308
Eau .....	0,150
Acide carbonique .....	0,815



En centièmes :

C .....	73,4
H .....	5,3
O .....	21,3
	100,0

On voit que cet acide est encore de l'acide cinnamique ; rien de plus facile maintenant que d'expliquer la formation de l'acide cinnamique dans le baume du Pérou.

J'ai dit qu'on trouvait souvent dans ce baume un corps qui avait la composition de l'hydrure de cinnamyle ; c'est lui qui par son oxidation à l'air se transforme en acide cinnamique ; c'est une transformation qui est tout-à-fait du même ordre que le changement de l'hydrure de benzoïle en acide benzoïque au contact de l'air.

On conçoit maintenant comment il se fait que certains baumes ne présentent plus de métacinnaméine, c'est que cette dernière s'est transformée entièrement en acide cinnamique sous l'influence de l'oxygène de l'air.

Je désirais beaucoup aussi me rendre compte de la formation de la partie résineuse des baumes. On sait qu'elle augmente de jour en jour, à tel point que souvent les baumes se solidifient.

J'ai extrait cette résine d'un baume du Pérou, qui avait été exposé depuis long-temps à l'air, et je l'ai analysée.

Matière .....	0,300
Eau .....	0,125
Acide carbonique .....	0,521

En centièmes :

		Atomes.	Théorie.
C.....	71,82	54	72,4
H.....	6,78	60	6,5
O.....	21,40	12	21,1
	100,00		100,0

On voit donc que cette résine a la même composition que celle que j'ai obtenue en hydratant la cinnaméine par de l'acide sulfurique.

D'après cette expérience, on peut donc penser que ce serait la cinnaméine qui, en s'appropriant les élémens de l'eau, se transformerait en résine.

Mais je dois faire ici une remarque qui est fort importante quand on veut suivre ainsi la formation de la partie résineuse; c'est que cette dernière n'arrive pas immédiatement à un état complet et définitif d'organisation, elle passe par des états intermédiaires de viscosité; et quand on veut examiner une résine qui n'est pas encore arrivée à son dernier degré de formation, on doit nécessairement avoir à traiter un mélange d'une partie qui est entièrement résinifiée avec une autre qui ne l'est pas encore entièrement. J'ai reconnu que dans ce cas la résine, qui n'était pas encore formée, ne différait de l'autre que par les élémens de l'eau.

Ces observations expliquent, je pense, les différentes résines que M. Unverdorben a isolées par des procédés si ingénieux. Du reste, je dois dire que j'ai souvent été étonné de la rapidité avec laquelle la partie résineuse se forme dans certains baumes, comme, par exemple, dans le baume de Tolu; tandis qu'au contraire la résinifica-

tion est fort lente et à peine sensible pour le baume du Pérou; il est évident qu'il y a souvent dans les corps organisés des substances qui déterminent des modifications plus ou moins rapides, et que nous ne pouvons pas toujours apprécier.

Après avoir étudié avec détail le baume du Pérou, j'ai voulu reconnaître si le baume de Tolu ne présenterait pas quelque réaction du même ordre.

### *Baume de Tolu.*

Le baume de Tolu, comme on le sait, se rencontre dans le commerce à différens états; tantôt il est visqueux, et tantôt au contraire il est presque aussi solide que le benjoin; quand on prend le baume de Tolu qui est encore visqueux, et qu'on le traite par une dissolution de potasse étendue, on dissout la résine et l'acide qui préexistent dans le baume, et on peut obtenir alors une certaine quantité d'une matière liquide qui m'a présenté la composition et les propriétés de la cinnaméine, qui comme elle se transforme en cinnamate de potasse sous l'influence de cette base.

L'acide préexistant dans le baume de Tolu a été extrait et purifié par les procédés que j'ai exposés déjà. Je l'ai soumis à l'analyse, il m'a présenté les nombres suivans :

Matière .....	0,274
Eau .....	0,138
Acide carbonique ....	0,728

En centièmes :

C .....	73,4
H .....	5,5
O .....	21,1
	<hr/>
	100,0

On voit donc que cet acide est encore de l'acide cinnamique. Quant à la partie résineuse, elle m'a donné toutes les propriétés de la résine du baume du Pérou, manifestant par l'acide sulfurique une coloration d'un très beau rouge qui est tout-à-fait caractéristique, et enfin son analyse indique que c'est le même corps qui seulement a éprouvé une organisation plus complète, c'est-à-dire qui contient une plus grande quantité d'hydrogène et d'oxygène dans le rapport qui constitue l'eau. C'était du reste un résultat analytique auquel je m'attendais; car la résine du baume de Tolu était beaucoup moins fusible que la résine du baume du Pérou.

Je citerai l'analyse de cette résine :

Matière .....	0,274
Eau .....	0,153
Acide carbonique ..	0,703

En centièmes :

C .....	70,8
H .....	6,1
O .....	23,1
	<hr/>
	100,0

D'après les faits que je viens d'exposer, il me paraît évident que le baume de Tolu contient les mêmes prin-

cipes que le baume du Pérou , puisque j'y ai retrouvé la même résine , le même acide qui est de l'acide cinnamique , et la même matière liquide qui se trouve être de la cinnaméine . Ces deux baumes ne diffèrent en un mot que par leur degré d'organisation , et surtout aussi par la facilité avec laquelle le baume de Tolu se résinifie ; ce qui se fait beaucoup plus lentement dans le baume du Pérou .

Mais , du reste , un pareil fait n'est pas sans exemple : on sait qu'il existe certaines huiles végétales qui se résinifient avec une grande facilité ; il y en a d'autres , au contraire , qui restent liquides pendant fort long-temps , et cependant l'analyse chimique leur assigne la même composition ; et les produits de leur saponification , donnant les mêmes corps , font penser que ces huiles sont composées de la même manière ; il y a toutefois dans ce cas , comme dans les baumes , quelque chose qui détermine une altération plus rapide dans un cas que dans l'autre .

Je viens d'étudier la série des baumes qui donnent de l'acide cinnamique ; il me reste maintenant à parler de ceux qui contiennent de l'acide benzoïque comme le benjoin . Je dirai tout de suite que , pour étudier d'une manière convenable cette classe de corps , il me manquait un baume primitif correspondant au baume du Pérou . Le benjoin doit être considéré comme un baume qui a éprouvé une organisation complète .

J'ai analysé la résine du benjoin purifiée par les procédés qu'indique M. Unverdorben , et je lui ai trouvé la composition suivante :

Matière .....	0,201
Eau.....	0,119
Acide carbonique ..	0,518

En centièmes :

C .....	71,2
H .....	6,5
O .....	22,3
	<hr/>
	100,0

On voit que cette résine présente à peu de chose près la même composition que celle des baumes du Pérou et de Tolu.

On conçoit que dans l'analyse de pareils corps on n'est en droit de me demander qu'une certaine approximation ; car, comme je l'ai déjà dit, ces substances n'ont pas la permanence des corps cristallisés, et ensuite les moyens de purification sont loin d'être satisfaisans.

Toutefois l'analyse que j'ai citée tendrait à faire croire que la matière résineuse est la même dans tous les baumes. Il faudrait, pour compléter l'étude des baumes, isoler ce corps qui dans le benjoin donne de l'acide benzoïque, et pour cela il faudrait avoir du benjoin qui ne serait pas encore solide.

Je me suis du reste assuré que l'on peut quelquefois rencontrer dans certains échantillons de benjoin une matière huileuse odorante qui paraît contenir le radical de l'acide benzoïque ; car elle se transforme en chlorure de benzoïle sous l'influence du chlore ; c'est probablement elle qui donnerait naissance à l'acide benzoïque des baumes ; la petite quantité que j'ai obtenue ne m'a pas per-

mis d'en faire une étude complète. Je désire beaucoup que d'autres chimistes soient plus heureux que moi ; on conçoit tout l'intérêt que l'étude de cette matière devrait présenter.

J'espère pour ma part la trouver dans la vanille, qui, comme on le sait, donne naissance dans certaines conditions à des cristaux d'acide benzoïque.

Je viens d'exposer les motifs qui m'ont empêché d'étudier la formation des baumes à acide benzoïque ; le peu que j'en ai dit fait supposer que leur histoire se rapprochera beaucoup de celle des baumes à acide cinnamique.

J'avais du reste l'intention de présenter un travail complet sur les baumes qui, se trouvant placés par leurs propriétés à côté des corps gras et des hydrures organiques, doivent prendre place parmi les substances les plus intéressantes de la chimie organique. Mais j'ai appris que quelques chimistes s'occupaient du même sujet ; je m'empresse alors de publier les résultats que j'ai déjà obtenus ; ils pourront peut-être faciliter les recherches qui seraient entreprises dans cette direction.

---

Ce mémoire, d'après les conclusions d'une commission dont M. Robiquet était le rapporteur, a été inséré dans le *Recueil des Savans étrangers*.

---

*Observations sur la Rivulaire tubuleuse ;*

PAR M. HENRI BRACONNOT,  
Correspondant de l'Institut.

La rivulaire est une production que les botanistes ont rangée parmi les plantes de la famille des algues, et qu'ils ont désignée sous le nom de *Rivularia tubulosa* Dec., *Ulva gelatinosa* Vauch. On la trouve assez fréquemment, au commencement du printemps, dans les eaux courantes des petits ruisseaux, du fond desquels elle s'élève à la hauteur d'un à deux pieds sous la forme d'un tube cylindrique, terminée par une espèce de tête crépue foliacée. Cette production, que j'ai recueillie sur la fin de février, était d'une couleur verte, due à une multitude de globules opposés entre eux au nombre de quatre, huit ou douze, et formant ainsi des séries disséminées dans une gelée parfaitement incolore. Dans l'intention d'examiner cette gelée, ainsi que les grains verts, j'ai tenté inutilement plusieurs essais pour les isoler, lorsqu'enfin le hasard, en m'offrant le moyen d'y parvenir, m'a conduit en même temps à des résultats que je n'attendais pas et qui ont vivement excité ma curiosité.

De la rivulaire avait été mise à égoutter à une température de  $+5$  à  $6^{\circ}$  sur ~~un morceau~~ de canevas, dans un entonnoir de verre. Il resta sur le tissu une masse de gelée verte tremblante, semblable à du frai de grenouille. Cette gelée ne parut d'abord éprouver aucun change-



ment ; mais ayant voulu l'examiner au bout de quarante-huit heures , je remarquai avec surprise qu'elle avait disparu entièrement pour se réduire en un liquide vert mucilagineux , lequel , en s'écoulant dans une carafe contenant de l'eau , laissa déposer un sédiment formé en grande partie de carbonate de chaux. Désirant de nouveau examiner au microscope les globules qui communiquaient leur couleur verte à toute la masse du liquide , je mis une goutte de celui-ci sur le porte-objet , et je reconnus aussitôt que ces globules avaient tous les caractères des véritables animaux doués de volonté , et par conséquent d'une vie complète. En effet , tous ces petits êtres , sans exception , nageaient continuellement avec une grande vélocité dans la goutte d'eau où on les voyait monter , descendre et s'agiter dans tous les sens. Ce n'est que par suite de l'évaporation presque complète du liquide où ils nageaient , ou par d'autres causes qui semblent les troubler , qu'on voyait leur mouvement progressif se ralentir et devenir vacillatoire ; ils semblaient alors courir en tremblant. Pendant ces mouvemens irréguliers , il m'a semblé , si je ne me suis pas fait illusion , apercevoir à ces animalcules un appendice ou une queue , qui leur sert de nageoire , laquelle paraît quelquefois se replier sur le corps de l'animalcule , et en obscurcit en partie la transparence ; d'où on pourrait inférer que ces petits êtres appartiennent au genre *Cercaire*. Mais si on les examine à l'état de repos ou après leur mort , ils ne présentent qu'une vésicule parfaitement sphérique , verte et diaphane , n'offrant } tout au plus dans son centre qu'une petite fente noirâtre , qui paraît être l'appendice de l'animalcule. En général , leur diamètre nous a paru

avoir un peu plus d'un centième de millimètre ; mais la même espèce en offre de beaucoup plus petits. Ces animalcules paraissent vivre long-temps, surtout si on les conserve en petite quantité et sans addition d'eau dans la liqueur mucilagineuse résultant de la liquéfaction spontanée de la gelée, et dans laquelle ils paraissent trouver de la nourriture. J'en conserve ainsi en activité depuis plus d'un mois ; mais ils perdent toute apparence de mouvement, et périssent lorsque la liqueur qui les contient se putréfie. Bien que je sois parvenu à isoler quelques globules verts de la rivulaire récente, je n'ai pu leur reconnaître aucun mouvement ; d'où il paraît que la dissolution naturelle de la gelée qui les enveloppe devient indispensable pour leur donner le caractère de l'animalité. Au reste, dans leur état de locomotion ou immobiles dans la plante, je n'ai pas reconnu que leur forme, leur dimension et leur couleur fussent différentes ; devenus libres par la dissolution naturelle de leur polypier gélatiniforme, on peut supposer que ces petits animaux, en se disséminant dans les ruisseaux, s'y propagent, et finissent par s'assembler de nouveau pour former de nouvelles plantes. Je dois pourtant faire observer que depuis long-temps je conserve, dans un verre à boire ordinaire à moitié rempli d'eau, une petite quantité de rivulaire, sans que sa gelée y éprouve la moindre altération ; tandis qu'une autre fois, ayant mis une quantité assez considérable de la même production dans un grand bocal de verre, avec de l'eau, j'ai vu quelques jours après dans le liquide de longues traînées nuageuses verdâtres, qu'on observait surtout à la partie supérieure du liquide, et qui n'étaient que des myriades d'animalcules

tout en mouvement, tandis que la substance gélatineuse de la rivulaire avait disparu pour entrer en dissolution dans le même liquide. On serait tenté de supposer que ces globules verts ne sont pas étrangers à la dissolution de la gelée, et qu'ils agissent sur elle comme une sorte de ferment. Je me suis assuré d'ailleurs que cette même gelée, obtenue par l'eau bouillante et privée de ses globules verts, conservait indéfiniment son état gélatineux.

*De la gelée de la rivulaire.*

Cette gelée, telle qu'elle se trouve dans la rivulaire, a une odeur de marécage; elle est incolore, d'un aspect glaireux comme le frai de grenouille, et retient une si grande quantité d'eau qu'elle se réduit par l'évaporation à un résidu sec presque imperceptible, lequel reproduit la gelée par l'humectation. Mise en ébullition pendant long-temps avec de l'eau, la rivulaire paraît à peine s'y dissoudre. Cependant, lorsqu'on fait passer la liqueur bouillante à travers un linge, elle se fige par le refroidissement en une gelée demi-liquide, qui se liquéfie de nouveau à la chaleur, et donne par l'évaporation des pellicules gélatineuses insolubles dans l'eau. Les acides et les alcalis, affaiblis et aidés de la chaleur, ne parviennent pas mieux que l'eau bouillante à séparer la gelée de la rivulaire; seulement les premiers semblent anéantir la couleur verte des globules, et la font passer à une nuance feuille morte; tandis que les seconds, même bouillans et concentrés en dissolvant cette même substance colorante, ne semblent lui faire éprouver aucun changement.

Il serait difficile de se rendre compte de la formation de la substance glaireuse, homogène et incolore formant la plus grande partie de la masse de la rivulaire, substance que d'ailleurs on retrouve à l'état plus ou moins glaireux ou gélatineux sur beaucoup d'autres productions aquatiques. M. Decandolle n'ose assurer si ces matières glaireuses sont le résultat d'une véritable excrétion ; mais il paraît disposé avec raison à penser qu'elles ne sont pas étrangères au produit des eaux thermales que M. Anglada a nommé glairine.

### *De la rivuline.*

De toutes les propriétés de la gelée de la rivulaire, la plus remarquable est celle qui la transforme naturellement en une substance soluble pour mettre en liberté les animalcules verts. Je désigne cette substance sous le nom de rivuline, parce qu'elle m'a offert des caractères qui la distinguent des autres corps connus.

Pour l'obtenir, j'ai recueilli le liquide mucilagineux vert résultant de la liquéfaction spontanée de la rivulaire abandonnée pendant deux jours sur du canevas ; et après en avoir séparé par décantation le sédiment calcaire, le liquide a été abandonné au repos dans une éprouvette. Les animalcules verts, ayant une disposition à vivre en commun, ont fini par se réunir au fond du vase, en sorte qu'il a été facile de recueillir avec une pipette le liquide surnageant, qui était incolore comme de l'eau pure. Par l'évaporation, ce liquide a produit un mucilage n'ayant aucune disposition à se prendre en gelée, et a fini par laisser la rivuline.

Cette matière est sèche, parfaitement transparente, inaltérable à l'air, difficile à pulvériser, ayant tout-à-fait l'aspect de la gomme arabique, et comme elle se dissolvant dans l'eau pour fournir un mucilage visqueux et collant.

Soumise à la distillation, la rivuline fournit un produit acide comme les matières gommeuses. On obtient un semblable résultat avec la rivulaire entière contenant ses animalcules; cependant nous verrons que ceux-ci, pris isolément, fournissent un produit légèrement ammoniacal contenant du soufre. Traitée par l'acide nitrique, la rivuline produit des cristaux d'acide oxalique, beaucoup d'oxalate de chaux, sans aucun indice de jaune amer ni d'acide mucique. L'alcool sépare en gelée la rivuline de sa solution aqueuse.

Le tannin, le sulfate de fer peroxidé, l'acétate de plomb, la teinture d'iode, le sulfate d'alumine, le sublimé corrosif, l'acétate de potasse et l'ammoniaque n'y produisent aucun changement apparent; le silicate de potasse forme dans la solution de la même substance un précipité blanc floconneux, comme avec la gomme arabique.

La solution mucilagineuse de rivuline, versée sur de la potasse, se coagule en une masse de gelée soluble dans un plus grand excès d'alcali. L'acide sulfurique, ajouté à ce mélange, n'y produit aucun changement apparent.

La rivuline n'est point précipitée par l'eau de chaux; mais l'eau de baryte la coagule en une masse blanche gélatineuse de ~~elle est transparente.~~ Les caractères que je

viens d'exposer suffisent, comme on le voit, pour distinguer cette matière gommeuse de ses congénères.

*Examen chimique des animalcules verts de la rivulaire.*

J'ai dit que le liquide mucilagineux résultant de la liquéfaction spontanée de la rivulaire, et préalablement bien séparé par décantation du sédiment calcaire, fournit par le repos les animalcules. Ceux-ci, rassemblés et égouttés sur un filtre, offraient une masse muqueuse demi-liquide, d'un vert très foncé et d'une odeur de jus d'herbe extrêmement prononcée. Ces animalcules, traités à chaud par l'alcool, ont fourni une liqueur d'un vert d'émeraude, laquelle, évaporée jusqu'à sec, a laissé un résidu de la même couleur, mais beaucoup plus foncé, ayant la consistance de la cire. Ce résidu, lavé avec un peu d'eau chaude, lui a fourni une petite quantité d'une matière jaunâtre, attirant l'humidité de l'air et d'uné saveur âcre. Cette matière était en trop petite quantité pour pouvoir être examinée avec quelques détails; seulement j'ai pu m'assurer qu'en la décomposant par le feu, elle fournit du chlorure de potassium et un peu de carbonate de potasse, lequel semble indiquer dans cette matière la présence d'une petite quantité d'un acide organique combiné à la potasse. Le résidu cireux d'un beau vert, ainsi séparé de cette petite quantité de matière soluble dans l'eau et l'alcool, m'a offert les principales propriétés de la chlorophylle des plantes; seulement, il m'a semblé que cette dernière résistait beaucoup moins à l'action des alcalis caustiques. En effet, la chlo-

rophylle des animalcules de la rivulaire a été mise en ébullition avec une dissolution de potasse ; sur la fin de l'évaporation, et lorsque la potasse commençait à cristalliser, la matière verte s'est agglomérée sans avoir éprouvé d'altération dans sa couleur, même après avoir fait redissoudre le tout dans l'eau ; mais la liqueur alcaline verte, saturée avec de l'acide sulfurique, n'a produit qu'un précipité brun-verdâtre sale. Celui-ci, lavé et mis en digestion avec de l'acide sulfurique affaibli, a laissé une matière brune insoluble, analogue à la cire ; tandis que l'acide sulfurique a pris une couleur d'un très beau vert tirant au bleu, et qui n'a point changé par la concentration de la liqueur acide. Cette couleur serait-elle une modification de l'indigo ? Ce qu'il y a de certain, c'est qu'elle n'est point semblable à celle dont nous avons parlé précédemment, puisque, bien loin de résister à l'action de la potasse caustique, elle est anéantie par le plus léger excès d'alcali. Les animalcules de la rivulaire, privés par l'alcool de la chlorophylle et de la cire, n'avaient plus qu'une teinte d'un blanc grisâtre ; traités par l'eau bouillante, celle-ci n'a pu en séparer qu'une petite quantité de matière d'apparence gommeuse, qui était légèrement précipitée par le tannin, l'eau de baryte, l'acétate de plomb et le nitrate de cuivre.

Les animalcules de la rivulaire, épuisés par l'alcool et par l'eau, traités ensuite avec une dissolution de potasse bouillante, s'y dissolvent ; un acide, versé dans la liqueur, en sépare un dépôt gélatineux. Les animalcules verts de la rivulaire, préalablement desséchés, ont été chauffés dans un tube de verre, dans lequel on avait assujetti bandelettes, l'une de papier rougi par le

tourne-sol, et l'autre de papier imprégné d'acétate de plomb ; la première a viré au bleu, et la seconde a pris une couleur brune foncée ; d'où il résulte que le produit pyrogène de cette distillation était légèrement ammonia-cal et contenait du soufre. Quant au résidu charbon-neux, il a fourni après son incinération du phosphate et du carbonate de chaux, du chlorure de potassium et un peu de carbonate de potasse, sans indice de sulfate.

En résumé, les animalcules de la rivulaire sont composés ainsi qu'il suit :

- |   |                          |
|---|--------------------------|
| 1 <sup>o</sup> Squelette d'une nature particulière, constituant la majeure partie du corps de l'animalcule. |                          |
| 2 <sup>o</sup> Chlorophylle en assez grande quantité.   |                          |
| 3 <sup>o</sup> Mucilage identique avec celui du nostoc  | } en petite<br>quantité. |
| 4 <sup>o</sup> Matière animale soluble dans l'alcool  |                          |
| 5 <sup>o</sup> Chlorure de potassium  |                          |
| 6 <sup>o</sup> Phosphate de chaux   |                          |
| 7 <sup>o</sup> Acide combustible uni à la potasse   |                          |
| 8 <sup>o</sup> Soufre   |                          |

D'où il suit que la composition chimique des animalcules de la rivulaire est absolument semblable à celle que j'ai donnée du volvoce globuleux (*Annales de chimie et de physique*, t. LIX), si ce n'est pourtant que, dans ce dernier, j'ai négligé d'y rechercher la présence du soufre. Au surplus, cette similitude de composition semble justifier l'opinion émise par M. Laurent, qui considère les plantes cellulaires aquatiques comme des agglomérations d'animalcules analogues au volvoce. Quoi qu'il en soit, d'après les faits que je viens d'exposer, il est évident que la rivulaire ne doit plus faire partie du règne végétal, et



que la substance gélatineuse qui la compose peut être comparée à un véritable polypier renfermant une association immense d'individus, lesquels, réduits pendant quelque temps à une existence purement végétative, passent enfin à l'état d'êtres essentiellement mobiles et doués de volonté.

Je ne dois pas oublier de rappeler que depuis longtemps Girod-Chautrans avait déjà considéré les conferves, les nostocs, les oscillaires, comme des polypiers; mais ses observations n'ont pas toujours été appréciées comme elles le méritaient par les naturalistes ses contemporains. Au reste, je suis bien persuadé que de nouvelles recherches entreprises sur les plantes de la famille des algues feront connaître que la plupart de ces productions appartiennent au règne animal. Les espèces glai-reuses ou gélatineuses, telles que les batrachospermums, les ulvas, etc., se prêteront sans la moindre difficulté à ces sortes d'investigations.

Nancy, le 8 mars 1839.

---

*Extrait d'une lettre de M. BERZÉLIUS à M. PELOUZE.*

Stockholm, le 22 février 1839.

J'ai lu, il y a quinze jours, à l'Académie de Stockholm, un mémoire qui traite de quelques questions du jour relatives à la chimie organique. J'y ai pris en considération les oxides à radicaux composés, ainsi que la

question suivante qui en est inséparable : *Quel est le maximum du nombre des atomes d'oxygène qui peuvent se trouver réunis dans un seul oxide à radical simple ou composé?* Cette question, dont je crois vous avoir déjà entretenu, est d'un intérêt tellement majeur, que je m'étonne qu'elle n'ait jamais été discutée par les chimistes. Sa solution complète est pour le moment impossible ; mais on peut dire que nous n'avons pas de donnée positive que ce maximum surpasse le nombre 7. Si l'expérience définitive prouvait que tel est le vrai maximum, vous concevez quelle influence cette considération devrait exercer sur notre manière d'exposer la composition des oxides à radicaux composés.

Cela m'a conduit à l'examen de la nouvelle théorie de M. Liebig, exposée dans son mémoire sur la composition des acides organiques, publié dans les *Annales de Chimie et de Physique*, t. LXVIII, p. 5. Mes expériences ont pleinement confirmé les opinions que je vous ai communiquées dans ma lettre du 16 août 1838, que vous m'avez fait l'amitié de lire à l'Académie des Sciences.

J'ai réussi à prouver d'une manière incontestable que l'influence d'une température de  $+ 180^{\circ}$  convertit l'acide citrique des citrates en une combinaison de  $C^4 H^2 O^5 + 2C^4 H^4 O^4$ . J'appellerai le premier de ces acides *acide aconitique*, parce qu'il a la même composition et donne les mêmes sels que cet acide, lequel, au reste, il ne faut pas confondre avec vos deux acides maléique et para-maléique, dont les propriétés sont très différentes de celles de l'acide aconitique.

(Relativement à la production de l'acide aconitique par l'exposition de l'acide citrique à une température

élevée, voyez mon *Traité de Chimie*, édition de Bruxelles, t. 1, p. 234.)

Le citrate de soude métamorphosé reproduit, comme vous le savez, du citrate de soude ordinaire en le traitant par l'eau. En substituant à celle-ci de l'alcool de 0,80 à 0,82, une grande partie du citrate se reproduit encore; mais en évaporant l'alcool, on a un résidu particulier, très faible à la vérité, mais qui représente les propriétés de l'aconitate de soude.

J'ai examiné le citrate d'argent métamorphosé, en le mettant en contact avec de l'alcool mêlé d'acide hydrochlorique très fort, et en quantité insuffisante pour la décomposition complète du citrate, et en secouant le mélange jusqu'à ce que le liquide ne précipitât plus le nitrate d'argent avec excès d'acide. L'alcool évaporé laissa un résidu incolore qui, redissous dans l'eau et abandonné à l'évaporation spontanée, ne cristallisait plus et ressemblait parfaitement à l'acide que l'on obtient en fondant  $H^2 O + C^4 H^4 O^4$ , et en le chauffant jusqu'à ce qu'il commence à tirer sur le jaune. C'est dans ce résidu que se trouve l'acide aconitique artificiel qui ne reproduit plus d'acide citrique.

En saturant avec du carbonate de soude l'acide retiré du citrate métamorphosé, et en laissant évaporer spontanément la solution, le citrate cristallise; mais on voit bientôt qu'il se forme une eau-mère contenant un sel plus soluble et difficile à faire cristalliser. L'alcool de 0,833, qui ne dissout pas le citrate de soude, s'empare de l'aconitate, et l'on obtient les deux sels à peu près dans les proportions relatives indiquées par la théorie.

**Il y a deux citrates d'argent : l'un se forme au premier**

moment de la précipitation, c'est  $\text{Ag O} + \text{C}^4 \text{H}^4 \text{O}^4$ ; l'autre est produit par celui-ci; sa formation est très rapide si l'on chauffe le liquide à  $60^\circ$ : elle s'effectue au contraire lentement à la température ordinaire de l'air. Il change alors d'aspect et prend la forme d'une poudre cristalline, pesante, composée souvent de cristaux visibles à l'œil nu. En lavant rapidement le premier sel à une basse température, en le laissant égoutter sur du papier brouillard souvent renouvelé, et le séchant ensuite dans un bon vide, on parvient à le dessécher, sinon sans aucun changement, au moins sans que la majeure partie ait été altérée, et le sel fournit alors de l'eau en le chauffant à  $60^\circ$  ou  $100^\circ$ .

Ces expériences prouvent que l'acide citrique combiné soit avec de l'eau, soit avec des bases, subit, à une certaine température, une métamorphose telle qu'il se produit une combinaison chimique de deux atomes d'acide citrique et d'un atome d'acide aconitique. Dans la combinaison de l'acide double avec les bases, l'eau métamorphose de nouveau l'acide aconitique, en régénérant l'acide citrique; mais dans l'acide double hydraté cette dernière métamorphose ne se fait pas, ce qui m'a permis de démêler ce qui se passe dans les réactions précédentes.

L'émétique métamorphosé, traité sous de l'alcool absolu par un courant d'hydrogène sulfuré, se décompose lentement. L'alcool absolu, employé ensuite en grande quantité et chaud, en extrait un sursel à base de potasse, et une certaine quantité de sulfure d'antimoine qui se précipite de nouveau quand on distille l'alcool. On obtient un résidu ressemblant à de la gomme, très soluble dans l'eau qui en sépare l'antimoine sulfuré, et cette so-

lution à  $+ 80^{\circ}$  laisse un résidu transparent comme le verre, rougissant fortement le papier de *litmus*, d'un goût acide pur, qui, exposé à une température élevée, se détruit sans l'odeur particulière de l'acide tartrique, en laissant du carbonate de potasse. La quantité qu'on obtient de ce sursel n'est pas grande, par rapport à la quantité de l'émétique employé, parce que l'oxyde d'antimoine donne naissance à un atome d'eau de plus qu'il ne faut pour restituer l'acide tartrique. Ce que l'on obtient suffit toutefois pour prouver que l'acide tartrique a été métamorphosé. Je n'ai point encore examiné la composition du nouveau sursel; mais il est évident que s'il est  $KO + C^4 H^2 O^4$ , il explique d'une manière satisfaisante la métamorphose de l'émétique

Vous vous rappelez que M. Payen, en examinant l'amylate de plomb, crut trouver que l'amidon, dans cette combinaison, exposé à  $180^{\circ}$ , perd un atome d'eau et de  $2 Pb O + C^{12} H^{20} O^{10}$  qu'il était, devient  $2 Pb O + C^{12} H^{18} O^9$ , qui par conséquent représente la véritable composition de l'amidon. J'ai le regret de dire que mes expériences ne sont pas d'accord avec celles de M. Payen. J'ai préparé de l'amylate de plomb par sa méthode, qui réussit bien. J'ai séché l'amidon un peu au dessous de  $130^{\circ}$ , comme l'a fait M. Payen lui-même, et j'ai trouvé qu'à cette température il représente encore de l'amidon non altéré, sauf une quantité minime changée en dextrine. Cet amylate, chauffé à  $160^{\circ}$ , commence déjà à jaunir, et après avoir été exposé pendant quelque temps à  $179^{\circ}$ , il est devenu d'un jaune-citron pâle. 6 grammes d'amylate de plomb séchés à  $129^{\circ}$  ont perdu, pendant cette expérience, à peine 0,03 en poids. Une grande

partie de l'amidon était changée en dextrine colorée que j'ai séparée en traitant la combinaison sous l'eau par un courant d'acide carbonique, et l'autre partie n'était que de l'amidon jauni par la chaleur :

L'amidon ne subit donc pas de métamorphose analogue à celles dont il vient d'être question.

M. Péligot a fait sur le sucre de cannes la même observation que M. Payen sur l'amidon, et il a donné pour le sucre la composition =  $C^{12} H^{18} O^9$ . C'est le résultat tiré de l'analyse du saccharate de plomb chauffé à  $170^\circ$ . Il a trouvé que le sucre de cannes non combiné, chauffé à  $180^\circ$ , est également composé de  $C^{12} H^{18} O^9$ , et qu'il se convertit dans cette circonstance en caramel ou en sucre déliquescent qui se trouve dans le sirop incristallisable. Il est bien naturel de penser que le sucre chauffé seul, ou en combinaison avec l'oxide de plomb, puisse subir le même changement, surtout lorsque l'analyse indique la même composition dans les deux résidus.

J'ai répété les expériences de M. Péligot avec un saccharate de plomb pour la préparation duquel le sucre avait été cristallisé d'une solution alcoolique, afin de le dépouiller de toute trace de sirop ou de caramel. J'ai trouvé que le saccharate de plomb commence à perdre de l'eau déjà entre  $160$  et  $165^\circ$ , et qu'on n'a pas même besoin de  $170^\circ$  pour la chasser entièrement. La perte se trouve d'accord avec celle observée par M. Péligot. Le saccharate, chauffé tout au plus à  $169^\circ$ , a été décomposé une fois par de l'acide carbonique, et une autre fois par du gaz hydrogène sulfuré. J'ai obtenu dans les deux cas une solution incolore qui se colore peu à peu en jaune pendant la concentration, et laisse, après avoir été éva-

porée à  $+80^{\circ}$ , un sirop qui, au bout d'un laps de temps très long, ne donne aucune trace de sucre cristallisé, même sous les conditions les plus favorables à sa cristallisation. Le sirop dissous dans de l'alcool à 0,833, et précipité par de l'éther, laisse déposer un liquide incolore et transparent, trop épais pour couler.

Cette expérience prouve donc que le sucre se décompose en caramel, qu'il soit ou non combiné avec de l'oxide de plomb. La composition du sucre de cannes est donc  $C^6 H^{10} + 5O$ , et celle du caramel  $C^4 H^6 O^5$ , la combinaison plombique étant probablement  $2 Pb O + 3 C^4 H^6 O^5$ .

M. Péligot a découvert et analysé un saccharate de baryte qu'il considère comme  $Ba O, C^{12} H^{18} O^9 + 2.H^2 O$ . Ce saccharate ne diminue pas de poids par une chaleur de  $200^{\circ}$ . Comment concevoir que deux atomes d'eau restent à cette température dans le sel ? En changeant la formule précédente en  $Ba O, C^6 H^{10} O^5 + H^2 O, C^6 H^6 O^5$ , c'est-à-dire en le considérant comme un saccharate double d'eau et de baryte, analogue à la crème de tartre ou tartrate double d'eau et de potasse, il n'y a pas de raison pour que l'atome d'eau quitte le sucre avant que celui-ci se décompose lui-même ; les deux choses se font en même temps, et nous savons que tel est aussi le cas que nous présente l'atome d'eau dans la crème de tartre.

Ces expériences prouvent donc d'une manière incontestable que l'eau chassée dans ces sortes de réactions n'est pas de l'eau de combinaison préexistante dans la matière organique ; mais qu'elle est produite au contraire par suite d'une véritable métamorphose qu'on a mécon-

nue, parce qu'on a négligé d'examiner les substances produites par l'influence d'une température élevée.

---

### *Nouveau Métal.*

M. Berzélius annonce à M. Pelouze, dans la même lettre, que M. Mosander vient d'examiner de nouveau la cérîte de Bastnas, minéral dans lequel le cérium a été découvert, il y a trente-six ans, et y a trouvé un nouveau métal.

L'oxide de cérium, extrait de la cérîte par le procédé ordinaire, contient à peu près les deux cinquièmes de son poids de l'oxide du nouveau métal qui ne change que peu les propriétés du cérium, et qui s'y tient pour ainsi dire caché. Cette raison a engagé M. Mosander à donner au nouveau métal le nom de *Lantane*.

On le prépare en calcinant le nitrate de cérium mêlé de nitrate de lantane. L'oxide cérique perd sa solubilité dans les acides faibles, et l'oxide de lantane, qui est une base très forte, peut être extrait par l'acide nitrique étendu de 100 parties d'eau.

L'oxide de lantane n'est pas réduit par le potassium, mais ce dernier sépare du chlorure lantanique une poudre métallique grise, qui s'oxide dans l'eau avec dégagement de gaz hydrogène en se convertissant en un hydrate blanc.

Le sulfure de lantane peut être produit en chauffant fortement l'oxide dans la vapeur d'oxide de carbone. Il



est d'un jaune pâle , décompose l'eau avec dégagement d'hydrogène sulfuré , et se convertit en hydrate.

L'oxide de lantane a une couleur rouge de brique qui ne paraît pas être due à la présence de l'oxide cérique. Il se convertit dans l'eau chaude en un hydrate blanc qui bleuit un papier de litmus rougi par un acide. Il est rapidement dissous par les acides même très étendus : employé en excès , il se convertit facilement en sous-sel.

Ces sels ont un goût astringent , sans aucun mélange de saveur sucrée. Leurs cristaux sont ordinairement rosés. Le sulfate de potasse ne les précipite qu'autant qu'ils sont mêlés de sels de cérium.

Mis en digestion dans une solution de sel ammoniac , l'oxide s'y dissout en chassant peu à peu l'ammoniaque.

Le poids atomique du lantane est plus faible que celui assigné au cérium , c'est-à-dire au mélange de ces deux métaux.

M. Berzélius a répété et constaté les expériences de M. Mosander.

---

9 heures du matin.		Midi.		5 heures du soir.		9 heures du soir.		Thermomètre.		ÉTAT DU CIEL A MIDI.	VENTS A MIDI
Barom. à 0°.	Therm. extér.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Maxim.	Minim.		
1 733,45	- 6,4	733,71	- 2,6	736,25	- 1,2	737,49	- 0,3	+ 0,5	- 8,1	Vapoureux.	N.
2 733,85	+ 0,7	739,35	+ 1,4	760,05	+ 1,2	761,79	+ 0,9	- 1,7	- 0,5	Eclaircies.	N. N. O.
3 761,12	- 1,4	739,55	+ 1,8	733,00	- 1,0	736,03	+ 0,9	- 1,9	- 5,0	Neige.	S.
4 736,16	- 0,3	736,83	- 0,9	737,27	- 1,0	738,46	- 5,0	- 1,2	0,0	Couvert.	S. S. E.
5 761,62	- 7,1	762,40	- 8,6	762,52	- 7,0	761,26	- 6,0	- 3,7	+ 0,5	Brouillard.	O. N. O.
6 762,53	- 10,4	765,19	- 11,5	765,60	- 10,4	766,65	- 8,4	- 11,4	- 7,7	Couvert.	O. S. O.
7 763,81	- 8,2	768,31	- 10,1	768,31	- 10,2	768,31	- 8,0	- 10,9	- 6,3	Quelques éclaircies.	O. S. O.
8 770,69	- 8,4	770,97	- 10,2	769,96	- 10,1	770,53	- 3,0	- 10,5	- 7,2	Couvert.	S. O. O.
9 770,86	- 7,8	770,97	- 9,0	770,53	- 9,6	769,92	- 7,2	- 9,6	- 7,0	Couvert.	O. S. O.
10 769,44	- 7,8	769,58	- 9,3	769,10	- 9,7	770,65	- 7,6	- 9,7	- 8,0	Couvert.	O. S. O.
11 770,43	- 7,6	770,40	- 11,0	769,43	- 10,7	769,52	- 6,2	- 11,5	- 4,3	Eclaircies.	S. S.
12 768,58	- 8,2	770,22	- 9,8	767,04	- 7,9	767,49	- 7,0	- 10,0	- 4,1	Quelques éclaircies.	O. S. O.
13 769,77	- 8,4	770,22	- 8,5	769,74	- 8,4	768,65	- 6,0	- 9,2	- 3,7	Léger brouillard.	O. S. O.
14 765,56	- 7,3	762,49	- 8,7	761,47	- 8,8	761,41	- 8,5	- 9,5	- 4,9	Couvert.	O. S. O.
15 762,88	- 7,2	762,84	- 8,2	761,69	- 9,5	760,25	- 8,3	- 9,3	- 5,0	Couvert.	O. S. O.
16 755,23	- 3,2	731,66	- 7,6	749,56	- 8,2	749,13	- 5,0	- 8,3	- 2,9	Couvert.	S. S. O.
17 743,86	- 2,7	743,09	- 6,1	746,37	- 3,9	747,51	- 5,2	- 6,0	- 0,5	Couvert.	S. S. O.
18 743,19	- 1,9	747,16	- 2,8	747,45	- 3,5	748,57	- 4,2	- 3,6	- 0,9	Gouttes de pluie.	S.
19 749,61	- 1,9	747,96	- 4,6	745,67	- 2,0	744,85	- 1,5	- 3,2	- 0,6	Couvert.	S.
20 757,66	- 3,0	756,98	- 3,4	753,77	- 9,4	759,61	- 6,2	- 9,5	- 1,0	Couvert.	S. E. fort.
21 756,29	- 2,3	739,27	- 2,7	760,65	- 2,8	765,13	- 1,9	- 2,9	- 1,3	Couvert.	N. N. E.
22 760,65	- 3,0	753,89	- 6,1	738,17	- 3,0	737,72	- 10,6	- 10,6	- 1,0	Couvert.	S. O.
23 734,96	- 11,0	753,82	- 12,0	733,23	- 11,6	731,98	- 10,0	- 12,0	- 9,0	Couvert.	S. O. violent.
24 734,27	- 6,2	753,38	- 8,6	733,23	- 8,7	730,94	- 6,4	- 10,4	- 4,3	Naugaux.	N. O.
25 730,01	- 3,3	731,18	- 9,5	731,41	- 9,3	734,56	- 7,4	- 7,3	- 1,0	Pluie.	O. N. O.
26 733,94	- 1,2	739,01	- 6,7	733,31	- 6,6	737,71	- 2,0	- 6,3	- 1,3	Naugaux.	N. O.
27 737,84	- 4,9	737,35	- 7,7	736,91	- 8,9	737,60	- 3,3	- 9,1	- 0,7	Serein.	O. S. O.
28 765,03	- 3,2	765,49	- 7,2	765,50	- 8,6	764,29	- 2,3	- 8,9	- 4,3	Très naugaux.	N. O.
1 763,35	- 4,5	763,63	- 6,0	763,34	- 3,9	764,14	- 4,3	- 6,6	- 2,3	Moyenne du 1 <sup>er</sup> au 10.	Pluie en centimètres
2 737,23	- 3,6	736,68	- 7,6	735,44	- 7,6	735,65	- 3,0	- 3,4	- 2,3	Moyenne du 11 au 20.	Cour. . . . . 6,315
3 736,99	- 3,7	737,12	- 7,3	736,69	- 8,1	737,22	- 6,3	- 8,3	- 2,6	Moyenne du 21 au 28.	Terrasse . . . 3,765
739,42	- 3,2	739,29	- 7,0	738,63	- 7,1	739,12	- 3,4	- 7,3	- 2,4	Moyennes du mois . . . .	+ 3,1

*Suite du Mémoire intitulé : Sur une espèce particulière de Rayons Divergens qui ne se manifestent que long-temps après le coucher du soleil (1);*

PAR L.-A. NECKER.

Voici maintenant quelques apparences intermédiaires entre les rayons diurnes et les rayons crépusculaires, apparences exceptionnelles si rares, qu'elles ne se sont présentées à moi que trois fois dans ces cinq années d'observation, mais que j'ai étudiées et notées avec d'autant plus de soin, qu'elles offraient entre les deux genres de phénomènes la liaison que je cherchais à reconnaître.

Le 26 juin 1834, le soleil s'était couché derrière une cime du Jura, près de laquelle se trouvaient de petits nuages épars; peu après le coucher, je vois avec étonnement paraître trois rayons divergens rouges, dont celui du milieu était vertical et les deux latéraux très redressés; ils se détachaient sur un fond bleu de ciel, et leur centre de divergence était placé tout près de la crête du Jura, dont le soleil devait être encore en apparence très rapproché; les petits nuages qui se trouvent sur le passage des rayons rouges sont vivement colorés en rouge, ceux qui sont dans les rayons bleus sont noirs; il y en a qui pénètrent à la fois dans les rayons bleus et dans les

---

(1) Voyez le numéro précédent, page 111.

rouges, ils sont alors rouges dans les rouges et noirs dans les bleus. Cette apparence n'a duré que peu de minutes, et il n'y a pas eu de rayons crépusculaires plus tard à l'heure ordinaire. S'il y en avait eu, ils auraient paru derrière les petits nuages, qui auraient été depuis longtemps tout-à-fait dans l'ombre, ainsi que je l'ai souvent vu. Il est à croire que ces petits nuages étaient accompagnés plus à l'ouest d'autres nuages épars, mais plus grands, qui produisaient les espaces bleus, et que dans leurs interstices chargés de vapeurs plus que de coutume, traversait la lumière solaire qui, en colorant ces vapeurs, formait les rayons rouges.

Le 6 juillet 1834, l'apparence très remarquable qui s'offrit mérite que je transcrive ici les détails dont je pris note dans le moment même. Après un orage et une très forte pluie, il se forme des éclaircies à l'ouest au moment où le soleil se couche; des masses de nuages amoncelées les unes derrière les autres, laissent des intervalles entre elles dans tous les sens. Le soleil se couche derrière un petit nuage au delà du Jura, et qui s'élève fort peu au dessus de sa crête. Ce nuage présente de petites têtes rondes vivement bordées d'or et noires au milieu, de chacune desquelles part un rayon d'un bleu grisâtre. Bientôt après le coucher ces rayons se prolongent, séparés par des rayons d'une vive lumière rouge orangée. Les autres nuages, en grande partie brillant d'une même lumière orangée, laissent échapper par leurs intervalles des rayons divergens, grands, brillans, très nets, d'une même couleur, et qui s'élèvent à une grande hauteur. Les rayons gris-bleus partent distinctement des parties ombrées de ces divers nuages, et ils sont d'autant plus

larges , que la masse ombrée du nuage est plus grande. De très petits nuages , brillamment éclairés et sans ombre visible , projettent chacun un petit rayon pyramidal sur une masse éclatante et uniforme de lumière orangée. Le demi-cercle des rayons qui divergeaient de bas en haut est complet et change de forme à chaque instant. Cette apparition dure près d'une demi-heure après le coucher du soleil. Vers la fin la couleur des rayons jaunes ou orangés devient rouge , tandis que les rayons sombres qui les séparent sont souvent d'un bleu foncé , et toujours le phénomène est un des plus beaux et des plus éclatans que j'aie vus. Il y a eu un moment où deux larges rayons rouges étaient interrompus à une certaine hauteur , puis reparaissaient plus haut , chacun dans le prolongement de sa direction , projetés sur un nuage noir.

Ce qui distinguait cette magnifique apparence des rayons divergens rouges et bleus crépusculaires ordinaires , c'est , 1° que ceux du 6 juillet 1834 ont commencé au coucher du soleil , et ont continué sans interruption jusqu'à une demi-heure après ce moment ; ils ont alors cessé , tandis que l'époque de leur cessation aurait été à peu près celle où les rayons crépusculaires auraient commencé ; 2° que , surtout dans le commencement , les nuages qui leur donnaient naissance étaient visibles et fort au dessus de l'horizon ; 3° c'est qu'ils se projetaient sur des nuages et non sur la légère vapeur rouge d'un ciel parfaitement serein.

Enfin il me reste à signaler une troisième apparence intermédiaire non moins remarquable. Le 16 octobre 1837 , par un ciel complètement serein , 29 minutes après

le coucher du soleil, le demi-cercle de vapeurs rouges à l'ouest commence à montrer des indices de rayons divergens ; bientôt un éventail complet de treize rayons sombres, tous très minces, à l'exception du dernier au sud, se montrent séparés par autant de très larges rayons rouges lumineux. Ce dernier rayon sombre, le plus horizontal, était très large, et, ainsi que les quatre minces les plus extérieurs du côté du nord, il était nettement terminé, et sa couleur était du bleu ordinaire à ces rayons ; enfin ces cinq rayons les plus extérieurs se prolongeaient jusqu'à l'horizon, et tous par leur extrémité la plus étroite semblaient toucher la crête du Jura. Les huit rayons sombres et très minces les plus intérieurs étaient assez vaguement limités, et leur couleur était plutôt grise rougeâtre que bleue ; enfin ils n'atteignaient pas par leur extrémité inférieure la crête du Jura ; mais ils venaient aboutir à un petit nuage horizontal très mince et formant comme une raie qui s'élevait d'environ 1 degré et demi au dessus de la cime du Crédo ; ce petit nuage présentait des places sombres et ombrées à ses points d'intersection avec les rayons sombres et des intervalles éclairés là où il était rencontré par les rayons rouges. Tous ces huit petits rayons gris rougeâtres de l'intérieur ont disparu avant tous les autres, 44 minutes après le coucher du soleil, tandis que les plus persistans d'entre les cinq autres ont duré 10 minutes de plus. D'après l'ensemble de ces apparences, j'ai cru pouvoir en conclure que ces huit rayons du milieu, puisqu'ils n'atteignaient pas le Jura, étaient dus à de petits nuages plus rapprochés que ceux qui formaient les rayons les plus extérieurs ; que ces petits nuages étaient probablement dans

le champ de l'horizon visible, mais trop éloignés et trop petits pour pouvoir être aperçus. Les ombres que traçaient ces rayons aux points de leur intersection avec le petit nuage horizontal dont j'ai parlé, montraient qu'ils étaient eux-mêmes causés par l'ombre d'un corps interposé. Enfin leur disparition si rapide fait présumer que les nuages dont ils procédaient étaient de ces nuages fugaces qui se dissipent lorsque le soleil descend sur l'horizon.

Après toutes les observations et les rapprochemens qui précèdent, l'idée que des nuages très éloignés et très abaissés sous l'horizon peuvent donner naissance aux rayons crépusculaires prendra, j'espère, quelque vraisemblance.

Mais pourquoi, demandera-t-on, l'apparition des rayons crépusculaires est-elle limitée à un temps à peu près fixe après le coucher du soleil; ce qui ferait présumer qu'il est nécessaire que les nuages qui forment ces rayons soient à une très grande distance pour manifester leur présence? Pourquoi, si des nuages existaient à des distances moindres, comme cela doit être fréquemment le cas, ne verrait-on pas des rayons crépusculaires à des époques plus rapprochées du coucher du soleil, ainsi qu'ont été vus les rayons du 6 juillet 1834, cités plus haut, comme étant d'une occurrence rare et exceptionnelle?

J'avoue que je suis presque réduit par mon impuissance à répondre à cette objection, à me contenter de renvoyer aux observations mêmes qui constatent le fait sans l'expliquer. Cependant, en mettant en dehors les cas tout-à-fait anormaux, comme ceux du 26 juin et du

6 juillet 1834, dans le premier desquels le soleil se couchait entouré de nuages, et dans le second après une pluie d'orage et dans un air probablement saturé d'humidité, j'oserai, quoique avec beaucoup de défiance, hasarder l'explication suivante :

Je soupçonnerais que s'il ne se manifeste pas de rayons crépusculaires plus vite, après le coucher du soleil, cela peut provenir de ces deux causes réunies : d'abord de ce que l'opposition d'éclairement entre les rayons sombres et les rayons lumineux est souvent si faible, que pour être aperçue il est nécessaire que la vive lumière, encore répandue partout, immédiatement après le coucher du soleil, soit à peu près éteinte ; ensuite, que les vapeurs rouges étant le champ sur lequel se forment les rayons, et leur apparition étant, ainsi que nous l'avons vu, limitée à une époque précise du crépuscule, l'apparition des rayons est subordonnée à celle de ces vapeurs.

Si, malgré la probabilité que les rayons crépusculaires ne sont que des ombres projetées sur les vapeurs élevées de l'atmosphère, quelqu'un s'imaginait que ce pourrait bien être un phénomène météorologique ou optique produit par des réfractions particulières dues à un état particulier aussi de l'atmosphère, je dois dire ici que mes observations ne se prêtent pas à cette supposition ; car j'ai souvent examiné, comparativement avec ces apparences, la marche des instrumens météorologiques ; mais je n'ai pu trouver aucune relation entre ces diverses observations, sauf toutefois, pour la visibilité des rayons, la condition essentielle que le ciel à l'ouest fût pur, et, pour l'intensité de leur coloration et de leur effet, que la vapeur rouge fût le plus dense possible. Ce dernier état



peut correspondre avec la quantité d'humidité contenue dans l'air ; non pas, il est vrai, du lieu où se trouve l'observateur, mais des hautes régions éloignées où se projette l'ombre.

Les époques où le vent de N. E. a régné m'ont paru en général favorables à l'apparition des rayons crépusculaires près de Genève ; mais il est vrai que ce sont aussi les époques où le ciel est le plus clair et où les beaux crépuscules colorés sans rayons sont le plus fréquens.

Mais afin de fournir toutes les données nécessaires, pour que chacun puisse former son opinion à cet égard, je ne saurais mieux faire que de donner ici le relevé des jours où j'ai aperçu des rayons crépusculaires, soit de Genève, soit de Coligny, en ayant soin d'indiquer les latitudes que des voyages fréquens ont occasionnées. A l'exception de ces momens, j'ai été tellement à l'affût de ce phénomène, que je ne crois pas avoir omis un seul jour où il se soit offert. J'indiquerai aussi où et quand j'ai vu ailleurs de ces rayons. Il sera facile alors, soit par les tableaux météorologiques de la Bibliothèque universelle de Genève, soit par les journaux des autres pays, de se faire une idée de l'état général de l'atmosphère les jours d'observation.

Les chiffres accompagnés d'un astérisque indiquent que les rayons de l'ouest avaient été précédés ce jour-là de rayons convergens à l'est.

*Jours auxquels j'ai vu de Genève et de ses environs  
des rayons crépusculaires du soir, depuis juin 1833  
à octobre 1838.*

1833.

Juin 18\*. — Juillet 25\*. — Août 2\*. — (Du 21 août  
au 13 septembre je n'ai pu observer.) — A la fin de sep-  
tembre point. (Du 2 au 7 octobre, je n'ai pu observer.)  
— Octobre 22, 23. — Novembre 2, 10, 12. — Dé-  
cembre 19.

1834.

Janvier 5, 25, 30. — Février 20, 23, 24, 25, 26.  
— Mars 2, 3, 11. — Avril 15 (je n'ai pu observer dès  
lors jusqu'au milieu de juin). — Juin 18, 19. — Juillet  
9, 12\*. — Août 8, 11\* (je n'ai pu observer depuis le  
milieu d'août jusqu'au 15 juin 1835).

1835.

Point de rayons depuis le 15 juin jusqu'au 13 septem-  
bre inclusivement. — Septembre 14, 19, 24. — Point  
de rayons le reste de l'année.

1836.

Janvier point. — Février 8. — Mars point, avril jus-  
qu'au 23 point. (Je n'ai pu observer du 23 avril au 13  
juin.) — Juin 22\*, 23. — Juillet point. — Août 3\*. —  
Septembre 27. — Octobre 13, 14\*, 15, 17, 18, 20.  
(Je n'ai pu observer du 22 octobre jusqu'au 26 juin  
(1837).)

1837.

M. Wartmann, qui a bien voulu observer le crépusc

cule depuis le 16 février au 15 mars à Genève; n'a pas aperçu de rayons. — Juillet 23, 25. — Août 2, 6, 9, 19, 22, 23. — Septembre 7, 8 (du 16 au 28 septembre, je n'ai pu observer). — Octobre 11, 12, 13, 15, 16, 19, 22, 27. — Novembre 2, 23. — Décembre 1<sup>er</sup>.

1838.

Janvier 20, 21, 28. — Février 18. — Mars point. — Avril (du 2 au 6 je n'ai pu observer); 10, 11. — Mai 3. — Juin 27. — Juillet 5, 9\*, 13, 14, 15, 18, 19, 20. — Août 2, 8\*, 9\*, 19\*, 22, 26, 27, 28. — Septembre 3, 8, 11, 17. — Octobre 8\*, 10\*, 11, 18, 20, 22, 25, 28.

*Autres observations faites par moi dans des lieux différens.*

Rayons crépusculaires du soir, à l'ouest.

A Montreux (Vaud) 1834. Mai 9 et 13. Juin 9.

1836. Mai 18.

A Villeneuve (Vaud) 1837. Juin 24.

A Bex (idem) 1837. Juin 20.

A Vaumancur (Neuchâtel) 1836. Octobre 22.

A Bellegarde (départ. de l'Ain). Avril 30.

A Paris, en septembre 1834 (j'ai égaré la date du jour).

Id., en octobre 1834 (idem). ✓

Dans la première de ces observations, je vis de l'allée du milieu du jardin des Tuileries, environ trois quarts d'heure après le coucher du soleil, un beau faisceau de rayons dans la direction du prolongement de cette allée.

Dans la seconde observation, j'étais au bord de la

Seine, un peu au dessous du Jardin des Plantes ; l'air était légèrement brumeux, de belles vapeurs rouges se montrèrent à l'E. N. E. avec un bel éventail de rayons convergens au levant ; la bande obscure, dont j'ai parlé plus haut à l'occasion de la coloration du Mont-Blanc, monta de l'horizon, et les vapeurs rouges, s'élevant toujours davantage, passèrent à l'ouest. Les rayons convergens à l'est disparurent avec les vapeurs ; et à l'ouest, se présenta, derrière les arbres et les édifices de la ville, un magnifique éventail de rayons divergens. Tout se passa précisément comme je l'avais observé précédemment de Genève.

A Trieste, un des jours de la première semaine de mai 1833, environ trois quarts d'heure après le coucher du soleil dans un ciel parfaitement pur, parut un des plus beaux déploiemens de rayons crépusculaires du soir que j'aie jamais vus. Ce qu'il y avait de particulièrement remarquable dans cette apparition, c'était l'étendue immense de pays qu'on distinguait entre soi et le lieu apparent du phénomène. J'étais dans une des parties les plus élevées de la ville, sur une colline et au haut d'un belvédère placé sur le toit d'une maison. On apercevait de là distinctement la chaîne des Alpes du Frioul et celles du Cadourin et du Bellunois, qui en font la suite à l'ouest. Bien plus ; on voyait plus à l'ouest encore, à une immense distance et s'élevant à peine au dessus de la vaste plaine de Grau et d'Aquilée, un rocher à pic précisément de la forme des hautes aiguilles de Dolomité, si remarquables dans cette partie des Alpes. Ce pic, ainsi que d'autres sommités visibles peu au dessus de l'horizon, paraissent, d'après leur direction, appartenir à la

chaîne des Alpes du Vénétien, éloigné de plus de quarante lieues de Trieste. C'était encore de derrière ces sommités qu'on voyait partir les rayons divergens, et j'avais ainsi la parfaite certitude que jusque bien au delà de quarante lieues de l'endroit où j'étais il n'existait pas un seul nuage; c'était donc bien plus loin encore qu'il fallait chercher la place de ceux qui donnaient naissance à ces beaux rayons.

#### Rayons crépusculaires du matin, à l'est.

De Bâle, le 24 octobre 1836, environ trois quarts d'heure avant le lever du soleil.

De Coligny, le 24 août 1837, idem.

En terminant ce catalogue de toutes les observations que j'ai pu faire, il me reste à dire que j'ai vainement cherché à voir des rayons crépusculaires, soit à Édimbourg, soit dans d'autres parties de l'Écosse, jusque près du 58° degré de latitude, depuis novembre 1836 à mai 1837. Cependant j'y ai vu plusieurs couchers du soleil très purs et très brillans, avec un demi-cercle coloré très apparent, des vapeurs rouges à l'est et à l'ouest, et la bande bleue très distincte à l'est peu après le coucher du soleil. C'est ce que j'ai particulièrement observé le 2 janvier 1837, de Newhaven, petit port de mer près d'Édimbourg. Le bord supérieur de la bande sombre était parfaitement parallèle à l'horizon de la mer, et cette bande qui s'élevait lentement était nettement séparée des vapeurs d'un rouge très vif qui montaient en même temps qu'elle. Une seule fois seulement, c'était le 1<sup>er</sup> janvier 1837, j'ai vu le demi-cercle coloré coupé par ce

qui m'a semblé être un rayon crépusculaire bleu qui a duré environ 10 minutes. Mais en général, même dans les temps les plus sereins, la couleur de la partie inférieure du demi-cercle m'a toujours paru se rapprocher plus du jaune ou de l'orangé que du rouge, et la base de ce demi-cercle immédiatement au dessus de l'horizon était tout-à-fait bleue, circonstances que j'ai jugées en tous lieux très défavorables à l'apparition des rayons.

D'ailleurs, la coloration à l'ouest se prolonge là bien plus que dans nos climats plus méridionaux. En décembre et en janvier, il y avait encore à Édimbourg des traces de couleur jaune à l'ouest 1 h. 41' à 1 h. 44' après le coucher du soleil.

Les dates des observations de Genève montrent que le phénomène des rayons crépusculaires n'a lieu en général que très irrégulièrement; quelquefois des saisons entières, des années même, comme 1835, en présentent à peine une trace, tandis qu'ils abondent dans d'autres années, comme dans celle-ci (1838), dans laquelle j'en ai vu huit fois en juillet, tandis que dans trois des autres années le même mois n'a offert le phénomène qu'une ou deux fois, et pendant deux années ne l'a pas offert une seule fois.

On remarquera une notable exception à cet égard pour le mois d'octobre, dans lequel, sauf en 1835 (l'année 1834 ne devant pas compter, vu qu'il n'a été fait aucune observation dans ce mois), il s'est toujours présenté des rayons et presque toujours plusieurs fois dans le mois. Depuis, les mêmes jours d'octobre ont montré des rayons dans deux et une fois dans trois années différentes. Ces deux circonstances m'ont fait penser à re-

chercher s'il n'y avait pas quelque chose de plus fixe que des nuages qui pût dans certains cas causer les rayons. J'avais d'ailleurs observé que le mois de février qui, pour la place qu'occupe le soleil à son coucher, est le correspondant d'octobre, avait eu des rayons aux jours correspondans à ceux d'octobre, et que le nombre, la grandeur relative et la position des rayons avaient été singulièrement analogues dans les jours de février et dans les jours correspondans d'octobre, et il en avait été de même pour des années différentes dans les mêmes jours de ce dernier mois. Je m'étais assuré de cette analogie en comparant tantôt les dessins que je faisais chaque fois que les rayons présentaient quelque particularité remarquable, et tantôt les descriptions que j'en traçais.

A ces deux époques de l'année, le soleil se couche et les rayons se montrent sur le haut du Crédo, sommité du Jura située à peu près au nord  $255^{\circ}$  est de Genève. Il sera facile, à l'aide d'une bonne carte (en particulier celle des inégalités du sol de la France, par Berghaus de Berlin), de voir que, dans le même alignement, et à environ  $3^{\circ} 10'$  plus à l'ouest, se trouve la chaîne des monts Dômes en Auvergne, chaîne qui forme là une ligne d'horizon dentelée comme une scie, à cause des nombreux puys ou cônes volcaniques qui se prolongent dans la direction du méridien, tant au nord qu'au sud du Puy-de-Dôme (Voyez les cartes de l'Auvergne de Desmarests et les vues et coupes géologiques de l'Auvergne par MM. Lecoq et Bouillet). Si l'on ajoute aux 13 minutes de temps auxquelles correspond à peu près cette différence de  $3^{\circ} 10'$  en longitude, les 15 minutes environ d'accélération du coucher du soleil, due à la

hauteur du Jura, on aura 28 minutes pour la différence entre le coucher du soleil à Genève et au pied de la chaîne des monts Dômes ; ce qui coïncide à peu près avec la différence entre le coucher du soleil et l'apparition à cette époque des rayons à Genève. Nous n'avons pas tenu compte ici de la réfraction, parce qu'elle nous paraît être compensée de part et d'autre, puisque la latitude est presque la même, ainsi que la hauteur absolue, soit de la base, soit de la cime du Jura et du Puy-de-Dôme.

Que des montagnes puissent, comme les nuages, dans certaines positions du soleil, projeter au loin une ombre qui traverse les couches élevées de l'atmosphère, c'est indubitable. L'ombre des montagnes, après s'être dessinée sur la surface du sol et s'être allongée à mesure que le soleil a descendu, devient tangente à la terre et continue ensuite à s'élever toujours plus. Du moment où elle est devenue tangente, elle a dû s'étendre fort au loin, et a pu ainsi former des rayons. Rien donc en théorie ne paraît s'opposer à l'idée que dans certains cas les rayons crépusculaires puissent être produits par des montagnes placées dans le même alignement que le soleil et l'observateur,

Mais il devient extrêmement difficile d'établir le fait avec certitude pour un jour donné, dans un lieu donné également, et lors même qu'on s'est assuré qu'à la distance et dans la direction requise se trouve une chaîne de montagnes, la possibilité que l'ombre provienne de nuages jetant toujours de l'incertitude sur la cause du phénomène. Voyons pourtant ce qu'il a été possible de faire par la simple observation ; ce sera toujours un achèvement vers une démonstration plus complète ; et plus



tard, si on l'obtient, il sera facile, avec la connaissance des distances respectives des montagnes de l'Auvergne, donnée par les cartes de Desmarests, et à l'aide des nivellemens barométriques de Ramond, de calculer si la largeur apparente des deux espèces de rayons colorés et le moment de leur apparition et de leur cessation, correspondent avec la largeur de chaque montagne et des intervalles qui les séparent, ainsi qu'avec leur hauteur relative, cette dernière circonstance devant influer sur la durée du phénomène pour chaque rayon d'ombre en particulier.

Voici en peu de mots les apparences que j'ai aperçues dans certains jours d'octobre et dans leurs correspondans de février :

	Février.	Octobre.	
2 rayons bleus couchés au sud.	(1834) 26	15 (1836)	{ 2 rayons bleus couchés au sud.
		(1837)	Idem, - Idem,
3 rayons bleus dont 2 inclinés au sud et le 3 <sup>e</sup> un peu au nord.	(1834) 25	16 (1837)	{ 15 rayons bleus, dont 8 tout-à-fait fugitifs, 4 au nord qui passent aussi plus tard, et 3 au sud qui persistent jusqu'à la fin.
4 rayons bleus, 1 rouge vertical au milieu.	(1834) 24	17 (1836)	{ 5 rayons bleus dont le plus au nord est vertical.
Un grand éventail de 8 rayons bleus et autant de rouges. Le 3 <sup>e</sup> bleu, en comptant du sud, est le plus large et vertical. De nombreux changemens ont lieu dans les rayons auparavant (4).	(1834) 23	18	{ Un grand éventail de 9 rayons et 8 rouges, le 3 <sup>e</sup> bleu, à compter du sud, est vertical; de nombreux changemens ont eu lieu dans les rayons auparavant (1).
		(1836)	{ Le temps est peu propice, et le demi-cercle coloré obscurci par des brumes et de petits nuages épars derrière lesquels s'éleva un éventail de rayons rouges dont j'ai pu compter au moins 5.
		(1838)	{

(1) Le mouvement apparent du soleil et son continuel changement

Février. Octobre.

Pas observé. . . . . 19	22	}	(1835)	}	6 rayons bleus dont le 4 <sup>e</sup> , à compter du sud, large, vertical au milieu sur le Crédo, et 5 rouges.
			(1837)		2 rayons bleus penchés vers le nord, dont l'un, large, devient vertical à la fin au nord du Crédo.
			(1838)		10 rayons bleus dont le 5 <sup>e</sup> compté du sud, très large, vertical au nord du Crédo, les autres des deux côtés très minces, 10 rouges.
3 ou 4 rayons rouges dressés presque verticalement sur le Crédo; 2 ou 3 autres très penchés au nord du Crédo.	18	}	(1838)	}	4 rayons rouges dont deux presque verticaux séparés par un mince rayon bleu, un rouge au sud très redressé, un autre seul penché au nord.
			23		(1835)

Février. Novembre.

Quelques rayons rouges et bleus sur le Vouache du côté du fort de l'Ecluse.	1836	}	3	}	2	(1833)	}	6 rayons rouges d'abord très minces, puis ensuite plus larges, commençant de très bonne heure, c'est-à-dire 30' après le coucher et finissant 56' après le coucher.
						(1837)		1 large rayon bleu accompagné d'autres très étroits au nord et au sud; ces derniers sont penchés sur le Vouache et sur le mont de Sion.

Je ne prétends pas expliquer toutes les circonstances de ces observations; mais l'apparition répétée du phénomène aux mêmes jours et aux jours correspondans, dans des années différentes, me semble bien devoir provenir de la cause que j'ai indiquée.

Au reste, trois critères peuvent servir à reconnaître

de place relativement à des montagnes souvent fort rapprochées les unes des autres expliqueraient les variations diverses qui se succèdent dans le nombre et la position des rayons.

que des rayons crépusculaires sont dus à des nuages et non à des montagnes : 1° ils n'aboutissent pas à l'horizon ; 2° ils sont suivis le jour même, le lendemain, ou un jour après, par des orages ou de la pluie venant du côté où ils ont paru ; 3° lorsqu'une autre année un demi-cercle coloré sans rayons crépusculaires a été observé, soit au jour où avaient paru les rayons, soit au jour correspondant.

Or, aucune de ces trois circonstances n'a eu lieu pour les jours dont je viens de donner le tableau ; tandis qu'il n'en a pas été de même des jours qui les précèdent ou qui les suivent dans les mêmes mois. C'est pourquoi je n'ai pas compris ceux-ci dans le tableau.

Si l'on pouvait douter un instant que les montagnes pussent par la projection de leur ombre sur un milieu légèrement opaque, donner lieu à des rayons, je citerais mes observations du 23 février 1834, des 5 et 9 avril de la même année, et du 21 octobre 1838, qui m'ont montré, immédiatement après le coucher du soleil et vers le lieu où il avait disparu, de petits rayons gris partant des pointes de la crête du Jura, et se projetant sur une atmosphère brumeuse ; et j'ajouterais qu'on peut voir constamment, dans les beaux jours d'été, avant le lever du soleil, pour la vallée de Chamouni, s'élever de chacune des petites pointes de rochers qui bordent le contour des aiguilles au sud de la vallée, de longs rayons d'une couleur grise légère, qui se projettent sur le bleu du ciel.

Mais tout ce qui précède n'offre guère que des présomptions plus ou moins fondées en faveur de l'idée que nos rayons des mois d'octobre et de février pouvaient

être dus à l'ombre de quelques montagnes de l'Auvergne ; il fallait donc chercher à arriver à des preuves plus directes et démontrer, si l'on pouvait, qu'aux jours et aux heures d'observation, aucun nuage, entre Genève et les monts Dômes, n'avait pu produire de rayons.

Je songeai donc, à la fin de 1836, à m'adresser à M. Seringe, professeur de botanique à Lyon, et à M. Lecoq, professeur d'histoire naturelle à Clermont, et sans les instruire du but de mes recherches, je les priai de m'envoyer les observations météorologiques sur l'état du ciel dans les années précédentes depuis le 17 au 28 février et depuis le 13 au 24 octobre, qui avaient pu être faites tant dans leurs villes respectives que dans d'autres lieux intermédiaires entre Genève et l'ouest de Clermont. J'osai même assez compter sur l'obligeance et le zèle de ces savans naturalistes pour instituer dorénavant, aux époques indiquées, des observations sur l'état du ciel, au moment du coucher du soleil, ainsi qu'une demi-heure avant et après ce moment. Mon attente n'a point été trompée, et ces messieurs ont mis la plus grande complaisance à répondre à ma demande.

D'abord, pour les années qui précèdent 1837, M. Seringe m'a procuré les tableaux météorologiques de l'observatoire de Lyon, au moyen desquels j'ai pu m'assurer qu'au moins jusqu'à Lyon et au delà vers l'ouest, en février 1834, les jours compris entre le 23 et le 26 inclusivement avaient été clairs à six heures du soir. C'étaient les jours où j'avais observé des rayons à Genève. Malheureusement, M. Lecoq n'avait pu se procurer aucune observation à Clermont antérieure à 1836.

Mais dès cette époque, grâce à ces deux obligeans

correspondans , je possède des observations faites à Négrioux, département de l'Ain ( $45^{\circ} 41' 28''$  latitude,  $3^{\circ} 14' 5''$  longitude est de Paris et 260 mètres de hauteur absolue), pendant les jours désignés d'octobre 1836, et à Clermont pendant les mêmes jours. Il en résulte que les jours suivans , où des rayons ont paru à Genève, l'état du ciel était dans ces divers lieux comme suit :

Le 15 octobre 1836, à Négrioux, des nuages au S. O (ce qui est hors de la direction des rayons). A Clermont, ciel clair et sans nuages , ainsi que près d'Ambert, entre Clermont et Saint-Etienne.

Du 16 au 18 inclusivement, clair et sans nuages à Négrioux, à Clermont et à Ambert.

Le 20, à Négrioux, nuages au sud (c'est encore hors de la direction des rayons); à Clermont et à Ambert, clair et sans nuages.

Le 23 a été clair à Négrioux ; mais de Clermont on voyait quelques nuages peu étendus et peu élevés à l'ouest du Puy-de-Dôme avant le coucher du soleil, qui, après ce moment, se sont réunis à l'ouest en une grande bande peu élevée au dessus de l'horizon. D'Ambert, on voyait aussi des nuages sur le mont Doré.

Il paraît donc résulter de là que les rayons vus à Genève en 1836 du 15 au 18 octobre inclusivement et ceux du 20, n'auraient pas été dus à des nuages, mais plutôt aux montagnes ; tandis que ceux du 23 seraient peut-être provenus des deux causes réunies ou seulement des nuages.

En février 1837, j'étais absent de Genève ; mais M. Wartmann avait bien voulu se charger de faire les observations. Malheureusement, le temps fut si défavo-

nable que , malgré l'assiduité de M. Wartmann , qu'il prolongea même fort au delà des jours demandés , il ne put apercevoir aucun rayon , ni même , à ce que j'ai vu par ses notes , aucun coucher assez pur pour qu'il y en eût. M. Seringe m'envoya les tableaux météorologiques de Lyon , et M. Lecoq , qui , outre ses propres observations à Clermont , en avait fait faire en trois autres endroits de l'Auvergne , 1° à Fournolo , près d'Ambert , à treize lieues au S. E. de Clermont , 2° à Cournon , à trois lieues au S. E. , et 3° à Montel de Gelat , à douze lieues au N. O. de la même ville et à l'ouest de la chaîne des monts Dômes , me transmet les observations les plus détaillées. Tout fut inutile cette fois , à mon plus grand regret , vu le mauvais état de la saison.

Mais en octobre de la même année , je pus profiter des mêmes avantages , à l'exception toutefois des tableaux de Lyon et des observations de Fournolo , qui ne me sont pas parvenues ; et quoique en général mauvais , le temps me permit de voir trois ou quatre fois des rayons aux jours désignés.

Voici le tableau comparatif de mes observations d'octobre 1837 et de celles de Clermont , Cournon et Montel de Gelat , que j'ai réduites au strict nécessaire. L'intermédiaire de Lyon fait sûrement une grande lacune ; mais l'étendue de l'horizon visible de Genève et de Clermont y suppléera peut-être :

A Genève après le coucher du soleil.	En Auvergne, au coucher du soleil, et une demi-heure avant et après.		
	A Cournon.	A Clermont.	A Montel de Gelat.
Jours d'octobre 1837.			
13. 3 rayons rouges très larges et vaguement limités excepté 1 qui était très mince et fort net.	Aux trois époques, quelques nuages au S. O. poussés par le vent.	Demi-heure avant, ciel pur avec quelques nuages tout autour de l'horizon, moins nombreux au nord et à l'est. Au coucher, ciel pur avec quelques nuages. Demi-heure après, ciel éclairé à l'est et au S., un peu chargé au nord et à l'ouest.	Ciel pur et sans nuages. A l'ouest, après le coucher, on ne voit qu'une nappe d'un beau rose clair.
15. Deux rayons bleus couchés sur le Youache dans le sud du demi-cercle coloré. Ils sont très faibles et inclinés de 20° à 30°, et ont disparu très vite.	Demi-heure avant, ciel serein; au coucher, de même, sauf quelques nuages à l'est. Demi-heure après, ciel serein à l'ouest. Quelques nuages au S. O.	Aux trois époques, ciel parfaitement pur.	Ciel tout le jour superbe.
16. On commence à voir des rayons 23' après le coucher. Le premier bleu au sud, très incliné et très large, le deuxième et troisième très minces; les huit suivants (de quatre à onze), très faibles, n'atteignent pas l'horizon et se dissipent vite; les quatre rayons au nord (de douze à quinze) sont plus forts et durent plus long-temps, mais 44' après le coucher, tous ont disparu, et il ne reste que les trois premiers du sud qui durent encore 10' après les autres.	Demi-heure avant, ciel couvert de gros nuages.	Demi-heure avant, quelques nuages à l'horizon, mais point au nord; le sud un plus chargé. Quelques uns s'élèvent vers le zénith.	Ciel très clair. Demi-heure avant, quelques bandes près de l'horizon entre l'ouest et le sud.
	Au coucher, ciel serein à l'ouest.	Au coucher, les nuages sont restés, mais le zénith est pur.	Au coucher, très petits nuages en rubans dorés au sud, ainsi qu'à l'est; assez de brumes grises et noires, et une petite bande rose au nord.
	Au S. O., quelques nuages.		
	Demi-heure après, gros nuages à l'est.	Demi-heure après, des nuages à l'horizon, mais point au nord; peu à l'ouest. Au sud, ils sont petits et légers.	Demi-heure après, une petite bande de nuages partait du sud et s'élargissait vers l'ouest. A l'ouest, une bande grise et bleue avec la teinte du couchant au dessous.
19. Environ 27' après le coucher, paraissent 4 rayons bleus inclinés d'en-	Demi-heure avant, ciel presque tout couvert de gros nuages.	Demi-heure avant, nuages floconneux à l'horizon, point au nord, très peu à	Demi-heure avant, large bande de nuages à l'ouest, ainsi que du nord à l'est.

A Genève, après le coucher du soleil.	En Auvergne, au coucher du soleil, et une demi-heure avant et après.		
	A Courçon.	A Clermont.	A Montel de Gelat.
<p>viron 30° dans le nord du demi-cercle. 6 minutes plus tard, 2 autres rayons bleus inclinés d'environ 50°, l'un au nord, l'autre au sud, se voient au midi des autres. Tous persistent jusqu'à la fin de l'apparition.</p> <p>22. 33' après le coucher, ont paru 2 rayons bleus dans le nord du demi-cercle; le plus méridional est très net et large. 8 ou 9' plus tard, il était devenu vertical et s'était rapproché du sud. Fin des rayons 6' après.</p> <p>(1)</p>	<p>Au coucher, ceux de l'ouest se sont colorés.</p> <p>Après le coucher, ils se sont séparés et ont pris une forme allongée.</p> <p>Demi-heure avant, ciel serein.</p> <p>Au coucher, de même. Quelques moments après, une portion de nuage a paru à côté du Puy-de-Dôme et a disparu aussitôt. Quelques nuages au S. E.</p> <p>Demi-heure après, ciel serein.</p>	<p>L'ouest, beaucoup au sud, épais à l'horizon et s'étendant par flocons jusqu'au zénith.</p> <p>Au coucher, nuages moins abondants et moins élevés. Le nord, l'ouest et le zénith sont purs.</p> <p>Demi-heure avant, ciel pur et serein.</p> <p>Au coucher, ciel pur encore, mais des flocons gris provenant de vapeurs terrestres autour du Puy-de-Dôme.</p> <p>Demi-heure après, ciel pur.</p>	<p>Au sud, un assez long et large nuage à l'horizon; de même au coucher, sauf que les bandes se sont amincies.</p> <p>Demi-heure après, elles avaient encore diminué; celle de l'ouest était réduite à un simple cordon.</p> <p>Aux trois époques, ciel superbe.</p>

(1) Outre les apparitions qui ont eu lieu le même jour du mois d'octobre et de novembre dans diverses années, il y a eu à d'autres époques des doubles et même une triple apparition de rayons; comme on le verra par le tableau des pages 232 et 233, ce sont les 18 juin; 9 et 25 juillet; 2, 8, 9, 19 et 24 août; et 8 septembre. Il y en a eu aussi dans des jours correspondans, savoir :

10 octobre 1838 et 3 mars 1834.

11 octobre 1837 et 1838 et 2 mars 1834.

Plusieurs de ces répétitions n'indiquent rien quant à la question de l'effet des montagnes, car l'observation le même jour d'un coucher sans rayons les a annulées sous ce rapport, telles sont celles du 8 septembre ainsi que du 11 octobre et du 3 mars. D'autres ont été annulées comme suivies d'orages, par exemple celles des 2 et 19 août. Comme juin, juillet et août sont les mois où les orages sont les plus fréquens, il est bien à croire que c'est à des nuages que sont dus les rayons vus dans ces mois-là, quoique les basses montagnes de la Côte-d'Or et du département de Saône-et-Loire se trouvent alors dans la direction du soleil couchant vu des environs de Genève.



À l'exception des rayons du 15 et du 22 octobre 1837, qui paraîtraient, à cause de la sérénité générale du ciel en Auvergne, pouvoir être rapportées à des montagnes, il reste fort incertain si ces dernières ont joué quelque rôle dans les apparitions des autres jours.

Considérant, d'après les diverses épreuves que j'avais tentées, que, pour amener une démonstration tout-à-fait irrécusable de l'effet des montagnes, il aurait fallu répéter et poursuivre de semblables observations plusieurs années de suite, mais comme aussi l'incertitude du temps aux époques de février et d'octobre ne me laissait pas d'espérance de pouvoir mieux réussir à l'avenir, j'ai cru devoir épargner à ceux qui m'avaient fourni une aussi utile coopération le dédommagement de prendre beaucoup de peine, souvent inutile, et j'ai cessé de les prier d'observer. J'espère qu'ils voudront bien recevoir ici tous mes remerciemens pour le zèle et l'exactitude qu'ils ont mis dans ces recherches.

Pour lever tous les doutes à l'égard de l'effet des montagnes sur le phénomène, il faudrait pouvoir l'observer dans ces régions où le ciel est toujours pur et sans nuages. Cependant, j'ose croire que si les observations qui précèdent ne sont pas toutes concluantes, il en est plusieurs qui confirment la théorie. Et la théorie de l'ombre projetée par les montagnes ne saurait être contestée à priori.

On devrait donc s'attendre que nos colosses des Alpes, le mont Blanc, le mont Rose et le mont Cervin, et même plusieurs des pointes moins élevées, pouvaient projeter au loin des rayons et témoigner ainsi de leur présence à une distance de plusieurs degrés en longitude. On devrait suivant la saison apercevoir ces rayons le matin à l'est de

plusieurs lieux du centre et de l'ouest de la France, ou le soir du Frioul, de l'Illyrie, de la Dalmatie et peut-être de plus loin encore.

C'était bien dans l'alignement de quelqu'une de ces montagnes et du soleil que je me trouvais au commencement de mai 1833, et ces quarante lieues et plus qui formaient la largeur du premier plan dans ce superbe tableau dont les rayons occupaient un plan bien plus reculé encore, ces quarante lieues témoignaient que la distance du mont Blanc ou du mont Rose, en supposant ces cimes leur point de départ, n'avait rien qui dût effrayer l'imagination.

Il me semble à présent que c'est dans les observatoires qu'il faudrait transporter l'étude de pareils phénomènes. C'est là que se trouvent les instrumens nécessaires pour déterminer la position des rayons relativement au soleil et aux objets terrestres, et qu'on pourra comparer leurs dimensions avec celles des montagnes qu'on supposerait les avoir produits. Privé par la nature toute différente de mes études habituelles, de ces ressources indispensables, je dois me borner à donner ici les premières indications aux hommes plus compétens que moi dans de pareilles matières.

Mais c'est surtout, ce me semble, aux navigateurs qu'il doit importer d'étudier un phénomène qui leur annoncerait en pleine mer, et dans un ciel parfaitement serein, la présence à plusieurs degrés sous leur horizon soit de masses de nuages d'où partiraient plus tard des vents ou des orages, soit d'îles élevées et de hautes terres dont la direction, relativement à leur vaisseau, leur serait immédiatement signalée par la position connue du

soleil sous le même horizon. C'est donc d'eux qu'on peut attendre des recherches ultérieures sur ce phénomène. Je n'en ai esquissé ici que les traits les plus saillans; mais ils verront bientôt qu'en étudiant avec soin les apparences crépusculaires, et surtout les variations nombreuses que présente le demi-cercle coloré qui paraît à l'ouest après le coucher du soleil, on peut y lire en quelque sorte bien des renseignemens sur l'état de l'atmosphère dans des régions qui sembleraient placées tout-à-fait hors de la portée de nos observations.

Il ne me reste en terminant qu'à résumer en deux mots les observations précédentes et les conséquences qui en résultent.

En tous lieux, lorsque le ciel est serein et lorsque les conditions requises existent, on peut voir paraître à l'ouest, entre une demi-heure ou trois quarts d'heure après le coucher du soleil, ou à l'est aux mêmes intervalles avant son lever, des rayons divergens colorés. Ceux-ci paraissent dus à l'ombre d'objets atmosphériques ou terrestres, alors abaissés de plusieurs degrés sous l'horizon, laquelle ombre est projetée sur les hautes régions de l'air.

*Tableau synoptique des différences en minutes de temps entre le coucher du soleil pour la plaine et les divers phénomènes du crépuscule de juin à octobre 1833.*

PHÉNOMÈNES et LIEUX.	Hauteur absolue en mètres.	Distance de Coligny en lieues de 25 au degré.	Distance du méridien de Coligny.	Nombre d'observa- tions.	Moyenne de ces observa- tions.	Maximum et époques.	Minimum et époques.
Couch. du soleil à la cime du Piton Salève	304	1,25	0,56 est	12	9,33'	12' (22 octobre)	4,5' (25 septembre)
Id. Id. aux Treize-Arbres	1150	1,75	0,06 est	8	12,50'	16' (4 août)	6' (25 septembre)
Id. Id. au Piton de Salève	1358	2,75	0,12 ouest	11	17,65'	21,5' (1, 2 et 4 août)	15' (23 sept. et 23 octob.)
Id. Id. au sommet des Voirons	1444	5,25	5,06 est	11	17,65'	Id. Id.	Id. Id.
Id. Id. Id. du Brezon	1832	5,66	4,06 est	11	19,65'	25,5' (10 juillet et 4 août)	13,75 (24 septembre)
Id. Id. Id. du Môle	1854	5,35	4,66 est	11	19,65'	Id. Id.	Id. Id.
Id. Id. Id. des Vergis	2334 à 2640	7,50	5,06 est	10	21,40'	27' (5 juillet)	15' (27 juillet)
Id. Id. Id. du Buet	3075	12,25	11,50 est	7	25,75'	28' Id.	18' (25 octobre)
Id. Id. Id. de l'Aiguille-Verte	4081	15	15,50 est	8	26,62'	51,5' (18 juin)	19' (23 septembre)
Id. Id. Id. du Dôme-du-Gouter	?	14 1/2	11 est	9	28'	52,5' Id.	20' Id.
Id. Id. Id. du Mont-Blanc	4810	15	11,5 est	10	28,85'	55,5' Id.	21' Id.
Recoloration du Mont-Blanc	»	»	»	9	35,5'	40,5' (10 juin)	25' Id.
Dernières vapeurs rouges à l'est	»	»	»	6	42,75'	46,5' (10 juillet et 4 août)	35' Id.
De juin 1833 à octobre 1837.							
Dernières vapeurs rouges à l'ouest,				8	53,9'	1 <sup>b</sup> 12' (19 juin 1834)	43' (27 septembre 1836)
Commencement des rayons divergens crépusculaires à l'ouest,				23	56'	53' (18 juin 1834)	26' (10 novembre 1833)
Fin des rayons crépusculaires à l'ouest,				21	55,5'	1 <sup>b</sup> 5' (18 et 19 juin et 5 juillet 1834)	44' (12 octobre 1837)
Fin d'une seconde coloration extraordinaire des vapeurs à l'ouest, le 16, 19 et 21 octobre 1833, - LILLIAD - Université Lille 1				3	1 <sup>b</sup> 23' 20"	1 <sup>b</sup> 36' (21 octobre 1837)	1 <sup>b</sup> 24' (16 octobre 1837)
N. B. Le 19 octobre 1837, cette seconde coloration a fini 1 heure 25' après le coucher du soleil pour la plaine.							

*Nouvelles Recherches sur les Combinaisons  
Ammoniacales ;*

PAR M. AMAND BINEAU.

*Combinaisons des chlorures de cyanogène avec  
l'ammoniaque.*

Les chlorures de cyanogène offrent un des plus curieux exemples de substances isomères. Non seulement l'analyse démontre en eux l'identité de composition élémentaire qui établit l'isomérisie, mais de plus la manière dont ils se forment et se comportent fait admettre une pareille identité dans le mode de combinaison de leurs élémens. Dans l'un et l'autre composé, on envisage en effet le carbone et l'azote comme réunis sous forme de cyanogène, et ce cyanogène comme jouant le rôle de corps simple à l'égard du chlore. La similitude des circonstances qui leur donnent naissance, leur production simultanée qui a fréquemment lieu, ajoutent encore à l'intérêt qui s'attache à leur isomérisie. Comme du reste, tout en sachant distinguer les influences les plus favorables à la formation de chacun d'eux, on n'est point encore parvenu à en apprécier les causes, aucun éclaircissement sur la dissemblance de leur constitution moléculaire ne peut jusqu'à présent ressortir de leur mode de préparation.

L'examen des résultats de leur décomposition par les

oxides alcalins commence déjà à jeter quelque jour sur cette question , et porte à supposer dans la molécule du chlorure solide un plus grand nombre de molécules élémentaires que celle du chlorure gazeux. Cette induction, que tend à appuyer la considération comparative de la volatilité des deux chlorures , se trouve confirmée , du moins dans le sens général où je viens de l'énoncer, par la détermination de leur densité à l'état aériforme. Ces rapprochemens néanmoins décèlent à un esprit attentif une contradiction manifeste ; car d'un côté la densité de la vapeur du chlorure de cyanogène naturellement solide étant triple de celle du chlorure gazeux , semble indiquer trois fois plus de matière dans la molécule du premier que dans la molécule du second ; et d'un autre côté, comme à poids égaux ces chlorures produisent quand on les décompose par les alcalis, l'un, deux équivalens d'acide cyanurique, l'autre, trois équivalens d'acide cyanique, on croirait, en se basant uniquement sur ces résultats, que la molécule du chlorure solide devrait seulement peser une fois et demie autant que celle du chlorure gazeux.

En présence de ces divers faits, il y avait lieu d'espérer quelques lumières utiles pour ce point intéressant du terrain de l'isométrie, si on arrivait à faire contracter aux chlorures de cyanogène des combinaisons analogues dont on pût comparer la composition. C'est principalement ce motif qui m'a déterminé à m'occuper des composés qu'ils forment avec l'ammoniaque.

*Chlorocyanate d'ammoniaque.* Déjà dans un précédent mémoire, j'ai désigné sous le nom de *chlorocyanate d'ammoniaque* la combinaison de l'ammoniaque

avec le gaz chlorure de cyanogène ; j'ai fait connaître les propriétés les plus saillantes de ce sel ainsi que les résultats de sa synthèse. Je n'en parlerai ici que pour rappeler sa composition qui se représente par la formule  $\text{Ch.C}^2 \text{Az}$ ,  $\text{Az}^2 \text{H}^6$ , et pour relater les résultats de quelques observations nouvelles.

La formule du chlorocyanate d'ammoniaque montre qu'il renferme les élémens convenables pour former, en agissant sur l'eau, du chlorhydrate et du cyanate neutres d'ammoniaque. Néanmoins cette transformation n'a pas lieu, même à chaud. Le chlorocyanate ammoniacal traité par l'eau froide ou bouillante ne présente ni les réactions du cyanate d'ammoniaque ni celles de l'urée, et l'évaporation de la liqueur donne une masse blanche cristalline qui, comme le sel primitif, fournit par l'action de la chaleur un produit jaune, fixe et indécomposable au rouge naissant.

Le chlorure de cyanogène n'est point séparé de sa combinaison avec l'ammoniaque par le gaz chlorhydrique sec. L'acide chlorhydrique hydraté versé sur le chlorocyanate n'y produit aucun dégagement de gaz. L'acide sulfurique le dissout rapidement en développant du gaz chlorhydrique exempt d'acide carbonique. L'acide azotique en opère peu à peu la dissolution avec production de gaz carbonique, de gaz chlorhydrique, d'un peu de chlore et de vapeur nitreuse. La potasse en sépare de l'ammoniaque. Au surplus il sera assez difficile de faire de ce sel une étude approfondie tant que l'on n'aura pas pour le gaz chlorure de cyanogène des moyens de préparation plus commodes que les procédés décrits jusqu'à ce jour.

Remarquons encore que la teinture de tournesol est très sensiblement rougie par le chlorocyanate ammoniacal.

Le résidu jaune que donne la calcination au rouge de ce composé possède, ainsi que je l'ai fait observer, des caractères qui n'appartiennent qu'au mellon parmi tous les corps connus. Afin de lever toute espèce de doute sur sa nature, et conformément au conseil que voulut bien me donner M. Thenard, j'ai préparé une quantité de ce produit suffisante pour en faire l'analyse. J'ai reconnu d'abord qu'après avoir été fortement chauffé, il ne renferme aucune trace de chlore ; par conséquent il ne saurait contenir autre chose que du carbone, de l'hydrogène et de l'azote. Or, brûlé par l'oxide de cuivre, il a donné seulement une quantité d'eau insignifiante, et de plus un produit gazeux dont l'acide carbonique formait sensiblement les trois cinquièmes, le reste étant de l'azote. C'est donc nécessairement un azoture de carbone ayant pour formule  $C^5 Az^2$  ( $C = 38,2$ ), c'est-à-dire la substance que M. Liebig a désignée sous le nom de mellon.

*Parachlorocyanate d'ammoniaque.* En attendant une dénomination meilleure, j'appellerai ainsi le composé formé par l'ammoniaque et le chlorure de cyanogène solide.

Pour le produire, il suffit d'abandonner au milieu du gaz ammoniaque sec le chlorure de cyanogène très divisé. En opérant sur de petites quantités, le chlorure s'est trouvé saturé du gaz alcalin après un contact de 24 heures. Il est indispensable d'éviter dans cette opération toute élévation de température, puisque M. Liebig a



remarqué que le chlorure était décomposé à chaud par l'ammoniaque.

Dans un premier essai synthétique, j'ai trouvé de 23 à 24 parties d'ammoniaque dans 100 parties de parachlorocyanate; mais le chlorure employé n'ayant été sublimé qu'une fois était encore notablement impur. Voici les résultats obtenus en employant un chlorure purifié par trois sublimations successives.

Pour saturer 0<sup>gr</sup>,133 de chlorure solide de cyanogène, 1 vol. d'ammoniaque égal à 195 centimètres cubes, sous la pression 0<sup>m</sup>,746, à la température de 18°, s'est réduit à 127 cent. cubes mesurés à 20° sous la pression 0<sup>m</sup>,740. Le poids de la combinaison a été trouvé de 0<sup>gr</sup>,181. Ces données conduisent aux nombres suivans :

## Composition trouvée.

	D'après les pesées.		D'après le volume de l'ammon. absorbée.	
Chlorure de cyanogène	0,133	73,5	0,133	73,1
Ammoniaque.....	0,048	26,5	0,049	26,9
	0,181	100,0	0,182	100,0

## Composition calculée.

1 vol. vapeur chlorure de cyanogène (Ch <sup>1</sup> 1/2 C <sup>3</sup> Az <sup>1</sup> 1/2)	579,3	73,0
4 vol. gaz ammoniaque . . . . . (Az <sup>2</sup> H <sup>6</sup> ) . . . . .	214,5	27,0
	793,8	100,0

Ainsi, tandis que la transformation des chlorures de cyanogène en acides cyanique et cyanurique semble indiquer le nombre 772 (Ch<sup>2</sup>.C<sup>4</sup> Az<sup>2</sup>) pour l'équivalent du chlorure gazeux, et 1058 (Ch<sup>5</sup>.C<sup>6</sup> Az<sup>5</sup>) pour celui du

chlorure solide, la considération des rapports suivant lesquels ces mêmes chlorures s'unissent à l'ammoniaque tend à faire réduire ces valeurs à moitié. Il me paraît difficile de ne point adhérer à l'une ou à l'autre de ces deux suppositions, et quelle que soit celle que l'on adopte, il faudra reconnaître qu'il n'y a pas de correspondance entre les équivalens des chlorures de cyanogène et leur densité à l'état gazeux. Une anomalie semblable a été signalée dernièrement dans la série des carbures d'hydrogène. Voilà donc des faits qu'il faut rapprocher et grouper ensemble; ils doivent se rattacher à la même cause, et, à cet égard, M. Dumas a émis quelques idées qui trouveraient également ici leur application. (Séance de l'Institut d'un de ces derniers mois.)

Quoi qu'il en soit, les propriétés du parachlorocyanate d'ammoniaque ressemblent sous plusieurs rapports à celles du chlorocyanate; il est solide, blanc, inodore, sans saveur bien prononcée. Il est presque insoluble dans l'eau, à laquelle néanmoins il communique la propriété de troubler l'azotate d'argent; il rougit la teinture de tournesol, mais seulement après un contact très prolongé. L'acide chlorhydrique liquide a fort peu d'influence sur lui; l'acide sulfurique le dissout au contraire immédiatement avec dégagement de gaz chlorhydrique pur; l'acide azotique froid n'exerce pas sur lui une action instantanée, mais il suffit de laisser pendant quelques heures le sel en présence de l'acide pour le trouver métamorphosé en une agglomération d'aiguilles cristallines d'acide cyanurique. Enfin la potasse dissout le parachlorocyanate ammoniacal en dégageant de l'ammoniaque.

Exposé à l'air, ce sel ne s'humecte pas et n'abandonne pas d'ammoniaque; une chaleur de 100 à 130° n'en sépare non plus aucun gaz; mais le chauffe-t-on à la lampe à esprit de vin, il se décompose sans entrer en fusion, donne du gaz chlorhydrique, du sel ammoniaque, une matière blanche fusible et décomposable elle-même, du gaz ammoniaque qui se dégage vers la fin de l'opération, et enfin un résidu jaune doué des caractères du mellon. A l'exception près du dégagement de gaz chlorhydrique et de sel ammoniaque, le parachlorocyanate d'ammoniaque se comporte au feu exactement comme le cyanamide de M. Liebig.

### *Brômocyanates d'ammoniaque.*

Le brômure de cyanogène et l'ammoniaque peuvent s'unir en deux proportions différentes, d'où résultent un composé liquide et un composé solide. Le premier est un sel avec excès de base; le second paraît être le brômocyanate neutre. Toutefois, afin d'éviter les dénominations qui trancheraient cette question, je n'emploierai pour les distinguer l'un de l'autre que les épithètes de *solide* et de *liquide*.

*Brômocyanate liquide.* Le brômure de cyanogène placé dans une atmosphère d'ammoniaque s'empare de ce gaz dans les premiers momens avec une grande rapidité; cependant l'absorption ne tarde pas à se ralentir de plus en plus, et ne s'achève qu'après un temps extrêmement long. Quand elle est aussi complète que possible, les cristaux de brômure ont disparu pour faire place à un liquide incolore.

Pour déterminer la composition de ce liquide, j'ai d'abord essayé de comparer le volume du brôme de cyanogène gazéifié par la chaleur, au volume de l'ammoniaque qu'il absorbait; mais ce procédé ne m'a fourni que des résultats discordans, ce qui provenait d'une altération que le mercure échauffé faisait subir au brôme; il a donc fallu renoncer à ce mode d'opérer et recourir à des pesées directes.

I. 0<sup>gr</sup>,173 de brôme de cyanogène, en se saturant d'ammoniaque, ont éprouvé une augmentation de poids égale à 0<sup>gr</sup>,160.

II. 0<sup>gr</sup>,533 de brôme de cyanogène ont fourni 1<sup>gr</sup>,045 de brômocyanate liquide.

On déduit de là pour la composition du brômocyanate d'ammoniaque liquide :

2 vol. vapeur brôme de cyanogène . Br. C <sup>2</sup> Az	654,2
12 vol. gaz ammoniaque . . . . .	3Az <sup>2</sup> H <sup>6</sup> . 643,4
	1297,6

Ou bien :

	Calculé.	Trouvé.	
		I.	II.
Brôme de cyanogène . . . . .	50,4	52,0	51,6
Ammoniaque . . . . .	49,6	48,0	49,0
	100,0	100,0	100,0

Le brômocyanate d'ammoniaque liquide est incolore et exhale une vive odeur ammoniacale; c'est qu'effectivement à peine a-t-il le contact de l'air qu'il se détruit rapidement en abandonnant une grande partie de sa base. Sous l'influence d'une très faible élévation de tem-

pérature, cette décomposition s'effectue avec effervescence; à la simple chaleur de la main, le dégagement d'ammoniaque donne lieu à une véritable ébullition; dans tous les cas, le liquide se transforme dans le composé suivant (1).

*Brômocyanate d'ammoniaque solide.* Ce sel se forme en premier lieu lors de l'absorption de l'ammoniaque par le brômure de cyanogène. Pour l'obtenir pur, le moyen le plus certain c'est de laisser le brômure de cyanogène se liquéfier en totalité ou en partie par sa combinaison avec l'ammoniaque, puis de chasser l'excès du gaz alcalin à l'aide d'une douce chaleur.

Préparé par la simple exposition à l'air du brômocyanate liquide, le brômocyanate ammoniacal solide se présente sous forme d'aiguilles incolores; il est blanc et pulvérulent quand le dégagement d'ammoniaque s'est fait avec effervescence. Il n'a point d'odeur; sa saveur, comme celle du chlorocyanate, est extrêmement piquante. Le gaz ammoniaque le convertit peu à peu en brômocyanate liquide. L'air ne produit en lui aucune altération apparente.

L'eau le dissout facilement; la dissolution précipite l'azotate d'argent en flocons caillebotés d'un blanc un peu jaune, solubles dans l'ammoniaque, insolubles dans l'acide azotique. Cet acide versé sur le brômocyanate

(1) La facilité avec laquelle l'ammoniaque se sépare du brômure de cyanogène saturé de cet alcali, explique la perte d'ammoniaque que l'on remarque dans les résultats de la synthèse du composé. L'erreur qui en a résulté a été, comme ce devait être, d'autant plus marquée qu'on opérerait sur une moindre quantité de matière.

d'ammoniaque ou dans sa dissolution y développe du brôme libre. L'acide sulfurique dégage du sel solide simultanément des vapeurs de brôme et du gaz brômhydrique. L'acide chlorhydrique liquide le dissout sans dégagement de gaz.

Le brômocyanate d'ammoniaque ne se change point en brômhydrate et en cyanate quand il se dissout dans l'eau; la liqueur évaporée donne des cristaux dont la décomposition à la chaleur rouge laisse un produit jaune offrant le même aspect que le résidu de la calcination du sel sec.

Au dessous du rouge naissant, le brômocyanate ammoniacal se fond, bout et dégage de l'ammoniaque; du brômhydrate ammoniacal se sublime ensuite; puis en portant la chaleur au rouge, il ne reste qu'une matière jaune de la même couleur que le résidu de la calcination du sulfocyanogène, se décomposant à la même température et donnant les mêmes produits; c'est par conséquent du mellon. Ainsi, comme l'on devait s'y attendre, il règne une analogie complète entre le chlorocyanate et le brômocyanate d'ammoniaque dans leur mode de décomposition par le feu; cette analogie se retrouve d'ailleurs dans leur composition.

Le brômocyanate ammoniacal solide est formé de :

2 vol. vapeur de brômure de cyanogène  $\text{Br. C}^2 \text{Az} = 654,2$

4 vol. gaz ammoniaque. . . . .  $\text{Az}^2 \text{H}^6 = 214,5$

---

868,7

Où bien :

	Calculé.	Trouvé.	
		I.	II.
Brômure de cyanogène. . . . .	75,3	75,0	75,2
Ammoniaque. . . . .	24,7	25,0	24,8
	100,0	100,0	100,0

En effet, dans une première expérience, 0,634 de brômure de cyanogène ont donné 0,845 de bromocyanate solide ; et dans une seconde, 0,533 de brômure de cyanogène ont produit 0,710 du même sel.

### *Sulphhydrate neutre d'ammoniaque.*

On sait qu'en réunissant le gaz sulfhydrique et le gaz ammoniaque sans l'intermède de l'eau, ils se combinent toujours à volumes égaux, de sorte que même avec un excès de gaz alcalin on ne peut obtenir qu'un bisel. Cependant l'acide sélénhydrique se comporte différemment, et forme avec l'ammoniaque sèche tantôt un sel neutre et tantôt un bisel, suivant qu'on fait prédominer ou le gaz alcalin ou le gaz acide. En voyant le bromocyanate ammoniacal se décomposer par une chaleur qui règne quelquefois dans l'atmosphère, et abandonner alors brusquement les deux tiers de sa base, je pensai que l'influence d'une basse température devrait permettre de réaliser la combinaison neutre d'ammoniaque et d'acide sulfhydrique. L'expérience a confirmé cette induction ; car le sel présumé a pris naissance au milieu d'un mélange de glace et de sel marin.

Il m'a été facile d'établir sa composition, en faisant passer dans un tube gradué un volume connu d'acide

sulfhydrique, et un volume plus que double et également déterminé de gaz ammoniacque, entourant ensuite le tube d'un mélange réfrigérant, et mesurant le gaz non condensé. Cette opération exige quelques précautions qui sont du reste trop faciles à concevoir pour qu'il soit utile d'y insister.

Voici les données obtenues :

Gaz sulfhydrique employé.....	6 <sup>cc</sup> ,7	} à 10°.
Gaz ammoniacque employé.....	14 <sup>cc</sup> ,8	
Gaz ammoniacque en excès, 1 <sup>cc</sup> ,1 à environ 18°, ce qui équivaut à.....	1 <sup>cc</sup> ,2, à 10°.	

D'où l'on déduit pour la composition du sel formé :

	Volume.
Acide sulfhydrique.....	6,7
Ammoniacque.....	13,6

C'est-à-dire que l'ammoniacque s'y trouvait combinée avec un volume de gaz acide sensiblement moitié moindre.

Par conséquent il existe deux sulfhydrates anhydres d'ammoniacque, aussi bien que deux sélénydrates : l'un, connu depuis long-temps, est formé de volumes égaux des deux gaz composans, et renferme deux équivalens d'acide pour un équivalent de base; c'est celui qui se forme toujours à la température ordinaire, quelles que soient les proportions d'ammoniacque et de gaz sulfhydrique mises en présence : sa formule est  $2SH^2, Az^2 H^6$ . L'autre contient équivalens égaux d'acide et d'alcali, et a pour formule  $SH^2, Az^2 H^6$ . L'emploi d'une quantité suffisante de gaz ammoniacque donne naissance



à ce dernier lorsque la température est très basse, comme par exemple à  $-18^{\circ}$ .

Le sulfhydrate d'ammoniaque neutre de composition est nécessairement très alcalin au papier. Son existence n'est permanente que par un froid intense : aussitôt qu'on le sort du mélange réfrigérant au milieu duquel il s'est formé, il abandonne la moitié de son ammoniaque, et devient sulfhydrate ordinaire. Son aspect est à peu près le même que celui du bisulfhydrate.

### *Cyanhydrate d'ammoniaque.*

Les tentatives que j'avais faites pour établir par l'analyse la composition du cyanhydrate d'ammoniaque ayant échoué à cause de son instabilité (*Ann. de Chim. et de Phys.*, t. LXVII, p. 231), je me suis décidé à essayer l'emploi de la synthèse, qui a parfaitement réussi.

I. A une quantité d'acide cyanhydrique, qui formait 5 vol. trois quarts de vapeur à  $30^{\circ}$  sous la pression  $0^m,580$ , ont été ajoutés 7 vol. d'ammoniaque mesurés à  $0^{\circ}$  sous la pression  $0^m,738$ , dont 3 vol. un quart ne furent point absorbés.

II. On a fait passer un excès d'ammoniaque sur une quantité d'acide cyanhydrique qui avait formé 42 vol. trois quarts de vapeur à  $64^{\circ}$  sous la pression  $0^m,678$ . Il est resté 2 vol. un quart de gaz non condensé. L'ammoniaque totale, obtenue après décomposition du cyanhydrate par la potasse solide à chaud, se trouva être de 34 vol. à  $2^{\circ}$  sous la pression  $0,741$ .

III. La vapeur cyanhydrique occupait 11 cent. cub. à  $45^{\circ}$  sous la pression  $0,617$ ; le gaz ammoniaque ajouté

occupait 10 c. c. à 3° sous la pression 0<sup>m</sup>,721. La portion de gaz non absorbée fut de 2,3 c. c. à 3° sous la pression 0,56g.

Enfin le tout ayant été porté à la température de 52°, la vapeur du cyanhydrate et l'excès d'ammoniaque ont formé ensemble un volume de 24,5 c. c. sous la pression 0<sup>m</sup>,656.

Ramenant par le calcul tous les volumes gazeux à 0° sous la pression 1<sup>m</sup>, on obtient :

	I.	II.	III.
Vapeur cyanhydrique.....	3,0	23,4	5,8
Ammoniaque employée.....	5,2	25,0	7,1
Ammoniaque en excès.....	2,4	1,7	1,3
Vap. cyanhydrate et excès d'ammoniaq.	»	»	12,4

Et enfin on a pour la composition du sel :

	I.	II.	III.
Vapeur acide.....	3,0	23,4	5,8
Ammoniaque combinée...	2,8	23,3	5,8
Vapeur du sel.....	»	»	11,1

Ce qui met hors de doute que le cyanhydrate d'ammoniaque est formé de volumes égaux d'ammoniaque et de vapeur acide réunis sans condensation dans le sel gazéifié.

### *Sulfarsénite d'ammoniaque.*

L'on a déjà observé que le sesquisulfure d'arsenic pulvérulent introduit dans du gaz ammoniaque, en absorbe une petite quantité sans changer d'aspect, et qu'il l'abandonne à l'air libre. Même à l'état de division

où il s'obtient en le dissolvant dans l'ammoniaque liquide, et le précipitant par un acide, il ne s'unit à l'ammoniaque qu'avec une lenteur extrême, pourvu qu'il ait été soigneusement desséché. Une légère calcination du sulfarsénite en chasse l'ammoniaque.

0,655 gr. d'orpiment ont absorbé 63 c. c. d'ammoniaque mesurée à la température de 13 à 14° sous la pression 0<sup>m</sup>,75, volume qui équivaut à 0,0455 gr. La durée du contact avait été de plus d'un mois. Le volume du gaz n'avait pas diminué pendant la dernière semaine.

On déduit de là pour la composition du sulfarsénite ammoniacal :

		Calculé.	Trouvé.
Sulfure d'arsenic. . .	$S^5 As^2 = 1544$	ou 93,5	93,5
Ammoniaque. . . . .	$Az^2 H^6 = 107$	6,5	6,5
	<hr/>		
	1651	100,0	100,0

### *Sulfophosphite d'ammoniaque.*

Ayant combiné le soufre et le phosphore dans les proportions convenables pour former un sulfure correspondant à l'orpiment, j'ai essayé sur le composé l'action de l'ammoniaque. Le gaz a été absorbé avec une lenteur excessive, surtout dans les derniers momens; l'état compact du sulfure a dû beaucoup contribuer à retarder sa saturation. Il n'a pas été abandonné au contact de l'ammoniaque pendant moins de six mois, au bout desquels l'absorption parut enfin terminée.

Le volume de l'ammoniaque entrée en combinaison, ramené par le calcul à 0° sous la pression 0<sup>m</sup>,76, se trouva être de 335 c. c. Le sulfure avait été produit en unissant

à une douce chaleur 0,72 gr. de soufre et 0,47 de phosphore. Le sel obtenu devait donc renfermer :

Ou bien :

Soufre..... 0,72	}	1,19	Soufre..... 49,9	}	82,5
Phosphore.. 0,47			Phosphore.. 32,6		
Ammoniaque		0,253	Ammoniaque		17,5
		1,443			100,0

Pour la composition d'un sulfophosphite, dont la formule serait  $S^5 P^2$ ,  $Az^2 H^6$ , la théorie assignerait les nombres suivans :

Ou bien :

Soufre..... 603,5	}	995,8	Soufre.... 49,86	}	82,27
Phosphore.. 392,3			Phosphore. 32,41		
Ammoniaque		214,5	Ammoniaq.		17,72
		1210,3			100,00

Le sulfophosphite d'ammoniaque est solide, jaunâtre, d'une saveur hépatique. Il s'humecte à l'air, et y exhale l'odeur de l'ammoniaque, et surtout celle de l'hydrogène sulfuré. Traité par l'eau, il donne du phosphite d'ammoniaque et du sulfophosphite de sulfhydrate ammoniacal.

La chaleur le ramollit sans le fondre, et en opère la décomposition. De l'hydrogène sulfuré se dégage accompagné de sulfhydrate d'ammoniaque, du phosphore sulfuré se sublime, et de l'azoture de phosphore en masse poreuse forme le résidu. Les produits de la décomposition du sulfophosphite d'ammoniaque par la chaleur ont, comme l'on voit, beaucoup d'analogie avec ceux que fournit la calcination du chlorophosphite.

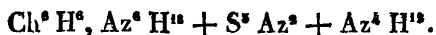
*Action de l'ammoniaque sur le chlorure de soufre.*

M. H. Rose a reconnu la possibilité d'unir l'ammoniaque au protochlorure de soufre, et il a étudié les propriétés du sel qui en résulte (*Ann. de Chim. et de Phys.*, t. LI, p. 5). Je m'occupais d'examiner les effets du même alcali sur le bichlorure, lorsque j'appris que MM. Martens et Soubeiran s'étaient aussi livrés, chacun de son côté, à la même étude; ce qui me fit cesser mes recherches sur ce sujet.

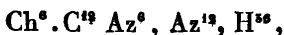
Les résultats remarquables publiés par M. Soubeiran font voir que le chlorure de soufre saturé d'ammoniaque subit sous l'influence de l'eau une réaction tout-à-fait semblable à celle que développe la chaleur dans le chlorocyanate ammoniacal. Abstraction faite de la portion de sulfure d'azote, dont il est, à ce qu'il paraît, impossible d'éviter la destruction, on a d'une part :



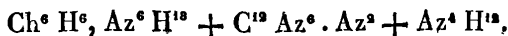
qui donnent



On a d'autre part :



qui donnent



La similitude de ces résultats est un nouvel argument en faveur de l'expression  $\text{C}^{12} \text{Az}^6 \cdot \text{Az}^2$ , considérée comme formule rationnelle du mellon.

Pour transformer en mellon le chlorocyanate d'ammoniaque, la chaleur réussit parfaitement, et l'action de l'eau n'offre aucun succès. Le sulfure d'azote, au contraire, s'obtient très facilement en faisant agir l'eau sur le chlorure de soufre ammoniacal, et l'emploi de la chaleur conviendrait beaucoup moins. Sous ce point de vue voilà donc une grande dissemblance; mais il est facile d'en assigner la cause. Le chlorure de soufre est instantanément décomposé par l'eau; or, le chlorure de cyanogène ne fait que s'y dissoudre. Que l'eau exerce une action beaucoup plus énergique sur la combinaison ammoniacale du premier que sur celle du second, rien d'après cela n'est moins surprenant. D'un autre côté, le mellon résiste à une température rouge, et le sulfure d'azote est facilement décomposé par la chaleur. C'est ce qui explique pourquoi, tandis que la calcination du chlorocyanate d'ammoniaque donne toute la quantité possible de mellon, celle du chlorosulfate ne fournit qu'une très petite quantité de sulfure d'azote, accompagnée de beaucoup d'azote et de beaucoup de soufre.

M. Soubeiran, bien qu'il ne dise pas l'avoir isolée, a constaté l'existence d'une combinaison de chlorure de soufre et de sulfure d'azote, à laquelle l'ammoniaque peut s'adjoindre. Plusieurs raisons me font croire qu'avant de se changer en mellon et en chlorhydrate ou bromhydrate d'ammoniaque, les combinaisons ammoniacales des chlorures et du brômure de cyanogène éprouvent au feu une transformation intermédiaire, et donnent lieu alors à des composés analogues au *chlorure de soufre sulfazotique ammoniacal* de M. Soubeiran.

La matière brune que M. Soubeiran a vue se précipiter

de la dissolution du chlorure de soufre sulfazoté, me paraît digne d'une étude attentive. Dans mes expériences elle s'est pareillement formée, associée à beaucoup de soufre, en versant de l'eau sur le bichlorure de soufre traité par un courant d'ammoniaque. Elle se dissout beaucoup plus abondamment que le soufre dans le sulfure de carbone, et par l'évaporation spontanée elle s'en sépare en cristaux brillans d'un rouge brun. Les résultats analytiques qu'elle a fournis démontrent que l'hydrogène et l'azote s'y trouvent en volumes égaux et semblent indiquer un composé de soufre, d'hydrogène et d'azote unis atome à atome (1). En admettant un azoture d'hydrogène  $Az H$ , cette matière (qu'on peut aussi considérer comme un sulfure d'azote ammoniacal) serait un simple monosulfure de cet azoture, et peut-être ouvrira-t-elle la voie à une série de composés d'un genre tout-à-fait nouveau. La promesse faite aux chimistes par M. Soubeiran de revenir sur le chlorure de soufre sulfazoté m'a empêché de reprendre mes observations sur ce produit remarquable de sa décomposition par l'eau, et me donne l'espoir que le savant qui a le premier fait connaître cette substance en mettra en évidence la véritable nature.

(1) M. Soubeiran dit y avoir trouvé  $Az^4 + Az^2 H^6 +$  environ  $S^7$ . Or comme le corps en question se précipite conjointement avec du soufre libre dont la séparation offre beaucoup de difficulté, il a dû nécessairement en renfermer un excès. En admettant  $1/7$  de soufre de moins, on aura pour représenter sa composition  $Az^6 H^1 S^6$  ou  $Az H S$ .

*Action de l'ammoniaque sur quelques autres composés.*

Parmi les hypothèses qui peuvent être faites sur la constitution intime de l'*iodure d'ammoniaque*, j'ai émis celle qui en ferait un sel à double acide ayant pour base l'ammoniaque unie à l'acide iodhydrique et à l'iodure d'azote. Pour me mettre mieux en état de discuter le degré de probabilité de cette manière de voir, j'ai essayé de combiner directement l'iodure d'azote avec l'ammoniaque. A cet effet, et pour éviter une détonation, j'ai placé de l'iodure d'azote humide avec quelques fragmens de potasse dans une éprouvette pleine d'ammoniaque. Le gaz fut d'abord faiblement absorbé ; mais l'eau ayant été successivement vaporisée, puis fixée par la potasse, il reprit à très peu près son volume primitif. Du reste, l'iodure avait perdu sa vertu explosive. Conséquemment l'influence de l'ammoniaque l'avait altéré.

En appliquant ses théories sur la constitution des corps organiques, M. Laurent classe parmi les acides le sesquichlorure de carbone. Il m'a semblé que, si les vues de M. Laurent sont exactes, ce chlorure se combinerait avec l'ammoniaque, et je m'attendais effectivement à ce résultat, en raison de la correspondance des formules du sesquichlorure de carbone et de l'acide oxalique. Mais il n'en a rien été. A froid, il n'y eut aucune action entre le chlorure et le gaz ammoniaque ; à chaud, il y eut une décomposition, sur laquelle je reviendrai quand je l'aurai plus attentivement étudiée.

Les expériences que j'ai commencées sur l'action qu'éprouve le sulfure de carbone de la part de l'ammoniaque,



m'ont fait voir qu'il y avait aussi entre eux une décomposition réciproque, du moins partielle.

L'iodoforme ne s'unit point à l'ammoniaque, et n'agit à froid sur ce gaz en aucune manière. Il en est de même du mellon.

### *Résumé.*

Avant d'avoir rassemblé un plus grand nombre d'observations, je m'abstiendrai de chercher des lois générales sur la composition des combinaisons de l'ammoniaque avec les corps non oxigénés qui font à son égard office d'acide. Je me bornerai donc ici à résumer les résultats consignés dans ce mémoire, en rappelant successivement les faits principaux, savoir, que :

1<sup>o</sup> Les deux chlorures de cyanogène, le solide comme le gazeux, se combinent avec de l'ammoniaque. Les équivalens qui se déduisent pour eux de ces combinaisons sont moitié moins forts que ceux qu'on leur assignerait en se basant sur les résultats de leur décomposition par les oxides alcalins; et ils ne peuvent correspondre aux densités des chlorures pris sous forme gazeuse.

2<sup>o</sup> Le bromure de cyanogène forme deux sels avec l'ammoniaque : l'un solide et assez stable, l'autre liquide et très facilement décomposable. Celui-ci renferme trois fois autant de base que le premier.

3<sup>o</sup> Le chlorocyanate d'ammoniaque, décomposé par une chaleur rouge, donne un produit jaune qui est bien certainement du mellon; il en est de même sans aucun doute des bromocyanates, et probablement aussi du parachlorocyanate. La décomposition de ces sels, comparée

à celle des chlorosulfates d'ammoniaque, donne lieu à des rapprochemens remarquables.

4° Il est démontré que le cyanhydrate d'ammoniaque résulte de volumes égaux d'acide et de base, réunis sans condensation dans la vapeur du sel, si toutefois celui-ci ne se décompose pas en se vaporisant.

5° Outre le sulfhydrate anhydre d'ammoniaque, qui se forme dans les circonstances ordinaires, il en existe un autre, neutre de composition, dont la formation et la permanence ne sont possibles qu'à de très basses températures.

6° Les sesquisulfures d'arsenic et de phosphore forment avec l'ammoniaque des combinaisons définies qui du reste étant saturées d'ammoniaque, ne se correspondent pas.

7° Enfin, quelques corps qu'on pourrait au premier abord croire susceptibles de combinaison avec l'ammoniaque, refusent cependant de s'y unir. Tel est entre autres le perchlorure de carbone.

*Note sur la Nature et l'Emploi de la matière Colorante du Bois de Campêche extrait à l'état solide et soluble ;*

PAR M. GOLFIER-BESSEYRE.

M. Chevreul a analysé le bois de Campêche; il y a trouvé deux matières colorantes : l'une, qu'il a nommée hématine; l'autre, qu'il a désignée comme une matière

particulière qui lui est intimement unie. Ces deux substances sont celles dominantes dans l'extrait aqueux ; mais elles s'y trouvent unies à de la substance azotée, de l'huile volatile, de l'acide acétique, du chlorure de potassium, de l'acétate de potasse, de l'acétate de chaux, du sulfate de chaux, de l'alumine, des oxides de fer et de manganèse.

M. Chevreul termine en disant : « La matière particulière est-elle unie à l'hématine à l'état de matière peu soluble ? ou est-elle naturellement soluble, et ne se précipite-t-elle qu'en s'altérant à l'air ? Ce sont des questions à résoudre. » (30<sup>e</sup> leçon de chimie appliquée à la teinture.)

Dans mes opérations pour l'extraction de la matière colorante du bois de campêche, j'ai observé que, pour peu qu'il y ait d'un oxide insoluble quelconque dans la chaudière évaporatoire ou dans les vases où l'on est susceptible de verser les dissolutions, même peu concentrées, il s'y forme presque aussitôt un précipité très ténu, qui bien souvent passerait à travers les filtres même en papier, mais qui se dépose assez vite au fond du vase. Je regarde ce précipité comme analogue aux laques carminées, mais seulement la matière colorante est ici en excès, et cette combinaison est bien moins stable ; car je me suis assuré que l'eau qui surnage ce précipité peut quelquefois ne retenir que quelques centièmes de matière colorante, et si on l'évapore sans prendre garde à cet accident, il arrive un certain degré de concentration où tout le précipité, quoique dans certains cas il soit réuni en grande masse très compacte, rentre en dissolu

tion dans l'eau et ne s'en sépare plus à froid. Un peu plus concentrée, cette dissolution, qu'il y ait eu ou non l'accident dont je viens de parler, abandonnée à elle-même, laisse déposer par le refroidissement la matière colorante, d'abord sous forme de petits grains; puis, à mesure que le dépôt devient plus considérable, sa surface se garnit d'aspérités dont le système général rappelle la cristallisation du carbonate de soude (cette apparence existe surtout dans la matière colorante du fustet), mais dont il est impossible de définir la forme, si toutefois elle est régulière, et la surface du liquide se recouvre d'assemblages circulaires ou en forme de disques, quelquefois même hémisphériques, de ces mêmes grains.

Plusieurs causes concourent à produire cette précipitation de la matière colorante : 1° sa solubilité, qui est très irrégulière; 2° l'influence des sels, des oxides et autres substances qui l'accompagnent dans l'extrait aqueux; 3° peut-être l'action combinée de l'air et de la chaleur, ou séparément de l'un ou de l'autre de ces deux agens.

Je dis que sa solubilité est très irrégulière, car en faisant évaporer avec le plus grand soin pour préserver le liquide de tout contact de corps susceptibles de se combiner avec la matière colorante, il arrive de certains degrés de concentration où, sans que la température ait varié, il se fait une séparation spontanée dans les vases évaporatoires. Cette séparation se fait sous forme de grumeaux qui grossissent, et forment une masse quelquefois considérable, et qui reste insoluble jusqu'à ce qu'un autre degré de concentration du liquide détermine sa solubilité de façon que le tout ne forme plus

qu'une masse homogène et entièrement soluble dans l'eau.

C'est exactement comme s'il s'était formé des hydrates solubles et d'autres insolubles, qu'à une époque plus avancée de l'opération les hydrates insolubles aient repris leur solubilité. Il est à remarquer que, pour le plus haut degré de concentration, la température ne s'élève pas au-delà de 102° centigrades. Il y a une autre manière de démontrer le même résultat : c'est de prendre de la matière solide, de la dissoudre dans le moins d'eau possible, mais de manière à ce que le tout soit dissout, et d'ajouter tout d'un coup la quantité d'eau qui doit diluer le bain de teinture; il se fera un précipité qui ne se redissoudra qu'en prolongeant l'application de la chaleur, encore sera-t-on peut-être dans la nécessité d'écumer quelques parties qui refuseront absolument de se dissoudre.

A un certain rapprochement du bain, par analogie avec l'action des mordans employés dans la teinture, on doit admettre que les substances étrangères qui y accompagnent la matière colorante doivent exercer sur elle une certaine influence pour déterminer une précipitation; car elles complètent avec elle les élémens des laques carminées.

Quant à l'action de la chaleur et de l'air, tous les teinturiers savent bien que, lorsqu'un bain a languï à l'air ou au feu, ils sont dans la nécessité de l'écumer pour en éliminer une certaine quantité de ce que les uns appellent alors de la *matière résineuse*, et les autres du *goudron*; et dans ce cas je dis encore qu'il y a eu une action que je n'oserais définir en ce moment, mais qui a fait

précipiter de la matière colorante, sans cependant changer sa nature, comme on le croit généralement ; car si on place cette matière insoluble dans certaines conditions de concentration, elle reprendra facilement toutes ses propriétés tinctoriales et de solubilité.

Si donc on cherche à obtenir directement, au moyen de la matière colorante du bois de campêche, préparée à l'état solide, un bain de teinture bien pur et sans avoir besoin de l'épurer, il faudra d'abord la faire dissoudre à chaud dans le moins d'eau possible, et n'y ajouter toute la quantité d'eau nécessaire pour diluer le bain, que par petites quantités à la fois, et préférablement de l'eau chaude.

Le résumé de ces observations me fait croire que la matière particulière que M. Chevreul dit être intimement unie à l'hématine, est de l'hématine très peu modifiée, puisqu'il est si facile de lui rendre toutes ses propriétés, même quand elle est sous cet état particulier que les teinturiers désignent par les noms de *matière résineuse* ou de *goudron* ; et je crois que dans mes produits l'hématine est toujours à l'état d'hydrate soluble.

Ce qui confirme encore cette opinion, c'est qu'on peut très facilement faire passer tout l'extrait aqueux à l'état de *matière résineuse*, sans qu'il soit plus impropre à la teinture ; seulement on ne peut plus que très difficilement en retirer de l'hématine cristallisée.

J'ai parlé plus spécialement de la matière colorante du bois de campêche, parce que c'est celle que jusqu'à ce jour j'ai le mieux étudiée. Cependant, je dois dire que j'ai remarqué qu'en général les bois rouges me donnent des résultats à très peu près semblables à ceux que j'ai

développés pour le campêche, tandis que les bois jaunes m'ont fourni des matières colorantes qui se solidifient aussi bien que les rouges, mais qui se dissolvent infiniment mieux, si bien que celle du *morus tinctoria*, par exemple, attire très fortement une certaine quantité d'eau, et s'arrête là sans en absorber davantage; d'ailleurs, elle ne présente aucune des altérations dont j'ai parlé pour le campêche.

Les avantages de cette extraction des matières colorantes des bois de teinture consistent : 1° dans la difficulté d'emmagasiner ces bois, à cause de leur grand volume, surtout quand ils sont *varlopes* ou *effilés*; car la matière qui en résulte est, moyennement, le dixième de leur poids et le 0,013 de leur volume : par exemple, 100 kilog. de bois de campêche *effilé* auront un volume d'au moins 600 litres, et fourniront 10 kilog. de matière colorante dont le volume sera d'environ 8 litres; 2° dans ce qu'elle fixe le teinturier sur la quantité normale de matière colorante qu'il doit faire absorber à ses tissus, puisque les matières colorantes sont toujours de même nature, et qu'une quantité de matière colorante, de *l'hæmatoxylum campechianum*, par exemple, est comparable à une pareille quantité de matière provenant de toute autre coupe du même bois; tandis que le rendement de tous les bois de différentes coupes n'est jamais le même; 3° dans l'économie; car les teinturiers n'épuisent jamais leur bois de toute la matière colorante qu'il contient; 4° qu'enfin les bois divisés sont bien plus facilement altérables à l'air et à la lumière que les matières colorantes extraites, qu'il est d'ailleurs infiniment plus facile de garantir de leur contact.

*Sur la manière de se comporter du Chlore envers  
les Sulfures métalliques, et sur une Combinaison  
du Chlore et du Soufre qui correspond à  
l'Acide sulfureux ;*

PAR M. H. ROSE.

(Traduit de l'allemand par M. PH. WALTER.)

*Chlore et sulfure d'étain.*

J'ai remarqué, il y a déjà quelque temps, qu'on peut se procurer des combinaisons cristallisées de chlorure d'étain et de chlorure de titane avec le chlorure de soufre en mêlant ces substances avec précaution et les exposant au froid un certain temps dans des flacons fermés. Ces cristaux, qui se conservent bien l'hiver, se liquéfient l'été (1).

J'ai attaché quelque importance à étudier avec soin la composition de ces combinaisons cristallines, à cause du rapport qui peut exister entre le chlore et le soufre dans le chlorure de soufre qui rentre dans leur composition. J'ai fait d'abord plusieurs expériences pour me procurer un chlorure plus riche en chlore, en faisant passer un courant de chlore dans du chlorure de soufre préalablement débarrassé par la distillation de son excès

---

(1) *Annales de Poggendorff*, t. XVII, p. 67.



de soufre ; mais quoiqu'une grande quantité de chlore fût absorbée , je n'ai jamais réussi à préparer une combinaison d'une composition identique (1). S'il existe donc un chlorure de soufre plus riche en chlore , il est au moins bien difficile de l'obtenir à l'état isolé ; mais il me paraissait très probable que je le trouverais uni à d'autres combinaisons de chlore.

J'ai donc soumis les combinaisons mentionnées plus haut à un examen attentif ; mais il est impossible de les analyser quand on les a obtenues par la méthode que je viens d'indiquer ; car alors elles retiennent du chlorure de soufre , dont on les débarrasse avec difficulté ; et comme elles se décomposent avec facilité au contact de l'air , elles ne peuvent être purifiées convenablement. J'ai observé cependant qu'en faisant passer du chlore sur le sulfure d'étain au *maximum* de soufre (l'or musif  $\text{Sn S}^3$ ) , sans le chauffer , on obtient avec facilité la combinaison de chlorure d'étain et de chlorure de soufre à l'état cristallin ; le sulfure métallique se liquéfie d'abord en prenant une couleur jaune brune ; mais en continuant le courant de chlore , on voit se former de beaux cristaux jaunes , et enfin tout se change en une masse cristalline. Je me suis servi pour obtenir cette combinaison parfaitement pure et exempte des impuretés que pouvait contenir le sulfide d'étain , d'un appareil composé d'une boule en verre dans laquelle j'ai placé le sulfide d'étain ; cette boule était soudée à un tube d'un diamètre assez considérable , effilé à ses deux bouts. Ce tube sert à condenser la combinaison cristalline ; un de ses

---

(1) Annales de Poggendorf , t. XVII , p. 107.

bouts effilé est en communication avec la boule contenant le sulfure métallique, qui elle-même est adaptée à un appareil duquel on dégage du chlore qu'on dessèche préalablement en le faisant passer sur du chlorure de calcium avant de le mettre en contact avec le sulfure métallique. L'autre bout du tube est aussi mis en communication avec un tube contenant du chlorure de calcium, pour que l'humidité de l'air ne puisse pénétrer jusqu'à la substance qu'on vient de préparer. En chauffant légèrement à l'aide d'une petite lampe à esprit de vin la boule contenant le sulfide d'étain sur lequel on fait passer un courant de chlore, la nouvelle combinaison vient se condenser dans le tube; à la fin de l'opération, on chasse tout le chlore par un courant d'air sec, et on ferme le tube à ses deux extrémités effilées.

La substance formée présente une cristallisation très nette; les cristaux sont assez gros, d'une couleur jaune; je n'ai pas pu déterminer leur forme; ils sont peu stables à l'air. Si on voulait déterminer leurs formes à travers des tubes de verre, on s'exposerait facilement à une erreur. Ces cristaux, exposés à l'air, produisent des vapeurs blanches bien plus intenses que le chlorure d'étain; ils attirent avec facilité l'humidité et se liquéfient; mis dans l'eau ils produisent une dissolution laiteuse due au soufre qui se dépose. Cette dissolution rougit le papier de tournesol; elle est d'abord inodore; mais après quelque temps, elle exhale l'odeur d'acide sulfureux. Si on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré à travers cette dissolution, on obtient un précipité jaune de sulfide d'étain; la liqueur surnageante, débarrassée du précipité jaune, forme avec le chlorure de baryum un pré-

cipité blanc de sulfate de baryte. Quand on fait bouillir cette dissolution, elle se trouble; il se dépose de l'oxide d'étain qui est soluble dans l'acide chlorhydrique.

En ajoutant à cette dissolution trouble une dissolution d'azotate d'argent, on produit un précipité cailleboté de chlorure d'argent. Ce précipité est d'abord parfaitement blanc; mais peu à peu il brunit. Ce phénomène se produit surtout avec facilité en faisant bouillir le tout; le précipité devient alors noir; mais à cause de la présence d'une grande quantité de chlorure d'argent, cette coloration n'est jamais complète. Ce phénomène est évidemment dû à la présence dans la dissolution de l'acide hyposulfureux qui produit cette décomposition.

Ces expériences démontrent que dans la combinaison cristallisée l'étain se trouve à l'état de chlorure d'étain; la dissolution produisant par l'hydrogène sulfuré du sulfide d'étain jaune; elles nous font voir que le chlorure de soufre uni au chlorure d'étain dans cette substance se change, mis en contact avec l'eau, en acides chlorhydrique, sulfurique et hyposulfureux. Pour prouver que dans la substance cristallisée le soufre et l'étain se trouvent dans le même rapport que dans le sulfide d'étain, et qu'aucune combinaison de chlore et de soufre ne s'est volatilisée pendant l'opération, j'ai fait l'expérience suivante. J'ai placé, dans un appareil semblable à celui que j'ai employé pour le sulfide d'étain, du sulfure d'étain noir cristallin, réduit en poudre fine,  $S_n S$ , et j'ai fait passer du chlore à froid. Au commencement, des phénomènes pareils à ceux qui ont lieu dans le traitement du sulfide d'étain par le chlore, se présentèrent aussi dans cette expérience. Le sulfure métallique s'attaque avec

facilité, se liquéfié en prenant une couleur brune jaune, et se convertit peu à peu en la combinaison jaune cristallisée; mais tandis que dans le traitement du sulfide d'étain  $Sn S^2$  le liquide brun se change complètement en cristaux jaunes par un courant de chlore en excès, ce changement complet n'a pas lieu dans le traitement du sulfure d'étain par le chlore en excès; il reste toujours au-dessus des cristaux jaunes formés un liquide incolore qui se dissout parfaitement dans l'eau; dont la dissolution donne, avec une dissolution de nitrate d'argent, un précipité parfaitement blanc. En un mot, on obtient un liquide qui présente tous les caractères du chloride d'étain  $Sn Cl^4$ .

La combinaison jaune cristallisée, mise en contact avec l'acide azotique étendu, de telle sorte que l'acide ne puisse agir sur elle que peu à peu, s'y dissout complètement à froid; des vapeurs rutilantes d'acide azoteux se dégagent et aucune trace d'oxide d'étain ne se dépose; le soufre s'oxide complètement en acide sulfurique, et la dissolution ne contient pas de traces d'acide sulfureux ou hyposulfureux; le nitrate d'argent y produit un précipité parfaitement blanc provenant de l'acide chlorhydrique. Si l'acide nitrique est trop étendu, une petite trace de soufre reste non dissoute. L'acide nitrique fumant change la combinaison jaune cristallisée en une masse blanche épaisse, qui se dissout parfaitement dans l'eau sans produire de dépôt d'oxide d'étain.

Cette action de l'acide nitrique sur la substance cristallisée m'a permis d'en faire une analyse exacte. Le tube bouché renfermant la substance fut ouvert par un de ses bouts et pesé promptement; ensuite on l'a placé par son

extrémité ouverte dans un grand vase rempli d'acide nitrique étendu, et qu'on pouvait fermer. L'acide est monté peu à peu dans le tube et a dissous la substance. La dissolution accomplie, on a nettoyé et pesé le tube; ce poids a donné par soustraction le poids de la quantité de substance employée à l'analyse. On a fait passer par la dissolution étendue d'eau un courant de gaz sulfhydrique, et on a séparé le dépôt après l'avoir laissé quelque temps en contact avec le liquide duquel il s'est précipité; ce dépôt fut d'abord chauffé à une douce chaleur au contact de l'air dans un creuset de platine découvert, jusqu'à ce que tout dégagement d'acide sulfureux eût cessé; ensuite on a porté la chaleur jusqu'au rouge. Si on chauffe le sulfide d'étain tout d'un coup, d'une manière brusque et forte, la moitié du soufre seul se dégage; il reste du sulfure d'étain noir qui fond avec facilité, attaque le creuset de platine, et ne se change, en raison de son état de fusion, qu'avec difficulté en oxide d'étain; si on emploie, au contraire, une chaleur inférieure au point de fusion du sulfure d'étain, et si on procède avec précaution, tout se convertit en oxide; mais quand même tout ne serait pas changé en oxide, et qu'il resterait un peu de sulfure d'étain mélangé à l'oxide, l'erreur dans le calcul ne serait pas considérable, le poids atomique des deux combinaisons étant presque le même. Mais il faut alors que l'oxide d'étain soit privé de tout l'acide sulfurique qui se forme pendant le grillage. On s'en débarrasse en plaçant sur l'oxide de petits morceaux de carbonate d'ammoniaque et chauffant le tout fortement.

Le liquide séparé du sulfide d'étain fut d'abord traité

par une dissolution de sulfate de cuivre pour éloigner l'excès d'hydrogène sulfuré ; le sulfure de cuivre jeté sur un filtre et mis de côté ; et la dissolution claire, traitée par le nitrate d'argent, a donné du chlorure d'argent.

Le soufre a été déterminé par la quantité de sulfate de baryte obtenue en ajoutant du chlorure de baryum dans une dissolution nitrique d'une autre quantité de matière.

Trois expériences m'ont donné les résultats suivans :

Matière employée.	Oxide d'étain.	Chlorure d'argent.
I. 1 <sup>er</sup> ,666	0,407	4,672
I'. 2 <sup>er</sup> ,456	0,610	6,778
III. 1 <sup>er</sup> ,479	0,390	4,029

ou en centièmes :

	I.	II.	III.
Etain.....	19,21	19,52	20,73
Chlore.....	69,18	68,18	67,20
Soufre (comme perte)	11,61	12,30	12,07
	100,00	100,00	100,00

Une quatrième expérience, en employant 0,857 de matière, qui fut dissoute dans l'acide nitrique fumant, m'a donné 0<sup>er</sup>,707 de sulfate de baryte : ce qui correspond à 11,38 p. o/o de soufre.

La combinaison, étant susceptible de cristalliser, a toujours une composition déterminée. Si les résultats de l'analyse ne s'accordent pas parfaitement entre eux, il faut l'attribuer à l'analyse elle-même. En oxidant la combinaison par l'acide nitrique, on ne peut pas éviter la formation d'un peu de chlore libre, qui s'échappe à

l'état gazeux. La quantité de chlore obtenue est donc dans toutes les analyses plus petite qu'elle n'est en effet, et elle est d'autant plus faible que l'acide nitrique employé est plus concentré : ce qui a eu lieu dans la seconde et surtout dans la troisième analyse. La quantité d'étain obtenue dans la troisième analyse est aussi un peu trop forte, parce que j'ai négligé la calcination de l'oxide d'étain dans une atmosphère de carbonate d'ammoniaque. Cependant, les résultats de l'analyse s'accordent suffisamment avec la composition calculée d'une combinaison qui contiendrait 1 atome d'étain, 12 atomes de chlore et 2 atomes de soufre. Le calcul donne :

1 at. d'étain . . . . .	19,38
12 de chlore . . . . .	70,01
2 de soufre . . . . .	10,61

L'étain se trouve dans la combinaison à l'état de chlorure d'étain, parce que la combinaison, décomposée par l'eau et traitée par l'hydrogène sulfuré, fournit du sulfide d'étain jaune; le soufre, au contraire, est uni à une quantité de chlore telle, qu'il forme avec ce dernier une combinaison nouvelle qu'on n'a pas pu obtenir jusqu'à présent, et qui correspond à l'acide sulfureux. La composition de cette combinaison peut s'exprimer par la formule suivante :  $\text{Sn Cl}^4 + 2\text{S Cl}^4$ . La nouvelle combinaison de chlore et de soufre exposée en centièmes est :

Soufre . . . . .	18,52
Chlore . . . . .	81,48

et contient encore une fois autant de chlore que le chlorure d'étain.

J'ai tenté en vain de transformer le chlorure de soufre, dans sa combinaison avec le chlorure d'étain, en une autre combinaison plus riche en chlore, en la faisant passer à l'aide d'une douce chaleur dans un grand flacon rempli de chlore et qu'on pouvait fermer hermétiquement. J'ai gardé cette combinaison dans un flacon plus de deux ans, et je l'ai chauffée de temps en temps avec précaution. On pouvait sublimer les cristaux d'un endroit du flacon à un autre sans qu'ils subissent la moindre modification.

Il paraît que la combinaison de chlore et de soufre, plus riche en chlore, ne peut pas exister à l'état isolé, mais seulement combinée à quelques chlorures métalliques, principalement au chlorure d'étain. Si on mêle du chlorure de soufre,  $\text{Cl} + \text{S}_2$ , avec le chlorure d'étain, comme je l'avais fait précédemment, la combinaison cristallisée prend naissance, parce qu'une partie du chlorure de soufre prend d'une autre partie les trois quarts de son soufre; cette dernière partie est changée alors en chlorure de soufre,  $\text{S Cl}_2$ , qui s'unit au chlorure d'étain. On sait d'ailleurs que le chlorure de soufre possède la propriété de dissoudre du soufre en toutes proportions. La propriété la plus remarquable de cette nouvelle combinaison de chlore et de soufre est que, mise en contact avec l'eau, elle ne se décompose pas, comme on serait tenté de le supposer d'après sa composition, en acides sulfureux et chlorhydrique. J'ai déjà mentionné plus haut que, dans la dissolution aqueuse de cette combinaison, on a trouvé, outre le chlorure d'étain, les acides chlorhydrique, sulfurique et hyposulfureux. Ce dernier ne tarde pas à se décomposer à sa manière ordinaire. La dis-



solution devient trouble en raison du soufre qui se dépose, et bientôt l'odeur d'acide sulfureux vient à se manifester. Cette propriété du chlorure de soufre,  $S Cl^4$ , de se décomposer par l'eau en acide sulfurique et en acide hyposulfureux, est partagée par l'acide sulfureux dans sa combinaison anhydre avec l'ammoniaque (le sulfite d'ammoniaque anhydre). Cette combinaison, mise en contact avec l'eau, se décompose en acides sulfurique et sulfureux, comme le chlorure de soufre qui lui correspond (1). Si on met le chlorure double d'étain et de soufre en contact avec le gaz ammoniaque, une réaction forte se manifeste, accompagnée d'une grande chaleur. La masse jaune-brune obtenue ressemble au chlorure double de soufre et d'ammoniaque (2); traitée par l'eau, elle laisse pour résidu une masse blanche, floconneuse; la dissolution filtrée ne bleuit pas le papier rouge, quoiqu'on ait employé l'ammoniaque en excès; au contraire, après quelque temps, le papier bleu est rougi; elle ne contient pas de traces d'oxide d'étain dissous; ce dernier reste mêlé au soufre; quand on traite la masse par l'eau, il est séparé complètement par l'ammoniaque. La dissolution aqueuse donne même à froid des précipités avec les dissolutions de chlorure de baryum et de chlorure de strontium; une dissolution de nitrate d'argent y produit un précipité de chlorure d'argent accompagné de tous les phénomènes que produisent les hyposulfites alcalins. La dissolution aqueuse contient donc du sulfate, de l'hyposulfite et du chlorhydrate d'ammoniaque.

---

(1) Annales de Poggendorf, t. xxxiii, p. 235.

(2) Idem, t. xxiv, p. 306.

Cette manière de se comporter de la combinaison saturée d'ammoniaque, n'est pas en quelque sorte sans intérêt. Elle ne contient pas de mélange de chlorure double d'étain et d'ammoniaque, ni de chlorure double de soufre et d'ammoniaque, parce que le chlorure double d'étain et d'ammoniaque est soluble dans l'eau, et on ne peut pas précipiter de cette dissolution, par une plus grande quantité d'ammoniaque, l'oxide d'étain (1), qui, du reste, ne se sépare jamais complètement de ses dissolutions par l'ammoniaque.

Si on traite, au contraire, le chlorure double d'étain et de soufre par l'ammoniaque aqueuse, on observe des phénomènes qui diffèrent un peu des précédents. On sépare, en effet, un mélange de soufre et d'oxide d'étain; mais la dissolution contient encore beaucoup d'oxide d'étain, qui peut être mis en évidence à l'état de sulfure d'étain en saturant la dissolution par un acide et la traitant ensuite par l'hydrogène sulfuré. La dissolution contient en outre du sulfate, de l'hyposulfite et du chlorhydrate d'ammoniaque. Je me suis servi aussi de l'ammoniaque liquide pour analyser le chlorure d'étain et de soufre quantitativement. Mais, quoique les résultats des analyses approchent beaucoup de ceux cités précédemment, ces analyses ne peuvent pas être aussi exactes pour plusieurs raisons. L'oxide d'étain, séparé au moyen de l'ammoniaque, contient toujours une petite quantité de chlore; enfin, pour déterminer une quantité un peu forte de ce dernier dans une dissolution qui contient de l'hyposulfite d'ammoniaque, on est obligé de lutter avec

les plus grandes difficultés, et encore on ne réussit pas sans essayer une perte.

*Chlore et sulfure de titane.*

En mêlant ensemble du chlorure de titane et du chlorure de soufre, comme je l'avais fait pour le chlorure d'étain et le chlorure de soufre, j'ai obtenu des cristaux (1) d'une couleur jaune clair, mais que je n'ai pas pu examiner plus en détail à raison des causes énoncées plus haut. Cependant, j'avais observé antérieurement qu'en faisant passer du chlore sur le sulfure de titane, on obtient une combinaison solide, volatile, jaune, de chlorure de soufre et de chlorure de titane.

En traitant le sulfure de titane par un courant de chlore, on voit se former d'abord un liquide jaune, semblable à celui que donne le sulfure d'étain dans les mêmes circonstances; qui, en continuant le courant de chlore, se change complètement en un corps solide, jaune clair. Mais ce corps ne possède pas, comme la combinaison analogue de l'étain, une structure cristalline distincte, mais se présente sous l'aspect d'une masse cotonneuse, dans laquelle on observe l'absence de toute structure cristalline. Exposé à l'air, il répand de fortes vapeurs blanches, attire très promptement l'humidité de l'air, se liquéfie et se décompose très facilement. Mis en contact avec de l'eau, il se comporte d'une manière analogue à la combinaison d'étain; on trouve dans la dissolution aqueuse les acides titanique, chlorhydrique,

---

(1) Annales de Poggendorf, t. XVI, p. 67.

sulfurique et hyposulfureux. L'acide nitrique a aussi sur lui une action analogue à celle qu'il exerce sur la combinaison d'étain. Il se dissout complètement dans l'acide nitrique un peu étendu en dégagant des vapeurs rutilantes. La dissolution ne contient pas de l'acide hyposulfureux, mais des acides sulfurique, titanique et chlorhydrique. L'acide nitrique fumant la change en une masse blanche épaisse, semblable à celle que donne le chlorure double d'étain et de soufre, mais qui se dissout complètement dans l'eau sans laisser un dépôt d'acide titanique. J'ai préparé cette combinaison pure pour en faire l'analyse en prenant les précautions que j'ai indiquées plus haut dans la préparation de la combinaison analogue de l'étain. L'analyse de cette substance est bien plus facile, parce qu'on peut séparer l'acide titanique complètement par l'ammoniaque. Ce moyen ne peut pas être employé, comme nous l'avons vu plus haut, pour séparer l'oxide d'étain; on était obligé de précipiter ce dernier de sa dissolution dans l'acide sulfurique au moyen de l'hydrogène sulfuré; ce qui rendait la détermination exacte de l'acide sulfurique plus difficile; tandis que dans la combinaison dissoute dans l'acide nitrique, qui nous occupe dans ce moment, on a pu déterminer à la fois les trois corps.

L'analyse quantitative fut exécutée de la même manière que celle du chlorure double d'étain et de soufre. On a dissous la combinaison dans l'acide nitrique étendu; on a ajouté à la dissolution de l'ammoniaque qui a précipité l'acide titanique; la dissolution claire, rendue acide par l'acide nitrique, fut traitée par une dissolution de nitrate d'argent; après la séparation de ce dernier, on

a éloigné l'excès de nitrate d'argent par l'acide chlorhydrique ; enfin , on a ajouté une dissolution de chlorure de baryum qui a formé un précipité de sulfate de baryte. J'ai exécuté de cette manière quatre analyses sur des quantités de quatre combinaisons de titane préparées à des époques différentes. Cependant , ces analyses n'ont pas donné des résultats qui s'accordent si bien entre eux que les résultats fournis par le chlorure double d'étain et de soufre.

I. 1<sup>er</sup>,5095 de la combinaison ont donné 0<sup>er</sup>,390 d'acide titanique et 0<sup>er</sup>,993 de sulfate de baryte. J'ai traité dans cette analyse la combinaison par l'acide nitrique fumant ; ce qui ne m'a plus permis de déterminer la quantité de chlore.

II. 1<sup>er</sup>,452 ont donné 0<sup>er</sup>,427 d'acide titanique, 0<sup>er</sup>,656 de sulfate de baryte et 4<sup>er</sup>,491 de chlorure d'argent.

III. 0<sup>er</sup>,959 ont donné 0<sup>er</sup>,332 d'acide titanique , 0<sup>er</sup>,257 sulfate de baryte et 2<sup>er</sup>,938 de chlorure d'argent.

IV. 1<sup>er</sup>,775 ont donné 0<sup>er</sup>,576 d'acide titanique , 0<sup>er</sup>,525 de sulfate de baryte et 5<sup>er</sup>,563 de chlorure d'argent.

Ou en centièmes :

	I.	II.	III.	IV.
Titane . . . . .	15,58	17,73	20,87	19,56
Soufre . . . . .	9,08	6,23	3,70	4,08
Chlore . . . . .	75,34 (1)	76,31	75,58	77,31
	100,00	100,27	100,15	100,95

Ces résultats nous démontrent clairement que les dif-

(1) Comme perte.

férentes préparations de la combinaison possèdent une composition différente. Le peu d'accord qui existe entre eux ne peut pas être attribué à la marche de l'analyse, qui est très simple. Du reste, les analyses ne présentent pas une perte, mais justement un petit excès qui a toujours lieu dans l'analyse des substances pareilles, exécutée avec la précaution et l'exactitude nécessaires. J'ai employé pour la préparation de cette combinaison toujours le même procédé; seulement, la préparation de la combinaison qui a servi à la troisième analyse différait des autres, en ce qu'elle avait été sublimée à plusieurs reprises dans un courant de chlore, et qu'elle avait été très long-temps laissée en contact avec ce gaz.

La composition calculée d'une combinaison composée d'une manière analogue au chlorure double d'étain et de soufre, et qui correspond à la formule  $Ti Cl^4 + 2S Cl^4$ , est :

Titane .....	9,03
Soufre .....	11,97
Chlore .....	79,00
	<hr/>
	100,00

Si on admet que le titane se trouve dans cette combinaison à l'état de chlorure, les différentes quantités de ce métal qui ont été obtenues dans les quatre analyses citées plus haut se combinent avec les quantités suivantes de chlore :

	I.	II.	III.	IV.
Titane .....	15,58	17,73	20,87	19,56
Chlore .....	45,52	51,69	60,84	57,02

Le soufre est alors combiné dans les quatre combinaisons avec les quantités de chlore suivantes :

	I.	II.	III.	IV.
Soufre ? . . . . .	9,08	6,23	3,70	4,08
Chlore . . . . .	29,92	24,62	14,74	20,29

Ces combinaisons de chlore et de soufre présentent en centièmes les compositions suivantes :

	I.	II.	III.	IV.
Soufre . . . . .	23,28	20,19	20,07	16,74
Chlore . . . . .	76,72	79,81	79,93	83,26
	<hr/>	<hr/>	<hr/>	<hr/>
	100,00	100,00	100,00	100,00

Si on compare cette composition avec celle du chlorure de soufre  $S Cl^4$ , qui est composé en centièmes de

Soufre . . . . .	18,52
Chlore . . . . .	81,48
	<hr/>
	100,00

on trouve que dans les trois premières expériences le chlorure de soufre contient moins, dans la quatrième plus de chlore que le  $S Cl^4$ . Je n'ai pas réussi, en traitant la combinaison à plusieurs reprises par du chlore, à préparer un chlorure de soufre plus riche en chlore. Si on chauffe la combinaison plusieurs fois au milieu du chlore, on voit se dégager du chlorure de soufre; je ne peux pas préciser si c'est avec la même quantité de chlore qu'il contenait ou avec une quantité plus grande. Ceci nous est démontré au moins par le résultat de la troisième expérience, qui m'a fourni à l'analyse la quantité de soufre la plus faible.

Ces expériences tendent à prouver que le chlorure de titane paraît se combiner avec le chlorure de soufre  $S Cl^4$  ; mais qu'en chauffant légèrement, la combinaison se décompose peu à peu ; le chlorure de soufre se dégage, et il reste une combinaison plus riche en chlorure de titane. Il reste à rechercher quelle est la quantité de chlorure de soufre nécessaire pour former encore avec le chlorure de soufre une combinaison solide. L'action du chlorure d'antimoine sur le chlorure de soufre est analogue à celle que le chlorure de titane exerce sur celui de soufre ; j'y reviendrai plus bas. Le chlorure d'étain, aussi-bien que le chlorure de titane, peut se combiner avec les chlorures de soufre au *minimum* de chlore. J'ai mentionné déjà plus haut que le sulfure d'étain, aussi-bien que le sulfure de titane, exposé à l'action d'un courant de chlore, se change d'abord en liquide brun-jaune, et ne forme des combinaisons solides que quand on y fait passer un excès de chlore. Dans ces combinaisons liquides, les chlorures métalliques sont unis au chlorure de soufre au *minimum* de chlore. Il y avait un peu de ce dernier dans les trois combinaisons de chlorure de titane analysées. Le sulfure de titane que j'ai employé à ces recherches n'était pas complètement pur, mais cette impureté ne pouvait exercer aucune influence fâcheuse. J'ai démontré ailleurs que, préparé au moyen du sulfure de carbone et de l'acide titanique qu'on expose à la chaleur, il retient toujours un peu de ce dernier (1). Mais le sulfure de titane ainsi préparé contient, en outre, du sulfure de titane d'une couleur noire ; tandis que lui-

---

(1) Annales de Poggendorf, t. xv, p. 145.



même possède une couleur verte ; couleur qui , sous le pilon , devient d'un jaune de laiton et prend un éclat métallique. Les deux degrés de sulfuration paraissent correspondre aux deux degrés de sulfuration de l'étain , au sulfure et au sulfide d'étain. J'ai traité un sulfide de titane qui contenait évidemment du sulfure de titane par un courant de chlore , en chauffant le sulfide de titane , et j'en éloignais le chlorure double de titane et de soufre que je faisais passer dans de l'eau avec le chlore non absorbé ; ce dernier oxidait presque tout le soufre qui se déposait. J'ai précipité l'acide titanique au moyen de l'ammoniaque et l'acide sulfurique par le chlorure de baryum. J'ai obtenu ainsi 0<sup>rs</sup>,0065 de soufre non oxidé, 2,147 de sulfate de baryte et 0,428 d'acide titanique, ou 0,2580 de titane et 0,3027 de soufre ; ce qui fait en centièmes 46,01 de titane et 53,99 de soufre. Le sulfide de titane est composé en centièmes de 43,01 de titane et 56,99 de soufre. La quantité de soufre obtenue en moins vient du sulfure de titane qui se trouvait mélangé au sulfide de titane.

### *Chlore et sulfure d'antimoine.*

Le sulfure d'antimoine pur ( $\text{Sb}^2 \text{S}^3$ ), tant en morceaux que réduit en poudre fine , n'est pas attaqué par le chlore à froid ; mais chauffé légèrement, il est attaqué à l'instant et se change en un liquide brun qui , par un excès de chlore , donne une masse presque blanche non cristalline , d'un aspect presque pulvérulent. Cette masse , chauffée davantage , se fond ; une chaleur encore plus forte la décompose complètement en chlorure d'anti-

moine ( $\text{Sb}^3 \text{Cl}^6$ ); chlorure de soufre et chlore; circonstance dont j'ai fait déjà mention ailleurs (1) en décrivant avec détail l'action du chlore sur l'antimoine pendant qu'on chauffe ce dernier suffisamment pour en éloigner les produits volatils qui se forment.

Cette circonstance rend la préparation du chlorure double d'antimoine et de soufre très difficile; ou pour ainsi dire impossible; il contient toujours du chlorure d'antimoine. J'ai placé une quantité déterminée de sulfure d'antimoine dans un appareil taré, et après avoir fait passer très long-temps un courant de chlore, j'ai chauffé légèrement une partie du sulfure d'antimoine; quand l'action devenait trop forte, je refroidissais l'appareil à l'extérieur en l'arrosant d'un peu d'alcool ou d'éther. J'ai répété ces opérations plusieurs fois; quand l'action m'a paru terminée, j'ai repressé l'appareil et j'ai exposé le tout à un nouveau courant de chlore. Les pesées furent répétées jusqu'à ce qu'elles n'accusassent plus, quand on venait à chauffer légèrement l'appareil, une augmentation, mais plutôt une diminution de poids.  $0^{\text{sr}}, 525$  de sulfure d'antimoine, traités de la sorte plusieurs jours de suite, tant que les pesées accusaient une augmentation de poids, présentaient enfin un poids de  $1^{\text{sr}}, 463$ . Mais on n'a pas pu éviter qu'en chauffant légèrement, une petite quantité de vapeurs de chlorure de soufre ne fût volatilisée; tandis que le chlorure d'antimoine, moins volatil, restait en proportion plus forte par rapport au chlorure de soufre. La dernière pesée donnait un poids de  $1^{\text{sr}}, 435$ .

---

(1) *Annales de Poggendorf*, t. III, p. 446.

La masse ainsi obtenue fut traitée par l'acide nitrique très étendu ; elle s'y est dissoute complètement ; des vapeurs rutilantes se dégageaient sans qu'aucun dépôt d'oxide d'antimoine ou d'acide antimonique ait pris naissance. La dissolution, étendue d'eau, fut exposée à un courant de gaz sulfhydrique. Le sulfure d'antimoine obtenu fut réduit en antimoine métallique par un courant d'hydrogène. La dissolution, débarrassée du sulfure d'antimoine, fut traitée par une dissolution de nitrate de cuivre pour éloigner les traces d'hydrogène sulfuré dissoutes ; ensuite on y a ajouté une dissolution de nitrate d'argent qui a produit un précipité de chlorure d'argent dont le poids fut trouvé = à 3<sup>sr</sup>,882. L'excès du nitrate d'argent fut éliminé au moyen de l'acide chlorhydrique ; et la dissolution, traitée par le chlorure de baryum, a donné un précipité de sulfate de baryte qui pesait 0<sup>sr</sup>,794.

Cette analyse donne alors :

0,3683 d'antimoine,
0,1093 de soufre,
0,9572 de chlore.

---

1,4350

Mais 0,525 de sulfure d'antimoine contiennent 0,382 d'antimoine et 0,143 de soufre. 0,0137 d'antimoine et 0,0335 de soufre, combinés au chlore, se sont donc volatilisés pendant l'opération.

La composition de cette combinaison en centièmes est :

Antimoine . . . . .	25,67
Soufre . . . . .	7,63
Chlore . . . . .	66,70

Évidemment, l'antimoine y est combiné au *maximum* de la quantité de chlore à laquelle il est capable de s'unir et forme  $Sb^3 Cl^{10}$ , et le soufre s'y trouve aussi à l'état de chlorure de soufre. Mais cette combinaison  $Sb^3 Cl^{10} + 3S Cl^2$  contient en outre un peu de chlorure d'antimoine formé, conjointement avec le chlore et le chlorure de soufre, par l'action de la chaleur sur cette combinaison ; le chlorure de soufre, comme je l'ai déjà mentionné plus haut, se volatilissant en proportion plus forte que le chlorure d'antimoine, rend le mélange de ce dernier dans la combinaison encore plus sensible.

7,63 parties de soufre exigent 33,57 parties de chlore pour former le chlorure de soufre  $S Cl^2$ . Mais 7,63 parties de soufre ne demandent pour former la combinaison  $Sb^3 Cl^{10} + 3S Cl^2$  que 20,39 parties ; au lieu de 25,67 parties d'antimoine qui, unies à 27,97 de chlore, forment la combinaison de chlore et d'antimoine la plus riche en chlore. Les 5,28 parties d'antimoine qui restent ne demandent que 4,35 parties de chlore pour former le chlorure d'antimoine  $Sb^3 Cl^6$ . La quantité totale de chlore exigée est donc  $\equiv$  à 65,89 parties, au lieu de 66,70 qu'a données l'analyse ; ce qui prouve que le chlorure d'antimoine mélangé à la combinaison s'est changé en petite quantité, par l'action prolongée du chlore, en la combinaison de chlore et d'antimoine la plus riche en chlore.

Le chlorure double d'antimoine et de soufre, et les

combinaisons analogues d'étain et de titane, se comportent avec les réactifs d'une manière semblable. Traité par l'eau, il se décompose en acides antimonique, chlorhydrique, sulfurique et hyposulfureux.

Cette combinaison,  $Sb^3 Cl^{10} + 3S Cl^4$ , traitée par l'ammoniaque sèche, présente les mêmes phénomènes que la combinaison d'étain  $Sn Cl^4 + 2S Cl^4$ , dans des circonstances pareilles. La quantité d'ammoniaque absorbée est considérable; elle est égale presque aux  $2/3$  de la quantité de sulfure d'antimoine employée.

### *Chlore et sulfure d'arsenic.*

De tous les sulfures métalliques, les sulfures d'arsenic sont attaqués avec le plus de facilité par le chlore. Des morceaux tout entiers de l'orpiment le plus pur ( $As^3 S^5$ ) qui se rencontre dans la nature se liquéfient en un liquide brun au bout de très peu de temps, sans qu'on ait besoin d'employer la moindre chaleur; au contraire, celle-ci se développe d'elle-même par l'action du chlore. Le liquide brun, mis dans un flacon rempli de chlore, ne subit plus aucun changement. L'arsenic, tant à l'état métallique que combiné au soufre, est changé par le chlore en chlorure d'arsenic  $As^3 Cl^6$ , qui correspond à l'acide arsénieux; un excès de chlore ne le convertit pas en une combinaison plus chlorurée. Le liquide brun, traité par l'acide nitrique étendu, s'y dissout complètement en dégageant des vapeurs rutilantes; l'acide arsénieux, en effet, ne se dépose pas de la dissolution; mais si on traite cette dernière par le nitrate d'argent, qu'on éloigne le chlorure d'argent et qu'on sature par l'ammo-

niaque, on voit se former un précipité jaune d'arsénite d'argent. De même, si on traite cette dissolution par l'hydrogène sulfuré, on obtient à l'instant un précipité jaune.

Dans cette combinaison, le chlorure de soufre, de même que celui d'arsenic, n'est pas, par un excès de chlore, changé en une seconde combinaison dans laquelle le chlore serait en plus grande quantité.

0,762 de liquide brun, dissous dans l'acide nitrique et traités par le nitrate d'argent, ont donné 4,507 de chlorure d'argent. La dissolution claire, séparée de l'excès d'oxide d'argent par l'acide chlorhydrique, a fourni 1,786 de sulfate de baryte. L'arsenic est donné par la perte. L'analyse présente en centièmes le résultat suivant :

Chlore.....	63,10
Soufre .....	13,98
Arsenic (perte).....	22,92
	<hr/>
	100,00

Dans une autre analyse, on a dissous gr. 3,020 de la combinaison dans l'ammoniaque étendue. La dissolution laiteuse a déposé du soufre, qui fut séparé après quelque temps. La dissolution claire, traitée par le nitrate d'argent, a donné un précipité qui, de blanc qu'il était d'abord, est devenu brun; en le faisant digérer avec l'acide nitrique, on l'a débarrassé du sulfure d'argent. Son poids fut trouvé égal à 78<sup>r</sup>,701 : ce qui correspond à 62,91 de chlore.

13,98 parties de soufre se combinent avec 21,78 parties d'arsenic (et non avec 22,98) pour former du sulfure

d'arsenic  $\text{As}^3\text{S}^3$ ; 21,78 parties d'arsenic demandent 30,76 de chlore pour former du chlorure d'arsenic  $\text{As}^3\text{Cl}^6$ ; 13,98 parties de soufre forment avec 30,76 parties de chlore une combinaison qui contient encore une fois autant de chlore que le chlorure de soufre ordinaire ( $\text{S Cl}$ ); combinaison qui a été obtenue à l'état isolé par M. Dumas (1), mais dont la préparation ne m'a jamais réussi. On peut donc exprimer la composition du liquide brun, obtenu par l'action du chlore sur l'orpiment, par la formule  $\text{As}^3\text{Cl}^6 + 3\text{S Cl}^2$ . Le petit excès de chlore que nous présente l'analyse provient d'un peu de chlore dissous par le liquide brun, qui fut conservé dans un grand flacon rempli de chlore. La cause probable en raison de laquelle le soufre dans cette combinaison forme avec le chlore le corps  $\text{S Cl}^2$  et non  $\text{S Cl}^4$  sera énoncée plus bas.

Du reste, cette combinaison présente avec celles décrites plus haut cette analogie, que, traitée par l'eau, elle se décompose en acides chlorhydrique, arsénieux, sulfurique et hyposulfureux; et par la décomposition ultérieure de ce dernier, en acide sulfureux et soufre. Celui-ci se dépose avec le soufre que la combinaison contenait en plus, des autres combinaisons mentionnées plus haut.

Le réalgar  $\text{As}^3\text{S}^3$ , traité par le chlore, se liquéfie à froid avec la même facilité que l'orpiment, et forme d'abord un liquide jaune qui, par l'absorption d'une plus grande quantité de chlore, devient brun.

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, t. XLIX, p. 204.

*Chlore et sulfure de sélénium.*

Le sulfure de sélénium employé fut obtenu en traitant l'acide sélénieux par l'hydrogène sulfuré. La précipitation complète se fait avec autant de difficulté que la précipitation du sulfure d'arsenic d'une dissolution d'acide arsénique. Le sulfure de sélénium desséché a présenté une couleur rouge. Le même sulfure, traité par le chlore, présente les mêmes phénomènes qu'un mélange de soufre et de sélénium réduits en poudre : j'ai obtenu une masse blanche de chlorure de sélénium ( $\text{Se Cl}^4$ ), mélangé de chlorure de soufre qui y forme des parties jaunes-brunes. Par une douce chaleur, on peut éloigner complètement ce dernier, de sorte que le chlorure de sélénium reste parfaitement pur. Il se dissout complètement dans l'eau ; une analyse m'a présenté presque la totalité de chlore qu'il contient. 1<sup>st</sup>,417 ont donné 3,638 de chlorure d'argent, ou en centièmes 63,34 de chlore. Le chlorure de sélénium pur contient 64,16 p. o/o de chlore.

Si on dissout dans l'eau le chlorure de sélénium contenant du chlorure de soufre, on obtient une dissolution rouge, qui dépose du sélénium formé par la réduction partielle de l'acide sélénieux au moyen de l'acide sulfureux, produit lui-même par la décomposition de l'acide hyposulfureux.

---

Les expériences décrites dans ce Mémoire nous font voir que plusieurs chlorures métalliques volatils se



combinent avec un chlorure de soufre qui correspond à l'acide sulfureux, qui ne peut pas être obtenu à l'état isolé, mais forme des combinaisons doubles, qui, le plus souvent, exposées à la chaleur, se changent en chlorure de soufre, en chlore et en chlorure métallique ordinaire. De toutes ces combinaisons de chlore, le chlorure d'étain forme avec le chlorure de soufre la combinaison la plus remarquable; elle se présente sous l'aspect de cristaux distincts, volumineux; exposée à la chaleur, elle résiste et ne se décompose pas, comme les autres combinaisons analogues.

J'ai cru, en commençant cette série des expériences, qu'on pouvait regarder les combinaisons décrites comme de véritables chloro-sels (ressemblant aux oxo-sels et sulfo-sels). Il est clair que le chlorure de soufre  $S Cl^4$  devrait former plutôt avec les chlorures métalliques basiques des chloro-sels, que les chlorures de mercure, d'or, de platine, et des autres métaux pareils, qui forment avec les chlorures métalliques basiques des combinaisons que M. de Bonsdorff regarde comme des chloro-sels. Mais j'ai dû rejeter cette hypothèse dès que j'eus trouvé que le chlorure de soufre se combine seulement avec des chlorures métalliques, dont les oxides correspondans jouent le rôle des acides, des chlorures qui correspondent à l'oxide d'étain, à l'acide titanique, à l'acide antimonique. Le chlorure de soufre ne se combine pas avec des chlorures métalliques dont les oxides correspondans forment des bases très fortes, par exemple, les combinaisons de chlore avec le plomb, l'argent, le cuivre, le cobalt, le nickel, le manganèse, etc.; du moins, on ne peut préparer des combinaisons pareilles en exposant à

un courant de chlore les sulfures correspondans. Tandis que les sulfides d'étain et de titane, de même que les sulfures d'arsenic, sont attaqués complètement par le chlore, même à froid, et le sulfure d'antimoine en le chauffant légèrement; les sulfures, au contraire, de plomb, de cuivre et des autres métaux cités plus haut, ne sont pas attaqués du tout à froid, et d'une manière très lente et incomplète en les chauffant; de sorte que pour décomposer, par exemple, quelques grammes de sulfure de plomb il faut plusieurs jours, et l'emploi continuel de la chaleur. Mais alors même il ne se forme que du chlorure de plomb qui reste, et du chlorure de soufre qui distille; ce dernier possède une couleur jaune si le courant de chlore est faible, et brune, s'il est fort. De tous ces sulfures métalliques, les combinaisons seules de fer avec le soufre sont plus facilement décomposables par le chlore que les autres; mais encore on est obligé de les chauffer; il ne se forme aucune combinaison; le chlorure de soufre distille, le chlorure de fer se sublime. Le sulfure de manganèse, qui est décomposé par les acides les plus faibles, de même que tous les sulfures métalliques, ne l'est presque pas par le chlore. Ce n'est qu'en chauffant fortement, qu'une petite quantité de chlorure de soufre se sépare et distille. Le sulfure de chrome se comporte de la même manière (1). La raison de cette

---

(1) Le sulfure de manganèse fut préparé en faisant passer sur du sulfate de protoxide de manganèse chauffé fortement un courant d'hydrogène sulfuré, jusqu'à ce que toute formation d'eau eût cessé. Le sulfure de chrome fut préparé en traitant le chlorure de chrome ( $\text{Cr}^{\text{III}}\text{Cl}_3$ ) par l'hydrogène sulfuré.

manière de se comporter du manganèse et du chrome provient probablement de cette circonstance, que ni le manganèse, ni le chrome ne paraissent être en état de former à l'état isolé des combinaisons avec le chlore qui soient plus riches en chlore que le chlorure de manganèse ( $Mn Cl^4$ ) et le chlorure de chrome ( $Cr Cl^6$ ). J'ai prouvé ailleurs que le chlorure de chrome plus riche ( $Cr Cl^6$ ) ne peut exister que combiné à l'acide chromique, et que le manganèse présente probablement le même phénomène. Si on veut comparer les combinaisons de chlorure de soufre et des chlorures métalliques volatils avec des combinaisons oxigénées, on peut le faire mieux en les assimilant aux acides doubles que forment les oxides correspondans aux chlorures métalliques volatils avec les acides forts. On sait que l'oxide d'étain, les acides titanique et antimonique forment avec les acides plus forts des combinaisons en proportions déterminées, qui sont en partie insolubles dans l'eau. Je veux encore mentionner une circonstance qui mérite de fixer notre attention. Tandis que le sulfure d'antimoine pur, même réduit en poudre fine, n'est pas attaqué à froid par le chlore; tandis que les sulfures métalliques basiques, tels que le sulfure de plomb, le sulfure de cuivre, résistent longtemps, même chauffés, à la décomposition par le chlore; les combinaisons, au contraire, que l'on rencontre dans la nature du sulfure d'antimoine avec le sulfure de plomb, le sulfure de cuivre, qui peuvent être regardées comme des sulfo-sels, sont attaquées complètement par le chlore même à froid, et quelquefois même en prenant des morceaux tout entiers. On n'emploie guère la chaleur dans ces sortes d'opérations qu'à la fin pour

séparer les chlorures volatils des chlorures non volatils.

J'ai déjà mentionné ailleurs comme la meilleure méthode d'analyser les combinaisons de sulfure d'antimoine et de sulfure d'arsenic avec les sulfures métalliques basiques qui se rencontrent dans la nature, celle qui consiste dans l'emploi du chlore (1). Il va sans dire qu'elle ne peut pas être employée dans l'analyse des sulfures métalliques basiques, et même dans l'analyse des combinaisons d'antimoine et d'arsenic avec les sulfures métalliques (nikelglanz, glanzcobalt, arsenikkies), ceux-ci étant décomposés très lentement et avec beaucoup de difficultés par le chlore (2). Je suis même en état de mentionner déjà ici ce fait intéressant, que le chlorure de soufre  $S Cl^4$  n'est pas la combinaison de chlore et de soufre la plus riche en chlore. J'ai réussi à préparer un chlorure de soufre qui correspond à l'acide sulfurique  $S Cl^6$ , et qui mis en contact avec l'eau se change en acide chlorhydrique et sulfurique.

*Observations sur le chlorure de soufre ( $S + Cl$ ).*

Le chlorure de soufre se distingue par son manque d'analogie dans ses propriétés avec toutes les autres combinaisons volatiles de chlore. Ces dernières, mises en contact avec de l'eau, se changent comme on sait en acide chlorhydrique et en acide oxigéné formé du corps qui était uni au chlore et de l'oxigène de l'eau. Quelques

(1) Annales de Poggendorf, t. xv, p. 456.

(2) Idem, t. xv, p. 588. IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

unes de ces combinaisons de chlore déposent une partie du corps qui était uni au chlore, parce que des acides oxigénés correspondant à ces chlorures n'existent pas. Le cas se présente en mettant en contact avec de l'eau le chlorure de tellure et le chlorure de sélénium. Il se forme alors du tellure, du sélénium, de l'acide chlorhydrique, des acides tellureux et sélénieux. Le chlorure de soufre, aussi traité par l'eau, dépose du soufre; mais on sait généralement avec quelle difficulté et quelle lenteur ce dépôt se forme. Dans le temps où on admettait que le chlorure de soufre correspondait à l'acide hyposulfureux, l'opinion la plus accréditée attribuait ce dépôt de soufre à la décomposition de l'acide hyposulfureux formé aux dépens de l'eau, on supposait que le chlorure de soufre, mis en contact avec l'eau, se changeait en acide chlorhydrique et en acide hyposulfureux. Ce dernier, continuant à se décomposer, donnait du soufre et de l'acide sulfureux. Mais depuis long-temps Bueholz et Berthollet ont signalé la présence de l'acide sulfurique parmi les produits de décomposition du chlorure de soufre par l'eau. Cependant, ce fait qui est avéré n'a pas trouvé de place dans la plupart des traités de chimie modernes, excepté celui de M. Dumas (*Traité de Chimie*, t. 1<sup>er</sup>, p. 225). L'acide sulfurique, qui se forme dans la décomposition du chlorure de soufre par l'eau, ne doit pas son existence, comme je m'en suis convaincu très souvent, à l'oxidation de l'acide sulfureux à l'air. On peut découvrir sa présence en employant de l'eau privée d'air, et en évitant avec soin tout accès d'air. Un chlorure de soufre même qui contient en dissolution une grande quantité de soufre présente parmi les pro-

duits de sa décomposition par l'eau, de l'acide sulfurique ; de sorte que la présence de ce dernier ne peut pas être attribuée à la réaction de l'excès de chlore dans la décomposition par l'eau. Le chlorure de soufre donc, n'importe de quelle composition, se décompose par l'eau en acides chlorhydrique, sulfurique et hyposulfureux. Ce dernier se décompose ensuite lentement en acide sulfureux et en soufre, qui, en se déposant, entraîne avec lui la quantité de soufre que le chlorure de soufre tenait en dissolution. Mais cette propriété de se décomposer en acides chlorhydrique, sulfurique et hyposulfureux est partagée par le chlorure de soufre dans ses combinaisons avec les chlorures d'étain, de titane et d'antimoine. Il me paraît donc très probable que le chlorure de soufre, préparé par l'action du chlore en excès sur le soufre, contient ce chlorure de soufre qui se forme dans l'action du chlore sur les sulfures d'étain, de titane et d'antimoine. Mais ce n'est qu'en combinaison avec le chlorure de ces métaux, le plus riche en chlore, que le soufre est capable d'absorber la quantité nécessaire de chlore pour former le chlorure de soufre  $S Cl_4$ , qui correspond à l'acide sulfureux. Probablement, ce chlorure de soufre ne peut pas exister pur et à l'état isolé, mais ou combiné au chlorure mentionné, ou combiné au soufre qu'il dissout en toutes proportions. D'après cette hypothèse, le chlorure de soufre, qui se forme par l'action du chlore sur le soufre, est un chlorure de soufre qui tient du soufre en dissolution. Il paraît que le chlorure de soufre est capable de dissoudre, outre le soufre, beaucoup d'autres substances, sans perdre sa propriété caractéristique de se décomposer par l'eau en acides sul-

furique et hyposulfureux. Dans un autre Mémoire, que je veux faire paraître bientôt, je traiterai de la propriété du chlorure de soufre de dissoudre une grande quantité d'acide sulfurique anhydre. J'ai démontré ailleurs que la combinaison de chlore et de soufre, qui possède le même nombre d'atomes de ces deux principes  $S + Cl$ , jouit en quelque sorte d'une certaine stabilité. Elle peut sans décomposition être séparée par distillation d'un chlorure de soufre qui contient du soufre, et le produit distillé présente toujours la même composition (1). Il faut donc bien admettre que ce produit est une combinaison définie; mais alors sa formule rationnelle n'est pas  $S + Cl$ , mais d'après l'hypothèse énoncée plus haut  $S Cl^4 + 3S$ . Il n'y a rien d'extraordinaire que cette combinaison soit volatile à une température plus basse que le soufre et qu'on puisse l'en séparer complètement; les corps moins volatils, combinés à des corps plus volatils, se volatilisent généralement à une température plus basse que quand on les chauffe à l'état isolé. Souvent, dans ces sortes de volatilisations, on voit se former des combinaisons d'une composition définie, par exemple, dans la distillation de l'alcool et de l'acide chlorhydrique avec de l'eau. J'ai mentionné plus haut que je n'ai pas réussi à préparer une combinaison de chlore et de soufre dont la composition corresponde à la formule  $S + Cl$ . Cependant M. Dumas prétend l'avoir obtenue à l'état isolé. Les expériences citées plus haut nous prouvent qu'elle peut au moins exister combinée au chlorure d'arsenic  $As^3 Cl^6$ . Si on admet que cette combinaison est définie, sa formule

---

(1) Annales de Poggendorf, t. XXI, p. 432.

se présente par  $S Cl^4 + S$  ; tandis que la combinaison de ce chlorure de soufre avec le chlorure d'arsenic, qui a été représentée par la formule  $As^2 Cl^6 + 3S Cl^2$ , le sera par la formule  $2As^2 Cl^6 + 3S Cl^4 + 3S$ . Probablement, le sulfure d'arsenic ne forme pas avec le chlore des combinaisons analogues aux sulfures d'étain et d'antimoine, parce que le chlorure de soufre paraît seulement se combiner avec les chlorures métalliques les plus riches en chlore. Une combinaison de chlore avec l'arsenic  $As^2 Cl^{10}$ , correspondant à l'acide arsenique, n'existe pas. Si on venait à la découvrir, elle formerait avec le chlorure de soufre une combinaison analogue au chlorure d'antimoine  $Sb^2 Cl^{10}$ . On a déjà mentionné plus haut que l'acide sulfureux qui correspond au chlorure de soufre  $S Cl^4$ , uni à l'état anhydre avec l'ammoniaque sèche, forme un corps solide qui a l'aspect cristallin et une couleur jaune, et qui, traité par l'eau, se décompose en acide sulfurique et en acide hyposulfureux. La composition de cette combinaison, qui peut être exprimée par la formule  $As^2 H^6 + 2S O^2$ , correspond à la combinaison d'étain  $Sn Cl^4 + 2S Cl^4$ . L'ammoniaque et le chlorure d'étain sont unis dans ces combinaisons, le premier avec deux atomes d'acide sulfureux, le second avec deux atomes de chlorure de soufre, qui correspond à l'acide sulfureux.



*Mémoire sur les Combinaisons de l'Acide Sulfurique avec la Potasse et quelques Composés qui en dérivent ;*

Présenté à l'Académie des sciences le 13 novembre 1837,

PAR M. JACQUELAIN,

Préparateur de chimie à l'École centrale des Arts et Manufactures.  
( Commissaires, MM. DUMAS et PELOUZE.)

Par des procédés convenablement modifiés, l'acide sulfurique et la potasse peuvent constituer des composés essentiellement distincts des combinaisons déjà connues sous les noms de sulfate neutre de potasse et de bisulfate anhydre de même base,

Afin de mieux scinder les circonstances de leur formation, je diviserai ce mémoire en trois chapitres :

Dans le premier je parlerai de l'influence réciproque de l'eau et de l'acide sulfurique simultanément employés comme dissolvans à l'égard du sulfate neutre de potasse.

Dans le second je traiterai de l'uniformité d'action des acides nitrique, chlorhydrique, acétique et tartrique en présence d'une proportion de sulfate neutre et d'une proportion d'acide sulfurique protohydraté,

Dans le troisième je ferai connaître les changemens subis par le sulfate neutre de potasse, quand on vient à le dissoudre dans chacun de ces acides, ainsi que dans l'acide phosphorique.

J'entre donc brusquement en matière, me réservant, après l'énumération de chaque ordre de faits, d'en tirer les conséquences et d'établir leur rapprochement avec ceux dont l'analogie paraît la plus évidente.

## I.

1° Une proportion de sulfate de potasse et *une* ou *une demi*-proportion d'acide sulfurique protohydraté dissous à chaud dans de l'eau distillée, puis mis à cristalliser, ont laissé déposer du sulfate neutre de potasse; et les eaux-mères évaporées de nouveau ont donné jusqu'à la fin des cristaux de bisulfate anhydre de potasse.

2° Une proportion de sulfate neutre a été traitée de la même manière avec une et demie, deux proportions d'acide sulfurique à 66°. Il en est toujours résulté, après concentration et refroidissement ménagé des liqueurs, la formation d'un bisulfate anhydre de potasse.

La première réflexion à laquelle on serait disposé à s'arrêter après l'examen de ces faits consisterait à penser qu'il n'existe point de combinaisons intermédiaires du sulfate neutre et du bisulfate anhydre, et que, malgré la présence dans les liqueurs d'un excès d'acide sulfurique, le bisulfate anhydre est le seul composé qui doit prendre naissance en toute occasion. Cependant la seconde partie de cette conclusion n'est vraie que dans les limites d'expériences mentionnées plus haut.

En effet, 3° lorsqu'on prend une proportion de sulfate neutre et deux d'acide sulfurique pour les dissoudre, comme précédemment, dans l'eau distillée; lorsque par l'application d'une chaleur modérée la dissolution est assez concentrée pour qu'en se refroidissant elle se prenne en une masse presque solide, formée par l'entrecroisement de prismes très déliés, cinq jours après l'on peut observer que cette masse de cristaux de bisulfate an-

hydre a fait place à un liquide surnageant des cristaux rhomboédriques de bisulfate hydraté de potasse.

4° D'un autre côté, si au lieu d'agir avec deux proportions d'acide sulfurique, on opère sur deux et demie, trois, trois et demie, quatre proportions, la quantité de sulfate neutre restant la même, la métamorphose précédente se reproduit encore, à cette différence près qu'elle s'accomplit dans un laps de temps de plus en plus court, quelquefois en une heure, selon la quantité croissante d'acide sulfurique employée.

5° Enfin du bisulfate anhydre de potasse bien égoutté, puis traité à chaud par la quantité d'eau strictement nécessaire pour le dissoudre, donne après le refroidissement une masse cristalline composée en totalité de bisulfate anhydre de potasse, affectant toujours la forme de prismes aiguillés. Mais au bout d'un mois cette masse solide étant abandonnée à l'air libre, on voit apparaître à la surface de cette cristallisation une arborescence ressemblant à des houppes soyeuses. C'est du bisulfate hydraté de potasse dont les cristaux rhomboédriques très petits, placés à la file les uns des autres, prennent la forme de filamens sans consistance ni rigidité. Quant à la masse elle-même, il a fallu trois mois pour qu'elle participât complètement à ce mouvement moléculaire.

Ce qui frappe dans les expériences 1° et 2°, c'est de voir l'acide sulfurique, malgré sa grande avidité pour l'eau, former un bisel anhydre avec le sulfate neutre de potasse; tandis que, d'après les expériences 3° et 4°, à mesure que la concentration du liquide augmente, ainsi que la proportion d'acide sulfurique, on a toujours pour résultat définitif du bisulfate hydraté.

Il paraîtrait cependant assez vraisemblable de dire que dans ce dernier cas l'excès d'acide sulfurique nécessaire à la combinaison contrebalance l'effet de décomposition que l'eau tend à produire par sa masse et son affinité. A ne consulter que les indications des expériences 1° et 2°, il faudrait supposer que l'eau employée comme dissolvant agit avec assez d'énergie sur sa propre substance pour forcer l'acide sulfurique à abandonner les deux atomes d'eau au moment où il forme avec le sulfate neutre un bisel anhydre; hypothèse qui est peu probable.

Cette combinaison reprend, comme on a pu le voir, ses deux atomes d'eau par le concours de circonstances tout-à-fait fortuites en apparence.

Faut-il invoquer, pour explication de cette anomalie, la différence de solubilité entre le bisulfate anhydre et le bisulfate hydraté de potasse? ou bien ne doit-on voir ici qu'un phénomène du genre de celui qu'a fait connaître M. Graham, en parlant de l'hydratation lente du métaphosphate de soude en dissolution, phénomène dont on accélère la production par la présence de l'acide nitrique et le secours de la chaleur? ou bien enfin serait-il plus vraisemblable de penser que l'acide sulfurique dans certains cas a plus d'affinité pour le sulfate neutre que pour l'atome d'eau essentiel à sa conversion en sulfate d'eau?

Ici, je dois le dire, s'établit une dissidence entre les observations de M. Graham et les miennes; aussi, je le répète, le bisulfate anhydre et hydraté ont également pris naissance soit à la température ambiante, soit à celle de 30° à 40°, dans des dissolutions suffisamment concentrées; et jamais les dissolutions contenant un grand excès d'acide sulfurique n'ont laissé déposer de sulfate neutre de potasse.

Quoi qu'il en soit, ces résultats nous mettent en droit de conclure que le sulfate neutre de potasse en présence d'une certaine quantité d'eau exige au moins une proportion et demie d'acide sulfurique pour être complètement transformé par voie de dissolution en bisulfate anhydre.

Quant à la singulière tendance du bisulfate anhydre de potasse à changer de composition dans les circonstances mentionnées aux paragraphes 3, 4 et 5, je suis assez disposé à voir dans cette réaction un phénomène comparable à l'hydratation lente des acides tartriques et phosphorique. Ainsi, tandis que le bisulfate supporte 200° de température, tout comme l'acide tartrique, cet équilibre de composition est très instable quand on opère en présence de l'eau plus ou moins acide.

## II.

6° Espérant se rendre un compte plus exact du rôle que l'acide sulfurique venait de jouer dans les expériences qui précèdent, on a commencé par faire un mélange de 23 grammes de sulfate neutre de potasse et de 11,7 gr., ou une proportion d'acide sulfurique protohydraté; par la chaleur on a favorisé la dissolution dans de l'eau distillée contenant 20 grammes d'acide nitrique de 48°, et après plusieurs cristallisations on a obtenu en définitive très peu de bisulfate hydraté et beaucoup de bisulfate anhydre de potasse.

Je compris alors qu'il fallait donner une direction plus simple à mes recherches. Je pris donc une proportion de sulfate neutre, une proportion d'acide sulfurique à 66°,

et je soumis le tout à l'action dissolvante de chacun des acides nitrique, chlorhydrique, acétique et tartrique. Ces dissolutions, durant toute la série de leurs cristallisations, m'ont donné sans exception du bisulfate hydraté de potasse.

On admettra donc volontiers, sans trop s'écarter de la réalité, que les acides nitrique, chlorhydrique, acétique et tartrique fonctionnent ici comme dissolvans, tout-à-fait à la manière d'une dissolution très concentrée d'acide sulfurique et d'eau, comme on l'a signalé pour les expériences 3° et 4°. Mais il ressort, je pense, de ces observations un enseignement plus utile en cas d'analyse; car si les acides précités n'ont pas produit les composés insolubles dont on pouvait prévoir la formation, il ne faudra plus s'en prendre à la fixité des uns, à la volatilité des autres, non plus qu'au peu de solubilité des corps qui auraient pu prendre naissance; et puisque des agens différens par leur énergie, leur composition, manifestent la même innocuité, peut-être faudra-t-il tenir compte de la quantité d'acide sulfurique contre laquelle chacun de ces acides avait à lutter.

Cette dernière considération est très importante: elle résume toute la théorie des changemens que l'excès d'un acide quelconque fait éprouver à un sel d'un autre genre, soit neutre, soit acide, pourvu néanmoins que le précipité présumable ne soit pas d'une insolubilité semblable à celle du sulfate de baryte.

Par les motifs énoncés ci-dessus, le bisulfate de potasse ne sera pas précipité par l'acide tartrique, et réciproquement on évitera la précipitation d'un bitartrate en versant du tartrate neutre dans une proportion suffi-

sante d'acide sulfurique , toutes précautions d'autre par étant prises.

### III.

Dans cette dernière série d'opérations, les résultats vont nécessairement varier avec la nature de chaque dissolvant. Les acides nitrique, phosphorique, chlorhydrique, tartrique, acétique, ont à surmonter, il est vrai, l'affinité de l'acide sulfurique pour la potasse, la cohésion du sel lui-même, peut-être aussi la masse; mais une fois cet effet produit, les phénomènes s'expliquent encore à l'aide des considérations précédentes.

1° Ainsi du sulfate neutre dissous dans l'acide nitrique fournit d'abord du bisulfate hydraté de potasse, un peu de nitre, puis un composé de la formule  $Az^3 O^5 H^2 O, 2 (SO^3 KO)$ .

2° L'acide phosphorique sirupeux en excès, dissous dans de l'eau avec le sulfate neutre de potasse, s'y combine simplement et produit un composé qui a pour formule  $Ph^3 O^5 H^6 O^5, 2 (SO^3 KO)$ .

A l'occasion de ces deux sels se présente une remarque à faire :

L'acide phosphorique, un des corps les plus puissans, les plus stables en toutes circonstances, celui qui se montre doué de la plus grande affinité pour l'eau, nous le voyons non pas déplacer l'acide sulfurique, non pas déshydrater ce dernier et favoriser la formation du bisulfate anhydre de potasse, mais contracter directement une combinaison avec le sulfate de neutre.

L'acide nitrique, si volatil et si décomposable, entre aussi en combinaison avec le sulfate neutre; mais il en

opère la décomposition en très petite quantité, car on vient de voir qu'il s'était produit du nitre et du bisulfate hydraté. Cette réaction est très rationnelle quand on veut avoir égard à l'analogie de composition des deux acides, et les difficultés apparentes s'aplanissent lorsqu'on regarde l'insolubilité du corps comme une propriété relative au dissolvant dans lequel se fait la précipitation; lorsqu'on se rappelle qu'entre deux sels l'échange total ou partiel des bases ne saurait tromper nos prévisions, pourvu que la différence d'insolubilité entre les combinaisons possibles soit très grande.

3° Du sulfate neutre, dissous dans un excès d'acide chlorhydrique pur, d'acide tartrique, m'a fourni du chlorure de potassium, du bitartrate de potasse et du bisulfaté hydraté de potasse.

4° L'acide acétique cristallisable enfin se distingue des précédens parce qu'il abandonne tout le sulfate neutre par le seul refroidissement de la dissolution.

Bien que j'aie répété ces expériences à l'aide des mêmes acides, et avec une proportion de sulfate neutre et une demi d'acide sulfurique, je me contenterai d'annoncer que les réactions obtenues sont mixtes, et qu'elles participent à la fois de celles mentionnées aux deuxième et troisième chapitres.

Je m'empresse maintenant de rappeler d'une manière générale et succincte les propriétés caractéristiques de ces combinaisons, et de consigner les résultats d'analyses qui doivent servir de bases à leurs formules.



*Tableau des combinaisons de l'acide sulfurique avec la potasse, et de leurs dérivés.*

		Densité.	Point de fusion.	
Sulfate de potasse . . . . .	$S O_3, K O$ . . . . .	Prisme hexaèdre . . .	2,400	Rouge cerise.
Bisulfate de potasse . . . . .	$S O_3, S O_3 K O$ . . . . .	Prisme . . . . .	2,277	210° mercure.
Sulfate d'eau et de sulfate potassiq.	$S O_3 H O, S O_3 K O$ . . . . .	rhomboèdre . . . . .	2,163	197° »
Sous-nitrate d'eau et de sulfate				
potassique . . . . .	$Az^2 O^5 H^2 O, (2S O_3 K O)$	Prisme oblique . . . . .	2,581	150° »
Sous-phosphate d'eau et de sulfate				
potassique . . . . .	$Ph^3 O^5, H^6 O^3, 2(S O_3 K O)$	Prisme obliq. à 6 pans.	2,296	240° »
Sous-sulfate d'eau et de sulfate				
potassique . . . . .	$S O_3 H^4 O, 2(S O_3 K O)$	Forme inconnue . . . . .	Inconn.	Inconnue. Philipps.

Excepté le sulfate neutre, toutes ces combinaisons sont détruites par l'eau. Traitées par l'alcool, elles lui abandonnent aussi leur acide et déposent tout le sulfate neutre de potasse qu'elles renferment.

( 318 )

Malgré les essais nombreux et variés auxquels je me suis livré pour saisir les conditions nécessaires au succès de l'expérience en ce qui concerne la combinaison de sous-sulfate d'eau et de sulfate de potasse, je n'ai pas été plus heureux que M. Philipps, et je n'ai pu la produire qu'une seule fois.

Tous ces composés, à l'exception du premier qui est anhydre, supportent, comme il est facile de le prévoir, une température de 120° sans éprouver la moindre altération. Cet essai a toujours précédé l'analyse de chacun des sels.

*Bisulfate de potasse provenant des expériences 1 et 2,*  
§ I.

Matière employée. . . . . gr. 2,00	Pour cent.	Calcul.
Après calcinat., sulfate neutre 1,37	corresp. à 57	potasse . . . 37,05
Matière employée. . . . . 2,35		
Sulfate de barite obtenu . . . . 4,265	corresp. à 62,54	ac. sulfuriqu. 62,95
	99,50	100,00

Ce qui établit d'une manière incontestable l'existence d'un bisulfate anhydre de potasse. Je m'exprime ainsi parce que depuis le travail de M. Graham il semble que l'on ait mis en doute l'existence de ce composé.

*Bisulfate hydraté rhomboédrique provenant des expériences 3, 4 et 5, § I.*

Sel rhomboédrique employé. . . 2	Pour cent.	
Après calcinat., sulfate neutre 1,28	64	correspondant à 93,39 bisulfate.
Par différence, eau . . . . . 0,72		6,61 eau.
Matière employée. . . . . 2		
Après calcinat., sulfate neutre 1,27	63,8	correspond. à 92,66 bisulfate.
Par différence, eau . . . . . 0,75		7,34 eau.

*Bisulfate hydraté en houppes filamenteuses, formées au dessus d'une masse solide de bisulfate anhydre par suite de l'hydratation lente de ce dernier.*

Matière employée . . . . . 2		
Après calcinat., sulfate neutre 1,276	63,8	correspond. à 93,10 bisulfate.
Par différence, eau . . . . . 0,724		6,90 eau.
Matière employée . . . . . 2		
Après calcinat., sulfate neutre 1,280	64,0	correspond. à 93,39 bisulfate.
Par différence, eau . . . . . 0,720		6,61 eau.

Matière employée . . . . . 1

Sulfate de baryte obtenu . . . 1,69 169,0 correspond. à 92,27 bisulfate.

Matière employée . . . . . 2

Sulfate de baryte obtenu. . . 3,385 169,25 correspond. à 92,62 bisulfate.

Matière employée . . . . . 2

Sulfate de baryte. . . : . . . 3,385 169,1 correspond. à 92,35 bisulfate.

Somme faite de tous ces résultats, on arrive à la moyenne suivante :

	Expér.	Calcul.	
Bisulfate. . . . .	92,82	93,39	} 1002,32 acide sulfurique. 589,90 potasse.
Eau . . . . .	7,18	6,61	
	<hr/>	<hr/>	
	100,00	100,00	1704,70 = S O <sup>3</sup> H <sup>2</sup> O, S O <sup>3</sup> K O.

*Sous-nitrate d'eau et de sulfate potassique provenant de l'expérience du chapitre III.*

2,1 gr. de matière, après une exposition d'une heure dans un bain d'huile dont la température était maintenue à 120°, ont présenté le même poids.

Matière employée . . . . . 1

Après calcinat., sulfate neutre obtenu 0,728 72,8 { 33,45 acide sulfurique.  
39,37 potasse.

Matière employée . . . . . 2

Sulfate de baryte obtenu. . . . . 1,929 33,10 acide sulfurique.

Matière employée . . . . . 1,767

Sulfate neutre obtenu . . . . . 1,283 72,6 { 33,38 acide sulfurique.  
39,25 potasse.

Matière employée. . . . . : 0,5

Azote recueilli 26 c. c. à 14°, 76<sup>m</sup>; à 0°, 76<sup>m</sup>, 24,3 c. c. = 27,47 ac. azotique.

D'où l'on peut conclure ce qui suit :

Expér.	Calcul.		
35,29	35,72	1002,52	acide sulfurique,
39,32	39,70	1179,80	potasse,
27,47	26,58	789,50	acide nitrique,
<hr/>			
100,08	100,00	2971,62	

$$\left. \begin{array}{l} \text{Acide sulfurique,} \\ \text{potasse,} \\ \text{acide nitrique,} \end{array} \right\} \text{Az}^2 \text{O}^5 \text{H}^2 \text{O}, 2(\text{S O}^3 \text{K O}).$$

*Sous-phosphate d'eau et de sulfate potassique provenant de l'expérience 2 du chapitre III.*

Matière employée. . . . .	1,981	
Sulfate de potasse obtenu après un lavage à l'alcool . . . . .	1,260	Pour %.
		65,5 sulfate de potasse.
Matière employée. . . . .	2	
Oxide de plomb employé . . . . .	2,006	
Après calcination, le poids de la matière était de . . . . .	3,793	
Donc retranchant . . . . .	2,006	
<hr/>		
Il vient . . . . .	1,789	
Donc perte d'eau . . . . .	0,211	10,5 eau.
Matière employée . . . . .	2	
Phosphate jaune d'argent. . . . .	3,1	26,35 acide phosphor. anhydre.
Chlorure d'argent donné par le phosphate. . . . .	3,19	ce qui vérifie la composition du phosphate d'argent.

Ces nombres mènent aux résultats suivans :

Expér.	Calcul.		
26,55	26,13	892,50	acide phosphoriqu.,
65,60	65,95	2182,12	sulfate de potasse,
10,50	9,88	337,44	eau,
<hr/>			
100,45	99,98	3411,86	

$$\left. \begin{array}{l} \text{Acide phosphoriqu.,} \\ \text{sulfate de potasse,} \end{array} \right\} \text{Ph}^2 \text{O}^5, \text{H}^6 \text{O}^3 2(\text{S O}^3 \text{K O}).$$

En résumant ce qui précède, on arrive aux conclusions suivantes :

1<sup>o</sup> Dans la préparation des sels doubles, il faut avoir

égard aux masses réagissantes, et surtout aux températures qui président à la naissance des combinaisons.

La formation du borax octaédrique, dans une dissolution maintenue à 75° environ; la précipitation du sulfate de soude anhydre au sein d'une dissolution saturée à 33° et portée à 100°; le degré de solubilité, beaucoup moindre de la chaux à 100° qu'à 15°, et tant d'autres faits, sont des exemples très connus dont je ne me serais pas appuyé si les courbes de solubilité des oxides, des sels, ne nous permettaient pas de croire à une liaison nécessaire entre les températures auxquelles les oxides s'hydratent diversement, et celles qui se prêtent le mieux à l'hydratation des sels correspondans à ces mêmes oxides.

2° Les quatre derniers sels du tableau précédent doivent, à mon sens, prendre place à côté de la combinaison nommée bichromatè de chlorure de potassium, un des plus beaux sels, que M. Péligot a eu le bonheur de produire.

Cependant, il faut le dire, bien que ses résultats nous révèlent la possibilité d'une foule de corps composés d'un oxacide et d'un chlorure, bien que ceux dont j'ai fait mention laissent entrevoir également une classe de produits définis formés par la combinaison d'un sel et d'un oxacide différent de celui qui appartient au sel employé, nous n'avons, je pense, ni l'un ni l'autre le mérite de la nouveauté.

Je parle en ces termes parce que M. Berzelius, en faisant l'histoire générale des cyanures, avait déjà signalé dans son avant-dernière édition, IV<sup>e</sup> volume, la combinaison de l'acide sulfurique avec la plupart des cyanures doubles insolubles.

3° Cette classe de sels se modifie en quelque sorte à la manière des sels neutres et simples ; c'est-à-dire qu'elle offre déjà des exemples de sels doubles neutres et basiques.

Quant au bisulfate anhydre de potasse, je le rangerai à côté du bichromate de potasse ; tandis que si l'on acceptait la définition donnée par M. Liebig dans son Introduction à l'étude de la chimie, il faudrait considérer ces composés comme des exceptions.

4° Quelle que soit la nature de l'acide auxiliairement employé à dissoudre le sulfate neutre de potasse, les résultats d'expérience me paraissent devoir prendre toujours l'une des trois positions suivantes :

3° Ou bien le sel ne fera que se dissoudre pour se re-précipiter par le refroidissement et la concentration des liqueurs ;

2° Ou bien l'acide contractera directement une combinaison avec le sel neutre désigné ;

3° Ou bien il s'ensuivra la formation d'un sel neutre dont le genre se trouve déterminé par la nature du dissolvant acide, puis un sursel de même base que le sel employé.

---

### *Précis de nouvelles Recherches sur le Dégagement de la Chaleur par le Frottement ;*

PAR M. BECQUEREL.

On considère les corps comme formés de la réunion d'une infinité de molécules ou atomes entourés de chaleur qui s'oppose à leur contact immédiat, abstraction

faite de toute idée théorique sur sa nature. Lorsque sa quantité augmente ou diminue, la distance entre les molécules devient plus grande ou plus petite et le volume du corps éprouve des variations correspondantes.

On admet en outre que ces mêmes molécules sont soumises à une force attractive qui tend à les rapprocher les unes des autres et qui est opposée par conséquent à l'action répulsive de la chaleur. On fait intervenir enfin dans la constitution des corps une troisième force, l'attraction de chaque molécule pour la chaleur qui entoure les molécules environnantes. La force d'agrégation l'emportant sur les deux autres, le corps reste solide ; si la chaleur augmente, il arrive un instant où les molécules acquièrent une certaine mobilité et le corps devient liquide. Enfin, si la quantité de chaleur devient assez considérable pour vaincre la force d'agrégation, le corps prend l'état gazeux. Les molécules des corps étant donc tenues à des distances plus ou moins grandes en raison des actions réciproques de la chaleur et de la force d'agrégation, elles doivent être séparées les unes des autres par des espaces interstitiels dans lesquels s'opèrent les phénomènes de la lumière ; de la chaleur, des affinités et de l'attraction moléculaire. C'est donc dans ces espaces que les agents impondérables luttent sans cesse avec les principes matériels des corps.

La chaleur doit y jouer le principal rôle ; car, suivant son intensité et son mode d'action, elle produit de la lumière, de l'électricité, et met en jeu les affinités chimiques. On voit donc qu'on ne saurait trop étudier les propriétés de cet agent dans ses rapports avec les particules des corps, si l'on veut arriver à connaître son influence im-

médiate dans tout ce qui concerne les phénomènes naturels de l'ordre le plus élevé. Ces considérations ont suggéré l'idée d'une série de recherches expérimentales qui ont conduit à quelques résultats nouveaux dont nous allons essayer de donner un aperçu, sans entrer, autant qu'il nous sera possible, dans des détails techniques qu'il serait difficile de saisir dans une lecture rapide.

Preçons un corps en équilibre de température avec le milieu ambiant. Si, par une cause quelconque, on vient à ébranler ce corps de manière à faire perdre à ses molécules leur position naturelle d'équilibre, il est bien évident que tous les agens impondérables qui se trouvaient dans les espaces intermoléculaires seront mis en mouvement. Il en résulte alors une foule de phénomènes que le physicien cherche à analyser à l'aide des moyens dont la science lui permet de disposer. Nous nous attacherons d'abord aux effets de chaleur produits quand le frottement est le mode d'ébranlement employé.

On sait que lorsqu'on frotte deux corps l'un contre l'autre, il se dégage de la chaleur et de l'électricité; ces deux effets, qui sont concomitans, sont-ils dépendans ou non l'un de l'autre? C'est ce que nous dirons plus loin. Pour l'instant, occupons-nous des effets de la chaleur.

Tout ce que nous savons sur la production de la chaleur dans le frottement mutuel de deux corps se réduit à ceci : les deux corps s'échauffent, et la quantité de chaleur qui est émise est quelquefois si considérable qu'elle suffit pour enflammer les corps combustibles. C'est ainsi qu'une roue qui tourne rapidement sur son essieu prend feu, et que le sautoir avec une adresse et une



dextérité que nous n'avons pas, parvient à enflammer deux morceaux de bois sec en les frottant avec une grande vitesse l'un contre l'autre.

Tout porte à croire que les effets produits sont dus au mouvement de vibration imprimé par le frottement aux molécules, comme les faits suivans tendent à le prouver.

Lorsqu'on soumet à la lime un alliage composé d'une partie de fer et de deux d'antimoine, il en jaillit aussitôt de vives étincelles qui prouvent que la température est portée jusqu'à l'incandescence. Le choc du briquet sur le caillou produit un effet semblable,

M. de Rumfort, en forant un canon placé verticalement, a obtenu assez de chaleur pour faire entrer en ébullition de l'eau placée dans une cavité pratiquée convenablement. Voilà à peu près tout ce que nous savons sur le dégagement de la chaleur dans le frottement. Nous ignorons donc complètement quelle est la part que prend chaque corps à la production de ce phénomène en raison de sa nature et de l'état de sa surface.

Pour déterminer comment chaque corps intervient, il faudrait pouvoir écarter toutes les causes qui masquent l'effet que l'on a en vue; malheureusement, on ne peut y parvenir complètement. En effet, lorsqu'on frotte plus ou moins rapidement deux corps l'un contre l'autre sans que le contact cesse d'avoir lieu, il y a évidemment transmission de chaleur d'un corps dans l'autre. La quantité qui est transmise dans chacun d'eux dépend de la conductibilité du corps, de sa capacité pour la chaleur, et de l'état de sa surface. D'un autre côté, la chaleur dégagée dans un corps ne saurait être accusée immédiatement avant sa transmission dans l'autre corps avec les

thermomètres ordinaires, attendu que leurs indications ne sont pas instantanées. Cependant, il est possible d'opérer dans des circonstances qui permettent d'écarter plusieurs difficultés que nous venons de signaler; alors on est conduit à une série de faits dont nous allons parler.

L'appareil destiné à observer ces faits se compose d'une pile thermo-électrique en relation avec un excellent multiplicateur. Sa sensibilité est telle, qu'une différence d'environ  $\frac{1}{100}$  de degré centigrade entre les températures des deux faces de la pile fait dévier suffisamment l'aiguille aimantée pour que l'angle d'écart soit appréciable.

Pour réduire autant que possible la question à sa plus simple expression, on prend deux corps de même nature, mauvais conducteurs de la chaleur, égaux dans toutes leurs dimensions, et ne présentant de différences seulement que dans l'état de leurs surfaces. Ces corps sont fixés convenablement à des tiges en verre. Les surfaces frottées sont mises en contact chacune avec une des faces de la pile; quand ces deux surfaces ont la même température, l'aiguille aimantée reste en repos, attendu que les deux courans thermo-électriques étant égaux et dirigés en sens contraire se détruisent; mais quand la température n'est pas la même, l'aiguille aimantée est aussitôt déviée, et l'angle d'écart sert à apprécier la différence de la température. Le frottement est produit avec une vitesse et une pression déterminées à l'aide d'appareils convenables, afin que son intensité soit toujours connue: les deux corps sont séparés rapidement l'un de l'autre et mis immédiatement en expérience.

Voilà les moyens d'expérimentation; passons aux résultats :

On a commencé par chercher l'effet produit sur l'aiguille aimantée par le contact d'une des surfaces frottées avec l'une des faces de la pile, effet dû à l'échauffement de cette face.

L'expérience prouve que, quelle que soit la nature du disque frotté, que ce disque soit conducteur ou non de la chaleur, le temps que met l'aiguille pour atteindre son maximum d'écartement, pourvu que cet écartement ne dépasse pas  $60^\circ$ , est toujours de  $10''$ . Pour des écartemens de  $60$  à  $75^\circ$ , il est de  $9'' \frac{1}{2}$ , et de  $9''$  pour des déviations de  $75$  à  $90^\circ$ .

L'aiguille aimantée se comporte donc ici comme un pendule qui oscille sous l'action de la pesanteur entre de petites amplitudes, puisque les déviations sont isochrones; mais avec cette différence néanmoins que dans le pendule, lorsque l'amplitude de l'oscillation augmente au-delà d'une certaine limite, le temps de l'oscillation augmente également; tandis que le contraire a lieu dans les expériences que nous décrivons, c'est-à-dire que le temps diminue à mesure que l'amplitude augmente au-delà de  $60^\circ$  jusqu'à  $92^\circ$ . Ce résultat se lie à la propagation de la chaleur et de l'électricité dans les corps.

Prenons maintenant deux corps de même nature, égaux et disposés comme il a été dit précédemment, par exemple, deux disques de liège, dont l'un a une surface lisse, et l'autre une surface couverte d'aspérités. Si on les frotte l'un contre l'autre d'une manière régulière et déterminée, et qu'on les présente simultanément aux

deux faces de la pile thermo-électrique, l'aiguille aimantée est aussitôt déviée et le sens de la déviation indique que le disque à surface couverte d'aspérités, a pris plus de chaleur que l'autre, et cela dans un rapport qui varie avec la vitesse du frottement. Il en est de même quand on frotte un morceau de verre poli contre un verre dépoli. Dans les circonstances où nous avons opéré, le premier a pris moitié moins de chaleur que le second. On voit donc que le pouvoir absorbant des corps exerce une influence sur le dégagement de la chaleur dans le frottement. Cependant, cette règle n'est pas générale; car le satin blanc prend plus de chaleur que le satin noir, qui a un pouvoir absorbant plus grand.

Si l'on soumet à l'expérience des corps de nature différente, on obtient les résultats suivans; 1° le verre poli et le liège: le premier prend plus de chaleur que le second dans le rapport de 34 à 5; 2° le verre dépoli et le liège: le rapport de température est de 40 à 7; 3° l'argent et le liège: le premier s'échauffe plus que le second dans le rapport de 50 à 12; 4° le caoutchouc et le liège: la température du premier est à celle du second dans le rapport de 29 à 11, ainsi de suite.

Des nombreux résultats que l'on a obtenus dans le frottement des corps de nature différente, on ne peut encore en tirer des lois simples, vu les causes diverses qui concourent à l'effet général. Il paraît seulement que la nature du corps, abstraction faite de la conductibilité, exerce une influence que l'état de la surface ne détruit pas toujours.

Il nous a été impossible de trouver jusqu'ici la véritable cause de cette influence, qui dépend de la nature des

corps et probablement de l'arrangement de leurs molécules ; mais c'est déjà beaucoup de l'avoir signalée par l'expérience , parce qu'elle nous donne un élément de plus , que la théorie de la chaleur pourra prendre désormais en considération. Maintenant , si l'on cherche quels sont les rapports qui existent entre la production de la chaleur et la production de l'électricité dans le frottement mutuel de deux corps , voici les conséquences qui découlent des expériences faites récemment ; le déplacement des parties des surfaces frottées donne toujours lieu à un dégagement de chaleur et à un dégagement d'électricité , deux effets qui sont dans une dépendance réciproque ; cette dépendance est tellement voilée , qu'il est impossible de pouvoir affirmer encore si l'un précède l'autre , *et vice versa* ; on ne peut faire encore que des conjectures à cet égard , conjectures qui tendent à montrer que la chaleur dérive de l'électricité , quand les corps sont de même nature , de mauvais conducteurs de la chaleur , et ne diffèrent entre eux que par l'état des surfaces : la surface qui s'échauffe le plus prend l'électricité négative , et celle qui s'échauffe le moins l'électricité opposée. Quand les corps sont différens , les effets deviennent très complexes et ne peuvent être interprétés qu'en ayant les résultats sous les yeux.

De nouveaux faits permettent d'étendre à la lumière les relations entrevues entre la chaleur et l'électricité ; la phosphorescence nous les fournira. On sait que ce phénomène se manifeste toutes les fois que des particules des corps mauvais conducteurs de l'électricité sont ébranlés par la percussion , le frottement , la chaleur , la lumière , le choc électrique , ou bien lorsqu'elles sont dé-

composées par l'action chimique. Ces causes sont précisément celles qui dégagent aussi de l'électricité : or, le phénomène étant moléculaire, la recomposition des électricités dégagées autour des molécules doit donner lieu à une infinité de petites étincelles dont l'ensemble produit une lueur semblable à la phosphorescence ; dès lors il est permis de croire que la phosphorescence a une origine électrique.

Dans les lampyres et les infusoires, on ignorait d'où provenait la phosphorescence, et si elle pouvait avoir aussi une origine électrique ; des expériences importantes de M. Ehrenberg vont nous l'apprendre : cet habile physiologiste vient d'étudier avec un soin tout particulier la lumière émise dans l'obscurité par les infusoires et les annélides, qui rendent la mer lumineuse dans certaines contrées, surtout lorsqu'une brise légère agite sa surface. Ayant placé sur le porte-objet de son microscope de l'eau renfermant de ces animalcules, il fut fort étonné de voir que la lueur diffuse qui les entourait n'était autre que la réunion d'une multitude de petites étincelles qui partaient de toutes les parties de leur corps, et en particulier du corps des annélides. Ces étincelles, qui se succédaient avec une grande rapidité, avaient une telle ressemblance avec celles que nous observons dans les décharges électriques, que M. Ehrenberg n'a pas hésité à établir leur identité entre elles. Il s'est assuré encore que la lumière émise n'est pas due à une sécrétion particulière, mais bien à un acte spontané de l'animalcule, et qu'elle se manifeste aussi souvent qu'on l'irrite par des moyens mécaniques ou chimiques, c'est-à-dire en agitant l'eau ou en versant dedans de l'alcool ou un

acide. C'est une analogie de plus avec la torpille, qui ne lance sa décharge que lorsqu'on l'irrite. De même dans les animalcules comme dans la torpille, la décharge recommence après un certain temps de repos. De cette similitude d'effets, dans les mêmes circonstances, ne peut-on pas en conclure une identité dans les causes ? Or, dans la torpille, on sait maintenant, à n'en plus douter, que cette cause est l'électricité ; il faut donc admettre que c'est elle aussi qui produit la phosphorescence des infusoires et des annélides. Il est très remarquable que les phénomènes lumineux ou autres qui dépendent de l'électricité, sont d'autant plus forts que les animaux sont plus petits ; il semblerait que cette profusion de fluide électrique, émise seulement par les êtres d'un ordre inférieur, est destinée à remplir d'autres fonctions dans les êtres d'un ordre plus élevé.

N'est-il pas permis de croire, d'après cela, comme M. Berzelius et d'autres physiciens l'ont avancé, que la lumière dégagée dans la combustion, qui donne lieu à un si grand dégagement d'électricité, n'est aussi que le résultat de la décharge d'une infinité de petites étincelles produites dans la combinaison du corps combustible avec le corps comburant ?

Nous voyons donc que les rapports qui lient ensemble la lumière, la chaleur et l'électricité prennent de jour en jour une nouvelle extension et nous montrent que ces trois agens, qui président à la constitution moléculaire des corps, dérivent, suivant toutes les apparences, d'un seul principe, de nature éthérée, répandu dans l'espace et dans tous les corps.

*Des Ouragans.*

En déposant sur le bureau plusieurs mémoires de M. Espy, adressés à l'Académie par l'intermédiaire de M. Warden, M. Arago donne un aperçu des diverses opinions qui ont été émises depuis quelques années sur les grands ouragans.

M. Espy croit que le vent souffle, dans toutes les directions possibles, vers le centre des ouragans ; il est arrivé à cette conséquence en discutant un grand nombre d'observations recueillies sur la côte des États-Unis. Les effets du tornado qui, en juin 1835, traversa une partie du territoire de New-Jersey, étaient parfaitement d'accord avec cette théorie : M. le docteur Bache, ayant suivi à travers le pays les traces du météore, trouva, en effet, à l'aide de la boussole, que les directions des objets renversés convergeaient généralement, dans chaque région, vers un point central.

La théorie de M. Espy est complètement en désaccord avec celle que M. le colonel Capper, de la compagnie des Indes, proposa en 1801, que M. Redfield de New-York a reproduite naguère en la perfectionnant, et qui vient d'être l'objet d'un Mémoire approfondi présenté à l'Association britannique, à New-Castle, par le lieutenant-colonel Reid.

D'après cette théorie, les grands ouragans des Antilles, des régions tropicales et de la côte orientale des États-Unis, seraient d'immenses trombes. M. Reid trouve que



les directions simultanées des vents dans les vastes étendues de pays que les ouragans ravagent, concordent avec son hypothèse. Les journaux nautiques qu'il a pu discuter, provenant des divers navires dont se composait l'escadre de l'amiral Rodney, en 1780, et du grand convoi escorté par le *Culloden* qui, en 1808, fut presque anéanti dans le voisinage de l'île de France, paraissent aussi montrer que sur la limite extérieure du tornado, les vents, au lieu d'être normaux à un seul et même cercle, lui étaient tangens.

En point de fait, les observations sur lesquelles s'appuient, d'un côté, MM. Espy et Bache; de l'autre, MM. Redfield et Reid, ne pourraient se concilier qu'en admettant qu'il y a des ouragans, des tornados de plus d'une sorte.

Si l'on suivait la théorie de ces deux derniers météorologistes, il faudrait accorder que la trombe-ouragan a quelquefois une base de 7 à 800 lieues de diamètre; que sa vitesse de propagation peut aller à 8 lieues à l'heure; que celle de la rotation de l'air à la circonférence, ou, en d'autres termes, que la vitesse des vents tangens, est quelquefois de 40 lieues à l'heure.

---

9 heures du matin.		Midi.			5 heures du soir.			9 heures du soir.			Thermomètre.		ÉTAT DU CIEL A MIDI.	VENTS A MIDI.
Barom. à 0°.	Therm. extér.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Maxim.	Minimum.		
762,57	4,6	760,99	9,0	759,50	9,5	757,87	4,8	757,87	4,8	10,0	0,5	Vapoureux.	S. S. O.	
1 757,05	4,2	756,67	9,5	756,14	10,9	757,25	5,7	757,25	5,7	11,1	0,9	Beau.	E. S. E.	
2 758,80	4,5	758,21	9,0	757,25	11,1	757,50	4,8	757,50	4,8	11,4	0,8	Beau.	E. S. E.	
3 756,21	5,6	755,06	7,0	754,97	9,0	753,80	4,0	753,80	4,0	9,4	0,8	Beau.	E. N. E.	
4 756,57	4,8	755,97	5,4	754,90	7,1	754,82	1,5	754,82	1,5	7,7	0,4	Beau.	N. N. E.	
5 750,57	0,5	749,92	2,0	748,12	1,8	747,64	1,9	747,64	1,9	2,8	1,6	Convert.	N. N. E.	
6 747,15	0,5	747,15	2,4	746,95	2,6	747,45	1,2	747,45	1,2	2,9	2,9	Très nuageux.	O. S. O.	
7 741,15	0,8	747,15	2,4	746,95	2,6	747,45	1,2	747,45	1,2	2,9	2,9	Très nuageux.	O. S. O.	
8 751,98	0,5	753,66	2,6	753,53	2,6	753,48	0,4	753,48	0,4	5,2	2,1	Flocons de neige.	O. S. O.	
9 755,24	5,2	753,26	5,1	753,57	5,5	757,82	1,9	757,82	1,9	4,4	0,9	Convert.	N. N. E.	
10 765,05	0,3	755,44	8,5	760,08	10,9	760,51	5,4	760,51	5,4	6,9	2,0	Très nuageux.	N. N. E.	
11 762,94	2,2	761,41	6,2	760,08	7,7	765,51	4,8	765,51	4,8	7,8	1,7	Halo solaire.	O. S. E.	
12 759,78	5,7	759,58	8,4	759,85	10,9	759,48	5,9	759,48	5,9	11,1	0,8	Vapoureux.	S. E.	
13 762,94	2,2	759,79	10,0	759,02	15,5	759,27	9,0	759,27	9,0	15,9	0,7	Vapoureux.	S. O.	
14 759,58	4,2	759,71	11,8	758,14	11,6	760,01	9,5	760,01	9,5	12,2	4,9	Très vapoureux.	S. O.	
15 760,17	4,2	759,71	11,8	758,14	11,6	760,01	9,5	760,01	9,5	12,2	4,9	Très vapoureux.	S. O.	
16 742,16	8,7	752,45	10,8	744,64	10,0	747,86	11,0	747,86	11,0	10,9	6,4	Pluie par momens.	O. N. O.	
17 749,46	7,7	752,45	10,8	744,64	10,0	747,86	11,0	747,86	11,0	10,9	6,4	Pluie par momens.	O. N. O.	
18 749,46	4,8	750,54	5,6	742,55	10,0	745,50	6,7	745,50	6,7	11,5	6,0	Convert.	S. S.	
19 757,01	2,9	757,76	9,7	757,95	4,6	759,85	2,2	759,85	2,2	11,5	5,0	Convert.	N. N. E. fort.	
20 759,97	4,2	759,45	9,1	757,68	7,7	756,05	4,5	756,05	4,5	9,7	0,5	Convert.	N. N. O.	
21 751,07	5,0	751,76	7,8	750,35	9,7	751,95	8,0	751,95	8,0	10,0	1,6	Convert.	S. O.	
22 751,65	3,6	752,54	10,0	752,75	10,6	754,82	11,0	754,82	11,0	11,0	3,4	Convert.	O. N. O.	
23 755,91	9,1	755,00	12,6	755,25	15,0	755,95	11,0	755,95	11,0	15,0	5,9	Convert.	S. O.	
24 755,44	12,2	752,86	15,8	753,06	15,6	754,90	9,0	754,90	9,0	14,5	7,0	Très nuageux.	S. O.	
25 751,75	9,4	751,90	12,9	751,12	10,6	752,11	8,0	752,11	8,0	15,2	5,5	Nuageux.	S. O.	
26 750,78	6,7	751,59	7,1	753,10	8,4	756,27	5,6	756,27	5,6	15,2	5,4	Convert.	O. S. O.	
27 755,02	9,4	753,19	15,7	751,38	15,4	748,10	11,2	748,10	11,2	15,7	1,5	Beau.	E. N. E.	
28 747,04	12,0	746,22	9,5	744,96	9,0	745,13	8,1	745,13	8,1	11,9	7,0	Convert.	S. S. O. fort.	
29 742,26	3,8	742,02	9,7	744,92	11,0	745,85	7,5	745,85	7,5	11,4	5,9	Convert.	O. S. O. violent.	
30 751,01	5,4	751,48	5,0	751,51	7,2	751,48	5,9	751,48	5,9	7,9	2,2	Convert.	O. S. O.	
31 748,45	8,0	747,10	12,4	745,96	15,8	745,10	10,5	745,10	10,5	15,9	5,0	Convert.	S. E.	
4 755,92	2,4	755,62	5,5	755,07	6,5	755,44	9,1	755,44	9,1	7,0	0,7	Moyenne du 1 <sup>er</sup> au 10.	Pluie en centimètres	
2 755,16	5,5	754,95	9,4	754,14	9,1	754,55	6,4	754,55	6,4	9,8	2,6	Moyenne du 11 au 20.	Cour. . . . . 5,064	
5 750,85	8,5	750,50	10,4	749,97	10,9	750,58	8,5	750,58	8,5	11,8	4,4	Moyenne du 21 au 31.	Terrasse. . . . 2,864	
755,88	5,7	755,60	8,5	755,96	8,9	755,57	5,7	755,57	5,7	9,6	2,2	Moyennes du mois . . . .	+ 5,9	

*Action du Chlore sur plusieurs Substances  
éthérées et sur le Méthylal ;*

PAR M. F. MALAGUTI.

La manière bizarre dont l'éther pyromucique est attaqué par le chlore m'a déterminé à étudier l'action de cet agent sur d'autres éthers composés, pour voir s'ils se comportent d'une manière analogue.

Les phénomènes présentés par l'éther pyromucique sont restés seuls, et je n'ai rien trouvé dans les autres éthers soumis à la même influence qui puisse leur être comparé. Tandis que l'éther pyromucique se combine au chlore sans abandonner aucun de ses élémens, et acquiert des caractères nouveaux sans autre phénomène que celui d'une légère élévation de température, les autres éthers ou sont inattaquables, ou présentent une foule de modifications très difficiles à saisir, car elles n'offrent rien de saillant ni de bien net. Quelle que soit la phase de l'action, on a toujours des liquides très complexes, facilement altérables, difficiles à purifier et dont l'étude est dangereuse à cause des vapeurs suffocantes qu'en général ils exhalent.

Aussi l'examen de ces phénomènes a été long et pénible, et peut-être aurait-il fini par me décourager, si, au milieu de cette complication, un fait constant et invariable, en jetant dans mon esprit une profonde conviction, ne m'eût servi de guide pour arriver à l'interpré-

tation de résultats en apparence contradictoires et inconciliables.

J'étais aussi soutenu par l'espoir que les faits nouveaux que je parviendrais à découvrir dans le cours de mes expériences, quelle que fût leur importance d'ailleurs, pourraient n'être pas inutiles à l'examen de la question des éthers qui a si profondément fixé l'attention des chimistes dans ces derniers temps.

---

Quoique j'aie commencé mes recherches par les éthers composés, et que l'éther sulfurique n'ait été examiné que pour confirmer des conclusions arrêtées, cependant, pour plus de clarté, je donnerai d'abord les détails les plus minutieux sur la manière dont cette substance se comporte lorsqu'elle est soumise à l'action du chlore. Dès que cette action aura été bien connue, celle du même agent sur les éthers composés à oxacide organique deviendra plus compréhensible, car il sera aisé d'y reconnaître la plus grande analogie.

L'action de quelques uns des corps halogènes sur l'éther sulfurique a déjà été le sujet de l'attention des chimistes. M. Liebig, il y a six ans, annonça qu'en traitant l'éther sulfurique par le chlore, tant qu'il y avait dégagement de gaz chlorhydrique, on obtenait un produit huileux d'une densité 1,611, dont le point d'ébullition était à + 139° C. Cette huile, traitée par une dissolution alcoolique de potasse, mettait en liberté du chlorure de potassium, et, par l'addition d'une grande quantité d'eau, un corps d'apparence huileuse. Plus tard M. Lœwig trouva que l'éther sulfurique, traité par le

brôme, donnait de l'acide formique (?), de l'acide hydrobromique, de l'éther bromique pesant et du bromal. L'éther dont je me suis servi dans toutes mes expériences était extrêmement pur, et je m'en étais assuré par tous les moyens possibles. J'ai toujours agi sur 100 grammes environ à la fois, et j'ai reconnu, comme M. Liebig, la nécessité d'une basse température, surtout au commencement de l'expérience. Le chlore qui arrivait dans l'éther était lavé, puis desséché par le chlorure de calcium.

Pendant plusieurs heures le chlore est entièrement absorbé, la masse du liquide devient jaune et augmente de volume. Lorsque le chlore commence à n'être plus entièrement absorbé, le dégagement d'acide hydrochlorique commence, et augmente au point que l'on peut dire qu'il s'opère par torrents.

C'est dans ce moment qu'une température de quelques degrés au dessous de zéro est indispensable; car, sans cette précaution, la réaction serait tellement tumultueuse, qu'une grande partie du liquide sortirait du vase qui le contient.

C'est pendant le premier dégagement du gaz hydrochlorique qu'il est aisé de reconnaître la formation de l'éther chlorhydrique. Que l'on fasse arriver les fluides élastiques qui se dégagent dans l'eau à  $+ 20$  ou  $+ 25$  degrés centigrades, et que le récipient contenant l'eau communique avec une éprouvette plongée dans un mélange réfrigérant, on obtiendra dans l'éprouvette un liquide à saveur sucrée, brûlant avec une flamme verte, etc., enfin de l'éther chlorhydrique. A mesure que l'expérience avance, et que le dégagement du gaz chlorhydri-

que se ralentit, la formation de l'éther chlorhydrique décroît ; car à mesure que la masse du liquide se charge des produits de l'action du chlore, la quantité relative de l'éther sulfurique diminue, et probablement finit-elle par disparaître ; par conséquent, impossibilité d'une formation continuelle d'éther chlorhydrique. Bientôt le moment arrive où l'on est obligé, bien qu'il y ait dégagement de gaz chlorhydrique, d'aider l'action du chlore par l'élévation de la température. Je l'ai portée habituellement jusqu'à  $+ 90$ , et j'ai continué à faire arriver du chlore dans le liquide jusqu'à ce que son point d'ébullition ait dépassé  $+ 100$  degrés.

Pour 100 grammes d'éther il faut environ quarante heures d'action.

Le liquide brut est jaune, acide, fumant, plus pesant que l'eau. On l'expose à la température de l'eau bouillante pour le concentrer ; et, lorsqu'à cette température rien ne distille, on augmente la chaleur avec précaution, prêt à retirer le feu dès que le premier indice de coloration de la masse se présente. J'ai essayé inutilement de trouver dans ce liquide un point fixe d'ébullition ; il monte à mesure que le liquide se concentre ; enfin, la coloration se manifeste avec dégagement d'acide chlorhydrique, ce qui prouve qu'il y a décomposition. Le premier indice de coloration de la masse s'est présenté généralement entre  $+ 135$  et  $+ 142$ .

L'éther sulfurique chloruré concentré jusqu'à indice de coloration est bien loin d'être pur. Il est très acide, répand de légères fumées acides, a une odeur suffoquante, et, jeté dans l'eau, son volume et sa fluidité diminuent peu à peu, sa densité augmente ; il acquiert

une odeur agréable, et finit par devenir neutre. En voyant que l'eau lui enlève des matières que la chaleur ne peut pas lui enlever sans le décomposer, j'ai conclu que s'il y a un moyen de le purifier, c'est par l'eau. Ainsi je laisse l'éther sulfurique chloruré en contact avec ce liquide, que je renouvelle assez souvent, tant que l'analyse m'indique que sa composition est invariable. Pour le dessécher, je le tiens dans le vide avec de la chaux caustique et de l'acide sulfurique. Ainsi préparé, l'éther sulfurique chloruré est un liquide limpide, neutre (pourvu qu'il ne soit pas resté exposé à l'air humide), doué d'une saveur et d'une odeur qui rappellent l'*anethum fœniculum*, se décomposant avant d'entrer en ébullition, et d'une densité moyenne de 1,5008. En contact avec l'eau, il se décompose peu à peu; et comme les produits de sa décomposition sont tous solubles, il en résulte que la masse restante ne s'altère pas. Mis en contact avec l'acide sulfurique concentré, il se décompose en acide hydrochlorique et en charbon qui épaisse et noircit l'acide.

Brûlé avec l'oxide de cuivre et calciné avec la chaux caustique, il a donné les résultats suivans :

- I. 1,401 gr. produit d'une première préparation, densité 1,5092 ont donné acide carbonique 1,140, eau 334.  
0,799 gr. ont donné chlorure d'argent 2,168.
- II. 0,801 gr. produit d'une seconde préparation, densité 1,5150 ont donné acide carbonique 0,652, eau 0,198.  
0,800 gr. ont donné chlorure d'argent 2,191,
- III. 1,312 gr. produit d'une troisième préparation, densité 1,4991 ont donné acide carbonique 1,051, eau 361.  
1,486 gr. ont donné chlorure d'argent 4,100.

IV. 1,028 gr. produit d'une quatrième préparation, densité 1,5200 ont donné acide carbonique 0,849, eau 0,274.

0,628 ont donné chlorure d'argent 1,738 gr.

	I.	II.	III.	IV.	Moyenne.
Carbone...	22,49	22,50	22,15	22,83	22,49
Hydrogène.	2,63	2,74	3,05	2,95	2,84
Chlore....	67,43	67,50	68,06	67,20	67,50

Ces nombres correspondent à la composition théorique :

C <sup>8</sup> .....	305,748	23,01
H <sup>6</sup> .....	37,438	2,81
Ch <sup>4</sup> .....	885,300	66,63
O.....	100,000	7,55

---

1328,486    100,00

On remarquera une différence entre les nombres calculés et ceux donnés par l'expérience. Le chlore est toujours en excès, et il y a défaut d'hydrogène et de carbone. Je tâcherai bientôt d'expliquer cette différence.

La dissolution aqueuse de potasse n'exerce immédiatement aucune action sur l'éther sulfurique chloruré, mais une dissolution de potasse dans l'alcool le décompose de suite, en donnant naissance à une grande quantité de chlorure de potassium. Si l'on fait bouillir pendant quelques minutes le mélange, et qu'on y verse de l'eau, rien ne se sépare; si, au contraire, on se contente d'attaquer l'éther sulfurique chloruré par la dissolution alcoolique de potasse sans faire bouillir, on a, en ajoutant de l'eau, un précipité très peu abondant d'une matière huileuse, qui disparaît en la faisant bouillir



pendant quelque temps dans le même liquide d'où elle a été précipitée.

Soit que la matière huileuse, mise en liberté par l'eau, disparaisse par l'ébullition, soit qu'on la sépare, on trouve toujours dans le liquide des traces sensibles d'acide formique. En effet, si après avoir traité par la dissolution alcoolique de potasse une certaine quantité d'éther sulfurique chloruré, et si, après avoir saturé exactement le liquide, on y verse un excès de nitrate d'argent, en ayant soin d'ajouter quelques gouttes d'ammoniaque (après avoir séparé le précipité qui se sera formé), on trouve que par l'ébullition le liquide devient noir, dégage de l'acide carbonique reconnaissable par le trouble de l'eau de chaux, et dépose en petite quantité une poussière noire, insoluble dans l'ammoniaque, soluble dans l'acide nitrique, d'où l'acide hydrochlorique la précipite sous la forme de chlorure d'argent. Des phénomènes semblables auront lieu si l'on traite de la même manière la matière huileuse décomposée par une dissolution alcaline bouillante.

J'ai décomposé une assez grande quantité d'éther sulfurique chloruré pour examiner cette huile mise en liberté par la potasse. Voici les résultats de son analyse :

1,527 gr. ont produit acide carb. 558, eau 137.

428 gr. ont donné chlorure d'argent 1,536 gr.

Cette composition est précisément la même que celle du chloroforme.

		Calculé.	Trouvé.
4 at. carbone . . . . .	153,04	10,24	10,10
2 hydrogène . . . . .	12,48	0,83	0,99
6 chlore . . . . .	1327,96	88,93	88,53

La quantité minime de chloroforme que la potasse met en liberté en agissant sur l'éther sulfurique chloruré, prouve évidemment que le chloroforme ne peut s'y trouver que comme matière étrangère, dont la présence explique la différence entre les nombres calculés et les nombres trouvés par l'analyse de l'éther sulfurique chloruré. J'ai dit plus haut que, lorsqu'on se limite à décomposer à froid l'éther sulfurique chloruré par l'alcool de potasse, on trouve dans le liquide de l'acide formique, comme si l'on avait décomposé par l'ébullition le chloroforme qui a été séparé. Cette circonstance, à elle seule, pourrait faire supposer que le chloroforme ne se trouve pas comme tel dans l'éther sulfurique chloruré, mais bien sous la forme de chloral.

Les observations suivantes confirmeront entièrement cette supposition.

On sait qu'une dissolution de chloral à la température ordinaire n'a aucune odeur, mais qu'en la chauffant l'odeur caractéristique de ce corps se manifeste. C'est ce qui arrive quand on chauffe l'eau dans laquelle a séjourné l'éther sulfurique chloruré brut. L'odeur du chloral est tellement caractéristique, qu'on ne peut pas s'y méprendre. D'ailleurs il y a un moyen beaucoup plus sûr pour constater la présence du chloral dans l'éther sulfurique chloruré brut :

Que l'on mette en contact avec un excès d'acide sulfurique concentré une certaine quantité d'éther sulfurique chloruré brut; l'acide sulfurique noircira, il y aura un dégagement abondant de gaz chlorhydrique, et le volume de l'éther chloruré diminuera considérablement. Lorsque l'action paraîtra s'arrêter, que l'on verse le liquide

noir poisseux et fumant dans une cornue, et que l'on chauffe légèrement : une petite quantité de liquide huileux distillera, et ce liquide aura tous les caractères tranchés du chloral.

Si on répète la même expérience sur le produit de la concentration de l'éther sulfurique chloruré brut, on obtiendra assez de chloral pour vérifier aisément sa composition et ses caractères.

On demandera peut-être comment il se fait que le chloral qui est volatil à  $+95^{\circ}$ , et très soluble dans l'eau, se trouve dans l'éther chloruré qui a été exposé à une température supérieure à  $+95^{\circ}$ , et a séjourné dans l'eau pendant long-temps. Mais si l'on considère que le chloral ne se trouve qu'en petite quantité dans l'éther chloruré, on expliquera facilement sa présence en l'attribuant à l'influence des masses.

Il est évident que la formation du chloral est un produit d'une action secondaire, et non pas de l'action directe du chlore sur l'éther.

Je tâcherai d'établir la nature de cette action secondaire, car cela me prètera l'occasion de parler de quelques phénomènes assez curieux.

Quand on traite par la potasse en dissolution dans l'alcool le produit de la concentration de l'éther sulfurique chloruré brut, la liqueur devient rouge foncé ; si l'on fait évaporer le liquide étendu d'eau, non seulement il se sépare à la surface une certaine quantité de matière noire, résineuse, qui rappelle la résine d'aldéhyde ; mais, pendant l'évaporation, il se manifeste cette odeur savonneuse, repoussante, que M. Liebig trouva dans l'eau alcaline qui avait servi à la décomposition de l'aldéhyde. De

plus, si l'on verse un excès de nitrate d'argent dans de l'eau qui est restée en contact avec de l'éther chloruré brut, et qu'après avoir séparé le précipité, on ajoute quelques gouttes d'ammoniaque, en chauffant, on voit immédiatement que les parois intérieures du récipient deviennent miroitantes et argentées.

Il y en a assez, je crois, pour affirmer que parmi les produits de l'action du chlore sur l'éther il y a aussi de l'aldéhyde. Mais, sans donner une importance trop grande à ces phénomènes, j'ai tenté d'isoler l'aldéhyde.

J'ai distillé très lentement à  $+ 40$  de l'éther chloruré brut, et j'ai fait arriver le produit de la distillation dans un mélange d'éther sulfurique et d'alcool anhydre plongé dans la glace fondante. Un courant de gaz ammoniac sec dans ce mélange a donné un précipité blanc floconneux; qui, loin d'être de l'aldéhydate d'ammoniaque, n'était que de l'hydrochlorate.

Cette expérience, négative dans ses résultats, m'a fait supposer que l'aldéhyde pouvait ne pas se trouver dans l'éther chloruré, mais bien se former par suite de la décomposition de quelque corps par le contact de l'eau. Effectivement, je n'avais trouvé d'indices évidens de la présence de l'aldéhyde que dans les circonstances où l'eau avait pu agir.

J'ai mis de l'eau distillée en contact avec une grande quantité de produit de la concentration de l'éther chloruré. Après quelques heures je l'ai chauffée, et j'ai fait arriver ce qui se dégagait dans un mélange étheralcoo-lique refroidi. Un courant de gaz ammoniac sec a produit dans ce mélange un dépôt, qui, bouilli avec de l'é-

ther acétique, a disparu en partie. Par le refroidissement, il y a eu précipitation de petits cristaux d'ammonialdéhyde, et sur le filtre il y avait de l'hydrochlorate d'ammoniaque. La quantité des cristaux d'ammonialdéhyde n'était pas suffisante pour faire une analyse; mais tous les caractères dont ils étaient pourvus, entre autres celui de dégager l'odeur suffocante d'aldéhyde, en les arrosant avec de l'acide sulfurique étendu, ne m'ont pas laissé le moindre doute sur leur entité.

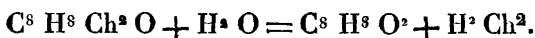
Il paraît donc que dans l'éther sulfurique chloruré brut on ne trouve pas d'aldéhyde, tandis qu'on en trouve dès que l'éther chloruré brut a été en contact avec l'eau. Quel est donc le corps qui par l'eau se convertit en aldéhyde? J'ai fait une foule de tentatives pour parvenir à l'isoler, mais les résultats négatifs qui ont toujours accompagné mes efforts me dispensent d'en rendre compte. Néanmoins, malgré l'absence d'une preuve directe, je n'hésiterai pas à en admettre l'existence; car il y a trop de données qui m'y autorisent.

Nous avons vu que la composition de l'éther sulfurique chloruré ne peut être autrement interprétée que par  $C^6 H^6 O Ch^4$ . Rien de plus probable que l'éther sulfurique, avant de s'assimiler 4 molécules de chlore, et d'en rejeter 4 d'hydrogène, ne s'en assimile seulement que deux. Il est plus rationnel d'envisager une action successivement progressive jusqu'à ce qu'elle soit arrêtée par la stabilité naturelle d'un produit naissant quelconque, qu'une action tombant d'un seul bond, pour ainsi dire, au dernier point de sa sphère d'activité, sans laisser de traces intermédiaires. N'est-il pas probable que le chlore transforme d'abord la molécule d'éther soumise à son ac-

tion en  $C^s H^8 Ch^2 O$ , pour la transformer plus tard par son action toujours constante en  $C^s H^6 Ch^4 O$  (1)?

Or, la formation de l'éther chlorhydrique a été constatée d'une manière précise. Quelle que soit la constitution de l'éther sulfurique, on ne pourra pas admettre la formation de l'éther chlorhydrique sans admettre dans le même temps la formation d'une quantité équivalente d'eau. Mais, dans le cas qui nous occupe, rien n'indique la présence de l'eau parmi les produits de l'action du chlore; il faudra donc que cette eau se fixe quelque part.

Mettons maintenant une molécule d'eau en contact avec une molécule d'un corps  $C^s H^8 Ch^2 O$ , il peut se faire qu'il se forme de l'acide chlorhydrique et de l'aldéhyde; car



L'aldéhyde produite par l'action de l'eau (provenant de la formation de l'éther chlorhydrique) sur l'éther hémichloruré (2), se trouvant à l'état naissant en présence du chlore, se convertirait en chloral. Ainsi le chloral serait le résultat de l'action du chlore sur l'aldéhyde (3), et non sur l'éther, et la formation de l'aldé-

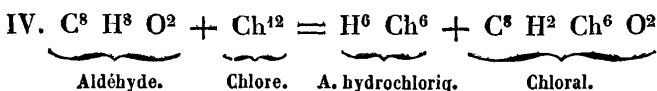
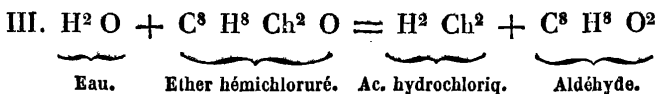
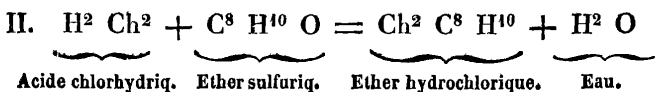
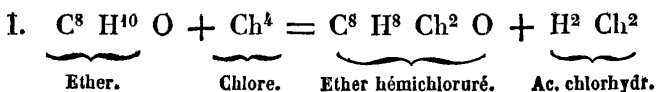
(1) M. d'Arcet fils a fait connaître sous le nom de chloréthéral un corps dont la composition se représente justement par  $C^s H^8 Ch^2 O$ . Ce corps, d'après M. Regnault, serait un produit de l'action du chlore sur l'éther sulfurique.

(2) J'appelle éther hémichloruré le premier produit hypothétique de l'action du chlore, seulement pour rendre le langage plus facile.

(3) M. Fehling a déjà fait des recherches sur l'action réciproque du chlore et de l'aldéhyde: il a constaté qu'il y a du chloral parmi les produits de cette action.

hyde ne serait pas non plus un résultat direct et immédiat de l'action du chlore sur l'éther, mais bien un résultat immédiat de l'action de l'eau sur l'éther hémichloruré.

Je crois qu'on ne pourra mieux concevoir tous les phénomènes qui donnent naissance au chloral pendant l'action du chlore sur l'éther sulfurique, qu'en les formulant par séries :



Il y a cependant un fait qui demande à être expliqué.

Si parmi les produits de l'action du chlore sur l'éther il existe réellement de l'éther hémichloruré, c'est parce que ce produit aurait échappé à l'action de l'eau provenant de la formation de l'éther chlorhydrique ; mais pourquoi n'y trouverait-on pas de l'aldéhyde, dont une partie devrait échapper également à l'action du chlore ?

J'ai dit plus haut que la formation de l'éther chlorhydrique n'est vraiment prononcée que dans les premières périodes de l'action ; d'ailleurs la formation de l'éther chlorhydrique ne peut nécessairement suivre que celle

de l'éther hémichloruré, car la condition essentielle de sa formation est la présence de l'acide chlorhydrique ; or, l'acide chlorhydrique ne peut être dans le commencement de l'expérience que le résultat de la chloruration de l'éther. Donc, quand l'eau paraît, elle trouve déjà de l'éther hémichloruré à attaquer, et l'on conçoit par cela même la formation de l'aldéhyde. Mais à mesure que l'action du chlore continue, la production de l'éther chlorhydrique diminue, et par conséquent celle de l'eau et de l'aldéhyde, tandis que celle de l'éther hémichloruré devra continuer tant qu'il y aura de l'éther sulfurique à attaquer. Si pour chaque molécule d'éther hémichloruré il se formait exactement une molécule d'éther chlorhydrique, le résultat définitif de l'action du chlore sur l'éther sulfurique serait du chloral ou de l'aldéhyde ; mais comme le résultat définitif est l'éther chloruré, et que la production de l'éther hémichloruré est plus abondante que celle de l'éther chlorhydrique, il est évident qu'il y a toutes les circonstances favorables pour la conversion complète de l'aldéhyde en chloral, tandis que ces mêmes circonstances n'existent pas pour la conversion complète de l'éther hémichloruré en aldéhyde.

Je reprendrai maintenant l'étude de l'éther sulfurique chloruré.

J'ai déjà dit que dans le liquide alcalin qui a servi à la décomposition de l'éther chloruré, on trouve un peu d'acide formique provenant de la décomposition du chloral qui se trouve en petite quantité mélangé à l'éther chloruré.

Il me reste à prouver qu'après le chlorure de potas-



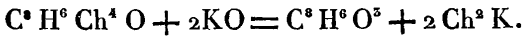
sium le produit le plus considérable est de l'acide acétique.

Que l'on sépare de la dissolution alcoolique de potasse, qui a servi à la décomposition de l'éther chloruré, le chlorure de potassium ; qu'on étende d'eau le liquide alcoolique, et qu'on mette de côté le chloroforme ; qu'on neutralise le liquide par de l'acide nitrique ; qu'on verse sur le liquide neutralisé un excès de nitrate d'argent pour faire précipiter tout le chlore du chlorure de potassium qui avait été dissous par l'alcool, et pour détruire par l'ébullition l'acide formique, après avoir ajouté quelques gouttes d'ammoniaque. Si l'on verse alors dans le liquide un petit excès de carbonate de potasse pour précipiter tout l'argent à l'état de carbonate, on aura une dissolution plus ou moins étendue de nitrate, carbonate et acétate de potasse. Il sera facile de séparer ce dernier sel des deux autres en desséchant le liquide et en traitant le résidu par de l'alcool très concentré. En évaporant l'alcool, on obtiendra l'acétate de potasse doué de tous ses caractères. Au surplus, en décomposant ce sel par l'acide sulfurique, on obtiendra par la distillation l'acide acétique, qui est très facile à reconnaître.

Maintenant, si on se reporte aux analyses de l'éther sulfurique chloruré, je crois qu'on ne pourra faire autrement que d'adopter la formule empirique  $C^8H^6Cl^4O$ . Si l'on fait abstraction de l'acide formique, qui provient d'une matière étrangère, on ne trouve dans les produits de la décomposition de l'éther chloruré par la potasse, que du chlore (chlorure de potassium) et de l'acide acétique (acétate de potasse). Il est évident que la potasse, en agissant comme corps oxidant sur l'éther chloruré,

change son oxigène contre des quantités équivalentes de chlore, donne naissance à du chlorure de potassium, et transforme l'éther chloruré en acide acétique.

Rien n'est plus simple que cette réaction.



Il m'importait de vérifier si, par l'action prolongée du chlore, l'éther chloruré aurait encore perdu de l'hydrogène et gagné du chlore. Il est vrai que, lors de la première expérience, j'avais fait agir le chlore sur l'éther sulfurique long-temps après qu'il n'y eut plus aucun indice de réaction; mais j'ai pensé que l'éther chloruré, se trouvant mêlé à beaucoup d'autres produits, aurait pu échapper à l'action successive du chlore; ce qui n'aurait pas eu lieu probablement si l'éther chloruré avait été isolé et débarrassé de toutes les impuretés. Aussi ai-je fait passer pendant douze heures du chlore à travers de l'éther chloruré à une température de + 90 à + 95, sans remarquer aucune sorte de réaction. Au surplus, après avoir lavé et desséché la matière, j'ai déterminé la quantité de chlore qu'elle contenait, et je l'ai trouvée identique avec celle qui s'y trouvait avant l'expérience. L'éther chloruré, exposé à un courant de gaz ammoniac sec, s'échauffe; la matière s'épaissit, entre en ébullition, noircit, dégage une fumée blanche et une odeur empyreumatique repoussante. Tout annonce une décomposition profonde. Différens traitemens que j'ai fait subir à la masse qui est restée après l'action de l'ammoniaque, m'ont donné des résultats qui ne méritent pas d'être rapportés.

Si l'éther sulfurique chloruré bien neutre est dissous

dans l'alcool absolument anhydre , si le gaz ammoniacque est bien sec, il n'y aura aucun indice de décomposition, si l'on excepte une légère coloration de la masse liquide. Après plusieurs heures d'action , si l'on verse de l'eau sur la dissolution, l'éther chloruré se précipitera doué de tous ses caractères. Si, au contraire, le gaz ammoniacque n'est pas bien sec, ou bien si l'alcool n'est pas chimiquement anhydre, on aura un précipité plus ou moins abondant d'hydrochlorate d'ammoniacque, une partie de l'éther disparaîtra, et l'on trouvera dans le liquide alcoolique de l'acétate d'ammoniacque.

L'action du potassium aurait mérité une étude approfondie ; mais la formation du chlorure de potassium qui se produit à sa surface empêchant l'action de marcher, il arrive que, pour obtenir un petit résultat, il y faut une grande quantité de potassium ; circonstance qui m'a forcé à considérer tout ce que j'ai fait sur l'action de ce corps plutôt comme un essai que comme une véritable étude.

Que l'on introduise dans un tube rempli de mercure de l'éther chloruré bien sec et bien neutre, que l'on y fasse arriver un fragment de potassium ; si toutes ces conditions sont exactement remplies, il n'y aura aucun phénomène ; mais si l'on élève la température, il y aura dégagement d'un gaz, et la surface du potassium blanchira. Pour avoir encore un dégagement de gaz, il faudra ajouter un autre fragment de potassium, etc., etc.

Ce gaz brûle avec une flamme verte. Rien que cette expérience annonce que l'action du potassium doit être intéressante ; car elle fait supposer que l'éther chloruré se transforme en un corps gazeux, perdant une partie de son chlore. Malgré les difficultés qui m'ont empêché d'é-

tudier ce corps gazeux comme je l'aurais voulu, je n'en ai pas moins tenté une expérience dont je crois utile de rapporter les résultats.

J'ai suivi, pour avoir une idée de sa composition, le même procédé que celui dont M. Regnault s'est servi pour analyser le produit gazeux qui se forme en décomposant l'huile des Hollandais.

J'ai fait tomber, au moyen d'un tube à robinet, dans une cornue contenant de l'éther chloruré convenablement chauffé, des fragmens de potassium. Le gaz qui se dégagait traversait une couche d'eau et puis un long tube de chlorure de calcium; enfin il traversait un tube incandescent contenant du peroxide de cuivre très pur; l'extrémité de ce dernier tube communiquait avec l'appareil ordinaire des analyses organiques. J'ai obtenu :

0,263 chlorure d'argent	=	chlore.....	0,065
0,160 acide carbonique	=	carbone....	0,044
0,049 eau	=	hydrogène..	0,005

Si l'on calcule ces rapports en prenant pour unité le nombre atomistique du chlore, on aura :

Chlore.....	at.	1
Carbone.....	»	3,92
Hydrogène....	»	2,88

D'après cet essai, l'éther chloruré perdrait, par l'action du potassium, la moitié de son chlore, et il deviendrait  $C^s H^s O Cl^s$ , ou éther sous-chloruré.

L'hydrogène sulfuré, lorsqu'il agit sur l'éther chloruré, donne naissance à deux corps cristallisés, dont l'un contient du soufre et point de chlore; et dont l'autre

contient du chlore et du soufre. J'ai dit *lorsqu'il agit*; car il m'est arrivé quelquefois de ne pas pouvoir obtenir de réaction, malgré que toutes les circonstances me parussent les mêmes que celles de l'expérience qui avait réussi.

Dès que le gaz sulfhydrique arrive dans l'éther chloruré, il y a une légère élévation de température et dégagement d'acide hydrochlorique; deux liquides distillent, l'un desquels est huileux, pesant et insoluble dans l'eau; l'autre est soluble dans l'eau et très fétide. Sans chauffer, la réaction ne dure pas long-temps; si on chauffe, la réaction continue, mais la masse s'altère, noircit, devient gluante, et, dans tous les cas, on finit par avoir un produit très peu abondant, tout en ayant employé une quantité considérable de matière. Si on abandonne à lui-même le produit de la distillation pendant quelques jours, il se prend en une masse molle, cristalline. On comprime cette masse entre des feuilles de papier buvard pour absorber la plus grande partie de l'huile qui la salit; on la traite par l'alcool bouillant; en se refroidissant, il laisse déposer une masse cristalline qui, regardée au microscope, présente une réunion confuse d'aiguilles prismatiques et de paillettes. On répète les traitemens alcooliques tant que la masse cristalline est composée exclusivement d'aiguilles prismatiques blanches, qui arrivent quelquefois par des cristallisations bien ménagées dans l'alcool à un développement de deux à trois lignes de longueur. Ces cristaux ont une odeur très légère qui rappelle le chlorure de soufre; ils sont fusibles entre  $+ 120$  et  $+ 123$ , et se solidifient en une masse cristalline dure et friable. Ils sont solubles

dans l'alcool et l'éther, insolubles dans l'eau, décomposables par une dissolution alcoolique de potasse, et les produits de la décomposition sont du sulfure de potassium et de l'acétate de potasse.

Les eaux-mères séparées des aiguilles que l'on vient de décrire, abandonnées à l'évaporation spontanée, laissent déposer une masse de paillettes qu'on purifie en les dissolvant plusieurs fois dans l'alcool, et en mettant de côté le précipité cristallin qui pourrait se former immédiatement par le refroidissement. Plus ces paillettes sont tirées des eaux-mères concentrées, plus elles sont pures.

Ces paillettes sont très grasses au toucher, jaunâtres, fétides, fusibles à une température de  $+ 70$  à  $+ 72$ , se figent en une masse molle feuilletée, et sont insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et l'éther, décomposables par une dissolution alcoolique de potasse, et donnent pour produit de la décomposition du sulfure et du chlorure de potassium et de l'acétate de potasse.

La séparation nette de ces deux matières est très difficile; il faut consacrer beaucoup de matière pour obtenir des échantillons bien purs. Tout ce qui est intermédiaire entre les deux produits extrêmes, n'étant qu'un mélange, ne peut servir qu'à induire en erreur.

Voici les résultats des analyses faites au moyen du bichromate de plomb pour déterminer la composition de ces deux corps.

I. 0,526 gr. paillettes fondues, tirées des eaux-mères, ont donné acide carb. 0,524, eau 0,168.

I. 0,481 gr. ont donné acide carb. 0,480, eau 0,157.

III. 0,199 gr. matière mêlée avec du carbonate de soude

et du chlorate de potasse, et projetés dans un creuset incandescent, ont donné 0,272 sulfate de baryte.

IV. 0,201 gr. matière calcinée avec la chaux caustique ont produit 0,335 chlorure d'argent.

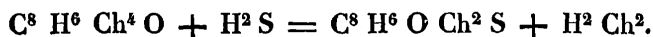
V. 0,227 gr. ont donné 0,372 chlorure d'argent.

	I.	II.	III.	IV.	V.
Carbone . . . . .	27,55	27,60	»	»	»
Hydrogène . . . . .	3,56	3,62	»	»	»
Soufre . . . . .	»	»	18,90	»	»
Chlore . . . . .	»	»	»	41,18	41,04

Ces rapports calculés en atomes donnent :

8 at. carbone . . . . .	305,748	28,12
6 hydrogène . . . . .	37,438	3,44
1 soufre . . . . .	201,165	18,50
2 chlore . . . . .	442,650	40,72
1 oxigène . . . . .	100,000	9,22
	<hr/>	
	1087,001	100,00

Si l'on se rappelle la composition de l'éther sulfurique chloruré =  $C^8 H^6 O Ch^4$ , on trouvera très simple la composition de la matière que l'on vient d'analyser. L'hydrogène sulfuré, en agissant sur l'éther chloruré, lui enlève deux atomes de chlore en lui cédant son équivalent de soufre, et un atome d'acide hydrochlorique se dégage.



J'appelle ce corps éther chlorosulfuré.

I. 0,226 gr. aiguilles prismatiques, premier produit du

traitement alcoolique, ont donné acide carb. 0,283 ;  
eau 0,088.

II. 0,293 gr. ont donné acide carb. 0,380, eau 0,121.

III. 0,203 gr. matière brûlée avec le chlorate de potasse  
et le carbonate de soude ont donné 0,691 sulfate de  
baryte.

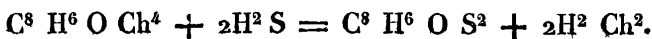
IV. 0,188 gr. ont donné 0,644 sulfate de baryte.

	I.	II.	III.	IV.
Carbone.....	35,56	35,86	»	»
Hydrogène....	4,46	4,58	»	»
Soufre.....	»	»	46,96	47,26

Par le calcul on a :

8 at. carbone.....	305,748	36,16
6 hydrogène....	37,438	4,42
2 soufre.....	402,330	47,58
1 oxigène.....	100,000	11,84
	845,516	100,00

En comparant cette formule avec celle de l'éther chloruré  $C^8 H^6 O Ch^4$ , on voit que 2 atomes de soufre ont substitué 4 atomes de chlore, en dégageant 2 atomes d'acide hydrochlorique.



Je nommerai cette substance éther sulfuré.

Il paraît donc que l'hydrogène sulfuré agit de deux manières sur l'éther chloruré : en enlevant deux et quatre atomes de chlore, et en les remplaçant par un et deux atomes de soufre.

Si la préparation de ces deux matières ne présentait



pas tant de difficultés, je n'aurais pas omis de chercher si la double action de l'acide sulfhydrique sur l'éther chloruré était simultanée ou successive. Mais je me suis cru assez heureux d'être parvenu à me procurer la quantité de matière nécessaire pour en étudier complètement la composition.

Maintenant que l'on a assez de renseignemens pour se faire une idée de la manière dont le chlore agit sur l'éther sulfurique, on passera à l'étude de la même action sur les combinaisons dans lesquelles l'éther sulfurique est considéré comme l'élément électro-positif, un acide organique étant l'élément électro-négatif.

*Action du chlore sur les éthers composés du troisième genre.*

Le chlore agit généralement sur tous les éthers composés de troisième genre, tantôt d'une manière très lente, tantôt d'une manière énergique. Quand il agit lentement, ce n'est qu'après long-temps, même en chauffant, que l'on aperçoit des légères fumées d'acide chlorhydrique ; et comme une partie de l'éther se décompose, l'acide libre vient entraver l'action du chlore, de sorte que plus on avance, plus l'action semble ralentir. Enfin, après trente à quarante heures d'action, examine-t-on l'éther qu'on croit chloruré, on y trouvera une quantité très petite de chlore. Les éthers que j'ai essayés, et qui semblent appartenir à cette classe, sont : les éthers citrique, pyrocitrique, pyrotartrique, chloropyromucique et oxalique ; l'éther mucique ne semble être attaqué d'aucune manière.

Les éthers qui réagissent vivement et promptement par l'action du chlore sont les éthers camphorique, cœnantique, acétique, formique et benzoïque. Ce n'est que sur ceux-ci que j'ai arrêté mon attention, désespérant, pour les premiers, de parvenir à un résultat satisfaisant.

Ne pouvant pas annoncer d'une manière générale les phénomènes qui se passent pendant l'action du chlore, je suis obligé de traiter particulièrement de chaque éther soumis à l'expérience.

### *Ether camphorique.*

Un courant de chlore sec dans de l'éther camphorique élève la température, fait dégager de l'acide hydrochlorique; la masse augmente de volume et jaunit. Qu'on la chauffe, elle devient incolore. Après refroidissement sa consistance est devenue très épaisse et rappelle l'acide camphovinique. On lave avec de l'eau alcalisée, qui devient brune, et puis avec de l'acool faible à plusieurs reprises, tant que la masse sera devenue neutre. On n'a qu'à dissoudre dans l'alcool absolu et à condenser dans le vide; à mesure que l'alcool s'évapore, on voit l'éther camphorique se précipiter au fond du récipient sous forme d'une huile épaisse et incolore. Ainsi préparé, l'éther camphorique chloruré est neutre, doué d'une saveur lente à se développer, mais très amère et persistante, d'une odeur agréable de calycanthus; il est soluble dans l'alcool et l'éther: il y faut 8 parties d'alcool pour en dissoudre une d'éther. Sa densité est = 1,386, moyenne de trois expériences, à + 14. En le chauffant

il devient très fluide ; son point d'ébullition est inconnu , car il se décompose avant de bouillir. La dissolution aqueuse de potasse n'agit pas , ou agit très lentement sur l'éther camphorique chloruré ; mais une dissolution alcoolique de potasse l'attaque , et produit une quantité considérable de chlorure de potassium. Si l'on verse de l'eau sur la dissolution alcoolique de potasse qui a servi à la décomposition de l'éther camphorique chloruré , rien ne se séparera , pourvu que l'éther ait été bien attaqué ; sans cela le liquide deviendrait laiteux. Que l'on neutralise la dissolution , et qu'on y verse un excès de nitrate d'argent ; que le précipité soit digéré pendant quelque temps dans de l'acide nitrique un peu étendu ; qu'on verse sur le liquide séparé du chlorure d'argent assez d'acide hydrochlorique pour précipiter l'argent qui se trouve en dissolution ; qu'on neutralise et qu'on verse de l'acétate de plomb , il y aura un précipité qui , traité par l'hydrogène sulfuré , donnera du sulfure de plomb , et dans le liquide on trouvera par l'évaporation de l'acide camphorique.

Il reste à examiner la dissolution de potasse qui a servi à décomposer l'éther camphorique chloruré , et qui a été déjà débarrassée de tout l'acide camphorique et de tout l'acide hydrochlorique par le nitrate d'argent.

On commence par verser du carbonate de soude pour précipiter l'argent de l'excès du nitrate d'argent ; on dessèche et on traite le résidu par l'alcool ; on a ainsi par l'évaporation un résidu d'acétate de soude.

Il est donc évident que le produit de l'action de la potasse sur l'éther camphorique chloruré est de l'acide hydrochlorique , de l'acide camphorique et de l'acide acé-

tique. Il se forme aussi une petite quantité de matière brune, qui rend l'acétate de soude et le camphorate de plomb, et par conséquent l'acide camphorique, très colorés.

Les réactions que je viens de signaler me font penser qu'il existe une certaine analogie entre l'éther camphorique chloruré et l'éther chloruré. En effet, celui-ci donne, par l'action de la potasse, de l'acide acétique; l'autre donne de l'acide acétique et de l'acide camphorique. Il me reste à vérifier si l'analyse élémentaire est d'accord avec cette apparente analogie.

I. 0,997 gr. éther camphorique chloruré ont donné acide carb. 1,536, eau 0,490.

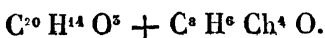
II. 0,623 gr. ont donné acide carb. 961, eau 299.

III. 0,562 gr. ont donné 0,802 chlorure d'argent.

	I.	II.	III.
Carbone.....	42,60	42,65	»
Hydrogène.....	5,45	5,32	»
Chlore.....	»	»	35,20

En atomes :

28 at. carbone.....	1070,11	43,14
20 hydrogène....	124,79	5,03
4 chlore.....	885,30	35,69
4 oxigène.....	400,00	16,14
	<hr/>	
	2480,20	100,00



Il paraît que dans les circonstances de l'expérience le chlore agit de préférence sur la base du sel, et non sur

l'acide. Il est très probable que si l'on faisait agir le chlore dans d'autres circonstances, sous l'influence solaire par exemple, les choses se passeraient tout autrement.

*Ether œnantique.*

Quelques instans après que l'éther œnantique a été exposé à l'action du chlore, il s'échauffe, jaunit et dégage une quantité considérable d'acide hydrochlorique. Lorsque la température de l'éther est retombée au degré normal, et que les fumées d'acide chlorhydrique ont cessé, on n'a qu'à chauffer légèrement avec une lampe à esprit de vin pour décolorer le liquide. On le lave successivement avec de l'eau alcalisée et avec de l'eau pure, et on le dessèche dans le vide de la machine pneumatique sur de l'acide sulfurique.

L'éther œnantique dans cette expérience augmente presque du double de son poids, acquiert une consistance sirupeuse, une odeur agréable, une saveur amère et repoussante; sa solubilité dans l'alcool diminue au point que, pour en dissoudre une partie, il y faut 15 à 16 parties d'alcool à 40. L'éther œnantique chloruré n'est pas volatil; à une température peu élevée il noircit, dégage de l'acide hydrochlorique, un liquide coloré qui n'est pas homogène, car sa densité croît à mesure que la distillation avance, et dans la cornue on trouve une matière noire fortement acide et poisseuse. Sa densité, comparée à celle de l'eau, est égale à + 1,2912 à la température de + 16,5. La dissolution aqueuse de potasse attaque lentement l'éther œnantique chloruré;

mais au bout de quelques jours la dissolution est complète. Si l'on verse un acide dans la dissolution, le liquide se trouble, et, après quelques minutes, on trouve au fond du récipient une huile très fluide, un peu colorée et acide, non volatile, soluble dans les alcalis carbonatés avec dégagement d'acide carbonique. Mais je parlerai de cette huile après que j'aurai fait connaître la composition de l'éther œnantique chloruré.

Si, après la séparation de l'huile acide que je viens d'indiquer, on traite le liquide de la même manière qu'on a traité l'éther camphorique chloruré décomposé par la potasse, on reconnaîtra facilement que les produits de la décomposition par les alcalis sont le chlore, l'acide acétique et l'huile acide.

I. 0,561 gr. éther œnantique chloruré ont donné acide carbonique 0,762, eau 0,271.

II. 0,994 gr. matière ont donné 1,960 chlorure d'argent.

III. 1,058 matière ont donné acide carbonique 1,446, eau 0,500.

IV. 0,873 gr. matière ont donné 1,716 chlorure d'argent.

	I.	II.	III.	IV.
Carbone. . . . .	37,55	»	36,84	»
Hydrogène. . . . .	5,36	»	5,24	»
Chlore. . . . .	»	48,64	»	48,49

En calculant ces nombres en atomes, on a :

36 at. carbone.....	1375,86	37,88
28 hydrogène.....	184,72	5,08
8 chlore.....	1770,95	48,76
3 oxigène.....	300,00	8,28
	<hr/>	
	3631,53	100,00

La composition empyrique de l'éther œnantique est :

36 carbone,  
36 hydrogène,  
3 oxigène.

La différence consiste donc en 8 atomes d'hydrogène de moins, et en 8 atomes de chlore de plus.

Il n'est pas possible de tirer aucune conséquence de ces faits avant de connaître la nature de l'huile acide.

L'huile séparée par les acides de la dissolution potassique de l'éther œnantique chloruré peut être presque complètement décolorée, en traitant par le charbon animal purifié la dissolution alcoolique du sel qui résulte de la combinaison de l'huile acide avec le carbonate de soude. Une fois que l'huile acide a été précipitée du sel de soude, on n'a qu'à la laver plusieurs fois avec de l'eau distillée bouillante, et à la dessécher dans le vide sur de l'acide sulfurique concentré. Préparée de cette manière, l'huile acide est presque incolore et sans odeur; elle a une saveur désagréable, une réaction acide; elle est très fluide, se décompose avant d'entrer en ébullition, et forme des sels avec les bases alcalines et métalliques.

Analysée par l'oxide de cuivre et par la chaux caustique, elle a donné les résultats suivans :

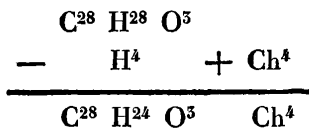
- I. 0,310 gr. ont donné acide carbonique 0,492, eau 0,177.  
 II. 0,452 gr. ont donné acide carbonique 0,726, eau 0,262.  
 III. 0,551 gr. ont donné acide carbonique 0,877, eau 0,326.  
 IV. 0,951 gr. ont donné 1,395 chlorure d'argent.  
 V. 0,612 gr. ont donné 0,893 chlorure d'argent.  
 VI. 0,641 gr. ont donné 0,943 chlorure d'argent.

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Carbone . . . .	43,88	44,41	44,01	»	»	»
Hydrogène ..	6,33	6,41	6,56	»	»	»
Chlore.....	»	»	»	36,18	35,99	36,29

Ces nombres donnent les rapports atomistiques suivants :

28 at. carbone.....	1070,118	44,45
24 hydrogène.....	149,755	6,22
4 chlore.....	885,300	36,87
3 oxigène.....	300,000	12,46
	<hr/>	
	2405,173	100,00

Si dans l'acide œnantique hydraté on substitue 4 de chlore à 4 d'hydrogène, on a précisément la composition de l'huile qu'on vient d'analyser.



Or, comme on a vu que les produits de la décomposi-

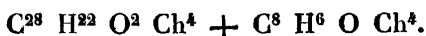


tion de l'éther œnantique chloruré sont le chlore, l'acide acétique, et cette huile qui représente l'acide œnantique, il est tout simple d'expliquer la substitution plus forte dans l'éther œnantique que dans le camphorique et le sulfurique, en considérant qu'elle s'exerce sur la base et sur l'acide.

Il me semble que l'acide œnantique chloruré doit se nommer *acide chlorœnantique*.

J'ai fait plusieurs tentatives pour analyser des chlorœnantes, mais j'ai trouvé que tous ces sels se décomposent par les lavages. C'est ce qui m'est arrivé au moins pour les sels à base d'argent et de cuivre.

D'après ces expériences il me semble que la formule de l'éther œnantique chloruré est :



### *Ether acétique.*

L'action du chlore sur l'éther acétique est très énergique. L'éther s'échauffe considérablement, de manière qu'il faut refroidir le liquide pour éviter qu'il entre en ébullition. Pendant quelque temps le chlore est complètement absorbé sans dégagement d'acide hydrochlorique. Lorsque le chlore commence à ne plus être absorbé, l'on voit paraître des vapeurs d'acide hydrochlorique, et peu à peu le dégagement devient très considérable. Si on dispose l'appareil de manière à pouvoir recueillir dans un récipient les produits qui sont entraînés par le courant de chlore et de gaz chlorhydrique, on remarquera facilement de l'éther hydrochlorique. Il est aussi aisé de

constater la formation de l'acide acétique ; car, si avant que l'action du chlore soit avancée on jette dans le liquide de la chaux caustique et qu'on distille, on aura pour résidu beaucoup d'acétate de chaux mêlé à du chlorure de calcium.

Lorsqu'il n'y a plus aucun indice d'action, et que le dégagement d'acide hydrochlorique a beaucoup diminué, on distille à une chaleur graduée jusqu'à ce que la masse commence à se colorer ; ce qui a lieu vers  $+ 110$  degrés. Le résidu liquide est limpide, acide, fumant ; si on le verse dans l'eau il disparaît en grande partie, et ce qui reste finirait par disparaître aussi, si on le laissait en contact avec ce liquide pendant plusieurs jours. L'eau qui aurait servi à la dissolution de cette dernière matière ne contiendrait que de l'acide acétique et de l'acide hydrochlorique. Une dissolution aqueuse de potasse ne l'attaque pas immédiatement ; mais une dissolution alcoolique l'attaque immédiatement avec formation de chlorure de potassium et d'acétate de potasse. Cette matière, bien lavée et desséchée dans le vide sur de l'acide sulfurique et de la chaux vive, est neutre ; elle est douée d'une odeur quelque peu acétique, d'une saveur poivrée irritant la gorge ; chauffée jusqu'à  $+ 110$ , elle commence à se colorer et à répandre des fumées d'acide hydrochlorique. Sa densité =  $1,301$  à  $+ 12$  C.

Les analyses suivantes ont été faites sur deux échantillons préparés séparément et à différentes époques des lavages.

I.  $0,565$  gr. matière qui était restée dans l'eau pendant vingt-quatre heures, ont donné acide carbonique  $0,625$ , eau  $0,205$ .

II. 0,630 gr. même matière ont donné acide carbonique 0,703, eau 0,223.

III. 0,527 gr. même matière ont donné chlorure d'argent 0,955.

IV. 0,702 gr. matière, qui était restée dans l'eau pendant quarante-deux heures, ont donné acide carbonique 0,780, eau 0,254.

V. 0,422 gr. même matière ont donné chlorure d'argent 0,770.

	I.	II.	III.	IV.	V.
Carbone . . . . .	30,58	30,85	»	30,72	»
Hydrogène . . . . .	4,02	3,92	»	4,01	»
Chlore . . . . .	»	»	44,70	»	45,00

Et en atomes :

16 at. carbone . . . . .	612,15	31,03
12 hydrogène . . . . .	74,87	3,80
4 chlore . . . . .	885,30	44,88
4 oxigène . . . . .	400,00	20,29
	<hr/>	
	1972,32	100,00

Comme l'action de la potasse sur l'éther acétique chloruré est très nette, je crois qu'on peut la formuler de cette manière :



### *Ether formique.*

L'éther formique, exposé à un courant de chlore sec à la température ordinaire, ne commence à dégager une quantité assez sensible d'acide hydrochlorique qu'après deux heures environ d'action; pendant tout le temps de

l'expérience, malgré que l'acide hydrochlorique se dégage par torrens, la température reste à l'état normal. Dans les premières périodes de l'expérience il y a formation d'éther chlorhydrique. De l'acide formique est également mis en liberté. Lorsque l'action commence à se ralentir, il faut élever légèrement la température. Après trente-six à quarante heures (pour 100 grammes de matière) il n'y a plus d'action. On distille lentement sans dépasser  $+ 90^{\circ}$ . Si l'on pousse la température jusqu'à  $+ 105^{\circ}$ , il y aura décomposition, et la matière brunira. Ce qui reste dans la cornue étant versé dans l'eau, diminue considérablement de volume; néanmoins une partie reste, sur laquelle l'eau n'exerce qu'une très faible action. Après quelques jours de contact avec l'eau, on met dans le vide ce qui reste sur de la chaux et de l'acide sulfurique. On a ainsi un liquide limpide à réaction faiblement acide, doué d'une odeur aromatique et d'une saveur très amère. Il est soluble dans l'alcool et l'éther, et décomposable très lentement par l'eau. Son point d'ébullition n'est pas déterminable; car il se décompose comme les autres éthers chlorurés avant son premier mouvement d'ébullition; une dissolution aqueuse de potasse attaque facilement l'éther formique chloruré, et donne naissance à du chlorure de potassium, à de l'acétate et du formiate de potasse. Sa densité = 1,261 à  $+ 16^{\circ}$  C.

Voici les résultats que l'on a obtenus par l'analyse de l'éther formique chloruré.

- I. 0,356 gr. matière ont donné 0,675 chlorure d'argent.
- II. 0,611 gr. ont donné acide carb. 0,528, eau....
- III. 0,789 gr. ont donné acide carb. 0,686, eau 0,205.

IV. 0,473 ont donné 0,896 chlorure d'argent.

	I.	II.	III.	IV.
Carbone.....	»	23,89	24,04	»
Hydrogène....	»	»	2,88	»
Chlore.....	46,77	»	»	46,73

En atomes :

12 at. carbone.....	458,622	24,21
8 hydrogène....	49,918	2,63
4 chlore.....	885,300	46,74
4 oxigène.....	400,000	26,42
	<hr/>	
	1793,840	100,00

Ce qui rentre dans la formule ordinaire :



### *Ether chloropyromucique.*

J'ai déjà publié, il y a deux ans, la manière dont le chlore agit sur l'éther pyromucique, et je rappellerai que le chlore se combine à l'acide sans substitution et sans porter atteinte à la base. Il est deux motifs qui m'ont décidé à revenir sur le même sujet : le premier, était de vérifier si l'éther chloropyromucique n'échangerait point de l'hydrogène pour du chlore par l'action prolongée de ce dernier corps, comme les autres éthers ; le second était l'opinion de M. Berzelius, qui a supposé que l'éther pyromucique, en se combinant à 8 atomes de chlore, se transformait en éther pyruvique et en chlorure carbonique.

J'ai fait passer à froid du chlore sec dans une quinzaine de grammes d'éther pyromucique pendant dix heures, sans rien remarquer qui indiquât une action, excepté les phénomènes qui accompagnent la chloruration ordinaire déjà connue. En élevant la température j'ai remarqué un faible dégagement d'acide hydrochlorique, mais aussi le liquide s'est coloré et a donné des indices de décomposition. Néanmoins j'ai continué à faire agir le chlore, en prenant toutes les précautions pour que la température ne dépassât pas le degré nécessaire au dégagement du gaz chlorhydrique. Après vingt-trois heures d'action, on a lavé avec de l'eau très légèrement alcaline, afin d'enlever l'acide hydrochlorique et le chlore qu'on n'aurait pas séparé par la chaleur. On a desséché dans le vide la masse liquide qui était un peu colorée, et dont le volume primitif avait considérablement diminué. A la couleur près, cette matière avait tous les caractères de l'éther chloropyromucique ordinaire. J'ai déterminé la quantité de chlore qu'elle contenait, pour voir si elle en était devenue plus riche.

0,481 matière ont donné chlorure d'argent 0,945 = à chlore 48,46 pour cent.

L'éther chloropyromucique ordinaire contient 50 pour 100 de chlore.

Je pense que l'acide pyromucique ne peut se combiner qu'avec 8 atomes de chlore, et je n'hésite pas à considérer comme tout-à-fait illusoire la perte de chlore qu'il éprouve par une action prolongée; à mon avis, plus l'éther chloropyromucique sera tourmenté et par le chlore et par une température élevée, plus il s'altérera; une partie de son chlore se dégagera sous la forme de gaz

chlorhydrique, les autres produits de la décomposition resteront mélangés avec l'éther inaltéré, et ils en déguiseront la véritable composition.

Je donnerai une preuve de ce que je viens de dire dans l'expérience suivante :

La matière contenant 48,46 de chlore pour cent a été soumise de nouveau à l'action du chlore à chaud pendant plusieurs jours; il y a eu dégagement lent d'acide hydrochlorique, et coloration progressive de la masse; après lavage et dessiccation dans le vide, on a trouvé que 0,483 gr. de matière ont donné 0,810 gr. chlorure d'argent, ou bien 41,37 de chlore pour 100 de matière.

D'après cela, il me semble que l'éther chloropyromucique doit être rangé parmi les éthers composés qui ne se laissent pas attaquer par le chlore; tels sont les éthers pyrotartrique, pyrocitrique, etc., etc.

J'ai décomposé tout ce qui me restait d'éther chloropyromucique par une dissolution aqueuse de potasse; j'ai concentré le liquide, et je l'ai saturé par de l'acide sulfurique, jusqu'à faible réaction acide. Après vingt-quatre heures, j'ai trouvé un précipité jaunâtre grenu, mêlé à une petite quantité de matière noire soluble dans les dissolutions alcalines, d'où elle pouvait être séparée par les acides. J'ai séparé la matière noire du précipité jaune grenu par de l'alcool, qui a dissous entièrement la matière jaune et quelques traces de matière noire. J'ai évaporé à sec la dissolution alcoolique: le résidu de l'évaporation était un peu coloré; mis en contact avec une dissolution de carbonate de soude, il s'est dissous avec effervescence. J'ai desséché et traité par l'alcool, qui, évaporé, a laissé une masse amorphe. Cette masse,

dissoute dans l'eau et évaporée à une température d'environ  $+ 50$ , a donné des agglomérations cristallines ayant l'apparence globulaire, mais qui, examinées au microscope, laissaient voir des groupes d'aiguilles très fines, réunies par une de leurs extrémités en un centre commun. Ce sel est soluble dans l'eau et l'alcool; cristallisé plusieurs fois, il donne par le nitrate d'argent un précipité soluble dans l'acide nitrique; brûlé sur une feuille de platine, il laisse un résidu de chlorure de sodium.

Je regrette de ne pas avoir obtenu assez de ce sel pour pouvoir étudier la nature de son acide; mais je crois pouvoir affirmer que ce n'est pas de l'acide pyruvique.

Si d'autres chimistes ne me préviennent pas, je me propose d'approfondir plus tard l'étude de l'éther chloropyromucique.

### *Ether benzoïque.*

Le chlore n'agit sur l'éther benzoïque qu'à une température de  $+ 60$  à  $+ 70^{\circ}$ . Pendant l'action, il y a dégagement d'acide chlorhydrique et d'éther hydrochlorique, que l'on peut reconnaître par le procédé indiqué plus haut. Lorsqu'on n'aperçoit plus d'action, on distille lentement la matière brute, jusqu'à ce que sa température soit arrivée à  $+ 190^{\circ}$ . Déjà elle est devenue noire, malgré qu'elle n'ait pas bouilli. Le liquide distillé est mis en contact avec de la chaux vive pendant quelques heures; on le distille de nouveau, sans le faire bouillir; car dès que l'ébullition commence, il se colore et répand des fumées abondantes d'acide hydrochlorique. Tout ce



qui aura été distillé entre  $+178$  et  $+180^{\circ}$  sera mis dans le vide pendant quelques jours sur de la chaux vive. La température à laquelle ce liquide entre en ébullition est  $+188$  à  $+190^{\circ}$ ; mais ce point augmente immédiatement à cause des produits de sa décomposition. Ce liquide est légèrement fumant, incolore, a une odeur suffocante qui s'approche de celle du chlorure de benzoyle. Un papier bleu plongé dans ce liquide ne change pas de couleur; mais dès qu'on l'expose à l'air, il rougit immédiatement, à cause de l'influence qu'exerce l'humidité; sa densité, comparée à celle de l'eau, est  $1,346$  à  $+10,8\text{ C}$ ; mis en contact avec l'eau, il se transforme après quelques heures en acides benzoïque, acétique et hydrochlorique.

I.  $0,490$  matière ont donné; chlorure d'argent,  $0,851$ .

$0,559$  de matière ont donné, acide carbonique  $0,890$ ,  
eau  $0,172$ .

II.  $0,502$  matière d'une nouvelle préparation ont donné  
 $0,863$  chlorure d'argent.

$0,626$  ont donné, acide carbonique  $0,985$ , eau  $0,197$ .

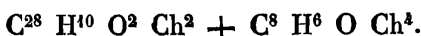
III.  $0,493$  ont donné, acide carbonique  $0,787$ , eau  $0,152$ .  
 $0,388$  ont donné  $0,665$  chlorure d'argent.

	I.	II.	III.
Carbone.....	44,00	43,50	44,34
Hydrogène.....	3,41	3,49	3,42
Chlore.....	42,81	42,41	42,28

En atomes :

36 at. carbone.....	1375,866	44,33
16 hydrogène.....	99,836	3,21
3 oxigène.....	300,000	9,68
6 chlore.....	1327,950	42,78
	<hr/>	
	3103,652	100,00

Ce qui peut représenter un atome de chlorure de benzoïle et un atome d'éther chloruré.



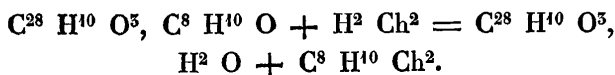
Mais avant de discuter la constitution de ce corps, il faut examiner ce qui reste dans la cornue, et qui n'a pas été distillé jusqu'à la température de  $+190^\circ$ . La matière qui reste dans la cornue est très colorée; si on continue à la distiller, on remarque qu'à  $+193^\circ$  elle entre en ébullition, et s'y maintient assez de temps pour distiller presque jusqu'à moitié. Dès que le thermomètre dépasse  $+195^\circ$ , il faut arrêter. On purifie le liquide obtenu en le faisant distiller plusieurs fois, et en mettant de côté les dernières et les premières portions; lorsqu'il entrera en ébullition à  $+194^\circ$ , et distillera complètement sans dépasser le  $+195^\circ$ , le liquide sera pur autant que possible. Ce liquide a tous les caractères, sans exception, du chlorure de benzoïle: odeur, densité, manière de réagir en contact avec l'eau, et composition élémentaire. Je ne comparerai pas le point d'ébullition, car je ne connais pas celui du chlorure de benzoïle, découvert par MM. Liebig et Wœhler.

Le résidu d'où on a séparé le chlorure de benzoïle, et qui ne peut entrer en ébullition que vers  $+200^\circ$ , est

un mélange composé en grande partie d'acide benzoïque, d'éther benzoïque, et d'une matière noire fluide et acide, avec quelque peu de chlorure de benzoyle.

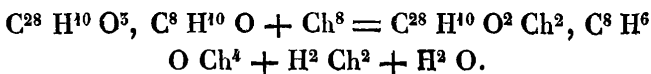
Maintenant je tâcherai d'expliquer de la manière que je crois la plus probable les phénomènes qui accompagnent la chloruration de l'éther benzoïque.

D'abord, la formation de l'éther hydrochlorique pendant l'expérience, et l'acide benzoïque libre que l'on trouve dans le résidu de la distillation de l'éther benzoïque chloruré, ne présentent pas de difficultés pour être expliqués : l'acide hydrochlorique naissant attaque l'éther benzoïque, forme de l'éther hydrochlorique, et de l'eau qui se combine à l'acide benzoïque anhydre mis en liberté.



La formation du corps qui distille avant  $+190^\circ$ , et qui renferme 6 atomes de chlore, peut être expliquée en admettant que l'acide de l'éther benzoïque est attaqué dans le même temps que la base.

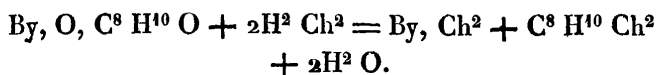
La manière dont ce composé se comporte quand il est mis en contact avec l'eau me fait croire qu'il contient  $\text{C}^8 \text{H}^6 \text{O} \text{Ch}^4$ , qui, comme on sait, donne par l'action de l'eau  $\text{C}^8 \text{H}^6 \text{O}^5$ , acide acétique. Il est donc tout simple de considérer ce composé comme une combinaison de chlorure de benzoyle et d'éther chloruré, dont la formation serait formulée de cette manière :



Ou bien 4 hydrogène de la base, remplacés par 4 de chlore, donneraient naissance à 2 acide hydrochlorique, dont 1 agirait sur l'acide benzoïque de l'éther, et formerait du chlorure de benzoyle, et de l'eau qui se dégagerait. Mais comme on n'aperçoit pas d'eau parmi les produits de la chloruration de l'éther benzoïque, il est possible que cette eau exerce une action décomposante sur le composé double, en le transformant en partie en acides acétique et benzoïque, acides qui, modifiés par le chlore ou bien à l'état normal, feraient partie du résidu noir dont j'ai parlé.

Pour ce qui a rapport à la formation du chlorure de benzoyle, ne pourrait-il pas se faire que l'acide hydrochlorique, en décomposant l'éther benzoïque pour former de l'éther chlorhydrique, et en trouvant de l'acide benzoïque anhydre et à l'état naissant, l'attaquât en produisant du chlorure de benzoyle, et de l'eau qui agirait à son tour sur le corps à 6 atomes de chlore? Dans ce cas, l'acide benzoïque libre proviendrait de la décomposition du composé double à 6 atomes de chlore, et il ne serait pas le résultat de la formation de l'éther hydrochlorique.

La production du chlorure de benzoyle pourrait se formuler de cette manière :



J'ai hâte de dire que je n'attache aucune importance à toutes ces interprétations; car il faut tâcher d'expliquer autant que l'on peut les faits qu'on observe, mais sans

oublier qu'au-delà de l'expérience tout est douteux et incertain.

---

Passons maintenant à l'étude de quelques éthers composés à base méthylique, pour vérifier si l'analogie incontestable qui existe entre l'alcool et l'esprit de bois se maintient sous l'influence du chlore.

*Action du chlore sur quelques sels à base d'éther méthylique.*

Peu de mots suffiront pour rendre compte des tentatives que j'ai faites sur l'éther méthylique. J'avais disposé un appareil de manière à ce que les deux gaz, chlore et éther méthylique, bien secs et bien purs, se rencontrassent dans un tube étroit, qu'on aurait pu échauffer si on l'avait jugé convenable. Une des extrémités du tube était engagée dans un récipient refroidi, afin de recueillir les produits liquides, s'il s'en formait. A peine l'expérience était-elle commencée, que des vapeurs d'acide hydrochlorique annoncèrent un commencement d'action; mais au bout de quelques minutes il y eut une détonation qui fit éclater l'appareil. Une seconde fois j'ai tenté l'expérience par le même procédé, et une explosion a eu lieu également.

*Acétate de méthylène.*

L'action du chlore sur l'acétate de méthylène a déjà été étudiée par M. Laurent. Ce savant est parvenu à transformer l'acétate de méthylène en un corps qu'il appelle

chloryle, dont la composition est  $C^{19} H^6 O^4 Ch^6$ . Ce corps, traité par la potasse, met en liberté un autre corps composé de  $C^4 H^2 Ch^2$ . Quoique j'aie fait agir le chlore sur l'acétate de méthylène pendant très longtemps, je n'ai jamais pu obtenir que des produits renfermant 48 de chlore pour 100 de matière. Tous ces produits, traités par la potasse, étaient décomposés sans mettre en liberté aucun autre corps qu'une matière volatile très piquante, et douée d'une odeur caractéristique qui m'a semblé être la même que celle dont M. Laurent a fait mention dans son travail. Mais comme j'ai toujours opéré à une température élevée, il est plus que probable que j'ai détruit le chloryle à mesure qu'il se formait. D'après cela, je crois inutile de déclarer que mes expériences, n'étant pas comparables à celles de M. Laurent, elles ne peuvent en aucune manière infirmer le travail de ce chimiste distingué.

On a fait arriver du chlore sec dans de l'acétate de méthylène pur, à la température ordinaire : la masse s'est échauffée, et le chlore a été complètement absorbé pendant deux heures. Après ce temps, la température est devenue normale, et le chlore a cessé d'être absorbé. On a élevé graduellement la température jusqu'à  $+60^\circ$  ; il y a eu un dégagement considérable de gaz chlorhydrique, et beaucoup d'acide acétique a été mis en liberté. Lorsque, malgré la température élevée, il n'y a plus eu aucun indice d'action, on a distillé jusqu'à coloration du résidu dont la température était de  $+143^\circ$  ; on a lavé ce résidu avec une dissolution faible de potasse, et puis avec de l'eau où il a séjourné tant que sa composition est devenue constante ; j'ai suivi enfin le même procédé

qui m'a servi à purifier l'éther chloruré, l'éther acétique chloruré, etc., etc.; puis je l'ai desséché dans le vide sur de l'acide sulfurique et de la chaux.

L'acétate de méthylène chloruré est limpide, incolore, il brûle avec une flamme jaune dont la base est verte; sa densité, comparée à celle de l'eau, est 1,25; il est neutre; a une odeur acétique, piquante, une saveur sucrée d'abord, alliacée, et très brûlante ensuite; il entre en ébullition entre  $+145$  et  $+148^{\circ}$ , mais à  $+138^{\circ}$  il commence à se colorer et à répandre des fumées; en contact avec l'eau, il se décompose lentement en acide formique, acide acétique et acide hydrochlorique; une dissolution concentrée de potasse dans l'eau l'attaque facilement, et le décompose, en donnant des produits identiques avec ceux donnés par l'eau; si on l'attaque par une dissolution alcoolique de potasse, il y a une réaction tumultueuse et instantanée. Dans tous les cas, l'acétate chloruré disparaît complètement; on remarque seulement une petite quantité d'une substance volatile qui irrite les yeux. Moins l'acétate de méthylène est pur, plus on y trouve de cette matière volatile; car si l'on traite par la potasse le produit de la distillation, qui contient beaucoup moins de chlore que le résidu, et qui est par conséquent beaucoup moins pur, il y a un tel dégagement de cette matière volatile, que, faute de précaution, on peut en avoir les yeux malades.

I. 0,481 matière ont donné, acide carbonique 0,460; eau 0,136.

II. 0,505 ont donné 0,983 chlorure d'argent.

III. 0,472 ont donné, acide carbonique 0,441, eau 0,129.

IV. 0,406 ont donné 0,792 chlorure d'argent.

V. 0,662 ont donné, acide carbonique 0,614, eau

.....

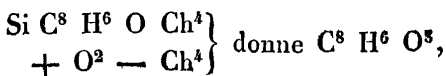
VI. 0,385 ont donné 0,758 chlorure d'argent.

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Carbone ...	26,45	»	25,83	»	25,64	»
Hydrogène .	3,13	»	3,03	»	»	»
Chlore.....	»	48,02	»	48,12	»	48,57
12 at. carbone.....			458,622		25,58	
8 hydrogène.....			49,918		2,78	
4 chlore.....			885,300		49,33	
4 oxigène.....			400,000		22,31	
			1793,840		100,00	

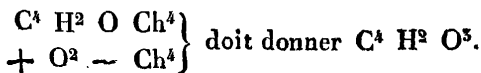
L'action de l'eau et des alcalis sur cette matière permet de la formuler de la manière suivante :



L'analogie entre l'acétate de méthylène chloruré et les composés à base d'éther chloruré est frappante. Si ceux-ci donnent par les alcalis de l'acide acétique, les corps correspondans à base d'éther méthylique chloruré doivent donner par l'action des alcalis de l'acide formique.



il est évident que





Du reste, l'analogie entre l'alcool et l'esprit de bois a été si bien établie, que de pareils résultats auraient pu être prévus.

*Oxalate de méthylène.*

Le chlore agit très lentement sur l'oxalate de méthylène. Comme ce composé est solide, il faut qu'il soit entretenu à l'état de fusion pour que le chlore puisse agir.

Quand on a fait passer du chlore pendant quinze jours à travers une demi-livre d'oxalate de méthylène, c'est à peine s'il y en a une demi-once qui soit devenue stablement liquide; le reste se solidifie en cristallisant, sans donner aucun indice d'avoir été attaqué. Aussi cette expérience est très longue et fatigante, et puis elle mène à des résultats qui ne méritent d'être rapportés que par leur bizarrerie.

Quand on a obtenu une certaine quantité de liquide, il faut le soumettre de nouveau à l'action du chlore; car ce liquide contient en dissolution une masse d'oxalate de méthylène. En effet, si on le distille, on a un résidu considérable d'oxalate de méthylène.

On aura un indice que l'action du chlore sur ce liquide est avancée, lorsqu'en en versant une goutte dans l'eau elle s'y dissoudra entièrement avec effervescence.

Le liquide chloruré est jaune et fumant; par une légère chaleur on peut le décolorer. On en distille la moitié environ en fractionnant les produits. Le résidu n'est qu'un mélange d'oxalate de méthylène, d'acide oxalique et d'oxalate de méthylène chloruré. Chaque fraction du li-

quide distillé doit être essayée en la décomposant par l'eau. Tant qu'un peu d'acide carbonique se trouvera dans le gaz qui se dégagera, le produit devra être considéré comme mauvais. Enfin, on ne gardera que les fractions qui ne donneront que de l'oxide de carbone pur. Parce que je viens de dire, on concevra facilement combien il doit être long et difficile de se procurer une petite quantité de cette matière. Pour donner une idée plus exacte des faits, je dirai que, d'une demi-livre d'oxalate de méthylène, au bout d'un mois de travail, je n'ai pu retirer que quelques grammes de produit, donnant de l'oxide de carbone pur par sa décomposition.

Qu'on ne croie pas qu'il y ait quelque rapport de dérivation entre l'acide carbonique et l'oxide de carbone, dégagés pendant la décomposition de la matière. J'ai trouvé que, la quantité d'oxide de carbone étant toujours la même, celle de l'acide carbonique diminuait graduellement, à mesure que les produits de la distillation devenaient moins volatils. Au surplus, le maximum du rapport que j'ai trouvé entre l'acide carbonique et l'oxide de carbone est comme 1 à 15,5.

L'on sait que le chlore, en agissant sur l'acide oxalique libre, le convertit en acide carbonique. Il est donc plus que probable que la production de l'acide carbonique tient à la décomposition d'un peu d'acide oxalique chloruré.

L'oxalate de méthylène chloruré, préparé de cette manière, est limpide, volatil, et mis dans l'eau, il produit immédiatement une effervescence, avec dégagement d'oxide de carbone pur; et si l'on fait l'essai dans une petite quantité d'eau, on verra l'acide oxalique se précipi-

ter en cristaux, tandis que dans l'eau on trouvera de l'acide hydrochlorique, sans aucune trace d'acide formique. Exposé à l'air humide, il se transforme bientôt en une masse cristalline d'acide oxalique.

Rien que par sa décomposition dans l'eau, on peut se former une idée de la nature de ce corps.

Les phénomènes apparens indiquent que l'oxide de carbone représente un chlorure de carbone, qui aurait changé son chlore pour de l'oxigène; et comme la composition de l'oxide de carbone produit serait équivalente à celle du chlorure de carbone détruit, il en résulte que ce chlorure de carbone serait  $C^2 Ch^2$ , ce qui serait d'accord sous un certain rapport avec la chloruration de l'acétate de méthylène, et avec celle des composés à base d'éther sulfurique. En effet, ici comme ailleurs nous aurions 4 d'hydrogène, substitué par 4 de chlore.

Mais pourquoi, dans l'acétate de méthylène, l'oxigène, en remplaçant le chlore, forme-t-il de l'acide formique, et ne détache-t-il pas le carbone des autres élémens pour former de l'oxide de carbone; comme dans l'oxalate de méthylène? Pourquoi, d'après les réactions, sommes-nous obligé de formuler l'acétate de méthylène chloruré d'une manière différente de l'oxalate de méthylène chloruré?

Dans le premier cas, nous avons  $\overline{A} + C^4 H^2 O Ch^4$ ; dans l'autre cas, nous avons  $\overline{O} + C^4 Ch^4 + H^2 O$ .

L'oxalate de méthylène chloruré, préparé de la manière que j'ai indiquée, est bien loin d'avoir la composition que fait présumer la réaction nette qu'il éprouve en contact avec l'eau. En comparant entre eux les produits

de la décomposition par l'eau, on voit que c'est un mélange, en proportions variables, d'oxalate de méthylène chloruré et d'acides oxalique et hydrochlorique. Le rapport de ces deux acides est d'atome à atome.

Je donnerai un exemple d'une analyse faite par l'eau sur un échantillon qui ne donnait pas la moindre trace d'acide carbonique, et qui se dissolvait complètement dans l'eau, sans laisser de résidu huileux.

0,850 gr. ont donné :

Oxide de carbone, correction faite, 64 centim. cubes.

Chlorure d'argent, 1,710 gr.

Chaux caustique, provenant de la calcination de l'oxalate de chaux, 0,260 gr.

Ce qui correspond à

Carbone.....	0,035
Chlore.....	0,422
Acide oxalique anhydre...	0,330
Oxigène, hydrogène, perte	0,063
	0,850

Si par le calcul on emploie proportionnellement assez de chlore, d'acide oxalique anhydre, d'oxigène et d'hydrogène, pour faire avec la totalité du carbone de l'oxalate de méthylène chloruré, ce qui reste, comparé ensemble, se trouve dans le rapport d'un atome d'acide hydrochlorique et un atome d'acide oxalique, supposé contenir un atome d'eau. C'est le moment de rappeler qu'en général les éthers composés, traités par le chlore, mettent en liberté de l'acide à l'état hydraté.

Les différentes analyses que j'ai faites sur deux échantillons de cette matière m'ont donné des résultats analo-

gues, en ce que le chlore et l'acide oxalique, qui n'entraient pas par le calcul en combinaison avec le carbone, étaient toujours dans le rapport d'équivalent à équivalent. Je pense qu'il serait possible de parvenir à séparer le véritable oxalate de méthylène chloruré du double acide qui lui est mélangé; mais pour cela, il faudrait des quantités considérables de matière, dont la préparation demanderait plusieurs mois.

Quoique je n'aie pas prouvé d'une manière directe et positive que l'oxide de carbone donné par l'oxalate de méthylène chloruré, mis en contact avec l'eau, provient de la décomposition d'un chlorure de carbone correspondant, toutefois il me semble qu'on ne peut lui reconnaître d'autre origine.

J'insiste sur la circonstance que, lors même qu'il y a dégagement simultané d'oxide de carbone et d'acide carbonique, celui-ci est dans une proportion si faible relativement à celle de l'oxide de carbone, qu'on ne peut pas attribuer leur dégagement à la décomposition de l'acide oxalique.

### *Benzoate de méthylène.*

Le benzoate de méthylène commence par absorber le chlore, sans donner aucun indice de réaction. Quand le chlore ne paraît plus être absorbé, on chauffe presque à ébullition; il y a dégagement d'acide hydrochlorique mêlé d'un peu d'hydrochlorate de méthylène, reconnaissable par sa saveur et sa manière de brûler. Lorsqu'il n'y aura plus dégagement d'acide hydrochlorique, malgré une température de  $+100^{\circ}$ , on distillera le liquide dans

lequel on aura plongé la boule d'un thermomètre. La température s'élèvera peu à peu jusqu'à  $+194^{\circ}$ , point où elle s'arrêtera pendant la distillation de presque toute la masse. Ainsi, en partant de la température initiale jusqu'à  $+194^{\circ}$ , il n'y aura de distillé que très peu de matière sur plusieurs onces : de  $+194$  à  $+195^{\circ}$  il y aura les trois quarts environ de la masse ; au-delà de  $+195^{\circ}$ , il faudra arrêter la distillation, car le résidu sera noir, épais, et ce qui distillera sera très coloré. Le résidu m'a semblé n'être qu'un mélange d'acide benzoïque, de benzoate de méthylène, et probablement de benzoate de méthylène chloruré, à en juger par la grande quantité d'acide formique qu'on en tire en traitant ce résidu par la potasse, le nitrate d'argent, etc., etc.

Le produit distillé avant  $+194^{\circ}$  est très peu considérable, n'a pas de point fixe d'ébullition, et, décomposé par la potasse, il donne de l'acide benzoïque, du chlorure de potassium et de l'acide formique. Le produit distillé entre  $+194$  et  $+195^{\circ}$ , traité par la potasse, a donné des traces d'acide formique, et en le distillant il a laissé un petit résidu noir et fumant ; pour le purifier, on l'a distillé autant de fois qu'il a laissé un résidu et qu'il s'est coloré pendant la distillation. Après cinq distillations, j'ai obtenu un liquide incolore, transparent, bouillant entre  $+194$  et  $+195^{\circ}$ , distillant sans altération et sans laisser de résidu ; ce corps a tous les caractères chimiques et physiques du chlorure de benzoyle. En voici l'analyse, qui mettra hors de doute son identité :

1,104 gr. de matière ont donné 1,107 gr. de chlorure d'argent ;

0,601 gr. de matière ont donné 1,301 gr. d'acide carbonique, 0,199 gr. d'eau.

	Trouvé.		Calculé.	
Carbone....	59,85	C <sup>28</sup> ....	1070,18	60,02
Hydrogène..	3,67	H <sup>10</sup> ....	62,50	3,51
Chlore.....	24,73	Ch <sup>2</sup> ....	452,64	24,92
Oxigène....	11,75	O <sup>2</sup> ....	200,00	11,55
	100,00		1775,32	100,00

Cette composition est la même que celle du chlorure de benzoyle.

Si l'on se rappelle ce qui s'est passé lors de l'action du chlore sur l'éther benzoïque, on sera frappé de la grande analogie qui existe entre ces deux expériences. Il est vrai que je n'ai pas isolé un corps analogue à celui que j'ai pu isoler dans l'éther benzoïque chloruré, savoir : un composé de chlorure de benzoyle et d'éther méthylique chloruré. Mais quand on réfléchit au dégagement de l'hydrochlorate de méthylène, à la formation de l'acide formique par l'action de la potasse sur le premier produit et sur le résidu de la distillation du benzoate de méthylène chloruré ; quand on pense enfin à la nature du résidu, composé en grande partie d'acide benzoïque et d'une matière altérée, on est contraint de voir une exacte répétition de tout ce que nous avons vu dans l'éther benzoïque. Il est possible que la combinaison double de chlorure de benzoyle et d'éther méthylique chloruré ne se soit pas formée ; il est aussi possible qu'elle se soit formée, mais qu'elle ait été détruite, ou bien qu'elle m'ait échappé.

Comme les hypothèses que j'ai avancées sur les phé-

nomènes qui accompagnent l'action du chlore sur l'éther benzoïque sont également applicables aux phénomènes qui accompagnent l'action du même agent sur le benzoate de méthylène, je me crois dispensé de les reproduire.

Malgré quelques différences apparentes qui se sont présentées dans le cours des expériences que je viens d'exposer, ~~on ne peut s'empêcher de~~ remarquer une certaine uniformité qui vient de ce que dans tous les éthers soumis à l'action du chlore, 4 atomes de ce corps se substituent à 4 atomes d'hydrogène. Frappé par ce fait, qu'on peut appeler général, au moins pour les cas dont je viens de rendre compte, j'ai pensé que l'action du chlore sur certains corps qui ont été considérés comme des éthers basiques aurait pu, sinon éclairer leur nature, au moins reculer les limites très bornées de ce qu'on sait sur leur histoire.

### *Recherches sur le forméthylal.*

Le composé appelé par M. Dumas forméthylal a été découvert par M. Gregory, en distillant un mélange d'esprit de bois, d'acide sulfurique et de peroxide de manganèse. La composition de ce corps, déterminée d'abord par M. Kane, et plus tard par M. Dumas, est représentée par  $C^{16} H^{20} O^6$ . Cette formule a été confirmée par la densité de sa vapeur. Quant à la nature de cette substance, on a cru lui trouver une grande analogie avec l'acétal, et on l'a supposée un formiate méthylique tribasique; supposition, du reste, qui trouve un certain degré de probabilité dans le fait avéré que le forméthyl-



la donne, par l'action des alcalis, de l'esprit de bois et de l'acide formique.

L'existence d'un éther composé polybasique est un fait de la plus haute importance pour quelques questions théoriques; aussi suis-je étonné qu'on n'ait pas approfondi davantage l'examen du forméthylal, dont la densité de sa vapeur en fait au surplus un corps très remarquable (1). Avant d'entreprendre des expériences sur ce corps, j'ai voulu faire quelques tentatives pour voir si les caractères chimiques dont il est doué sont d'accord avec l'interprétation qu'on a donnée à son analyse.

Le moyen le plus simple m'a semblé celui de décomposer par les alcalis une quantité connue de forméthylal, et d'en doser l'acide formique. Si le forméthylal est un formiate tribasique de méthylène  $C^4 H^2 O^6$ ,  $3C^4 H^6 O$ , il est clair qu'il doit donner 38,81 d'acide formique anhydre pour 100 de matière. Mais avant de décrire la manière dont je me suis servi pour doser l'acide formique, je crois nécessaire de prouver que j'ai opéré sur le véritable forméthylal. Ainsi, je vais donner l'analyse de la matière que j'ai employée dans mes expériences.

Le forméthylal dont je me suis servi est limpide; sa vapeur est très dense, car on la voit tomber comme la vapeur d'éther sulfurique; l'odeur en est très agréable, et rappelle l'éther acétique; il est très volatil, et entre en ébullition entre  $+39,5$  et  $+40^{\circ},5$ , sous la pression de 0,75.

0,336 gr. ont donné 0,290 gr. d'eau et 0,5535 gr.

(1) M. Dumas a trouvé que le forméthylal donne six volumes de vapeur.

d'acide carbonique, ou bien 45,54 carbone et 9,58 hydrogène. La composition, calculée d'après les analyses de M. Dumas et de M. Kane, est 45,8 carbone et 9,2 hydrogène. Une seconde analyse m'a donné des résultats complètement semblables.

Pour en opérer la décomposition, afin d'en doser l'acide formique, j'en ai mis une certaine quantité dans un petit flacon bouché à l'émeri. A l'instant où je débouche le flacon, je le plonge dans de l'alcool, contenu dans un grand flacon à large goulot, fermant aussi à l'émeri. Après quelques minutes, j'introduis, à longs intervalles, de petits fragmens de potasse caustique, jusqu'à ce que l'alcool en soit saturé. Après deux ou trois jours, je distille pour séparer l'alcool, et je neutralise le résidu par l'acide nitrique; je verse un peu d'ammoniaque et du nitrate neutre d'argent, et je fais bouillir; de temps en temps je filtre pour séparer le dépôt d'argent métallique, et je recommence l'ébullition tant qu'il y a formation de dépôt métallique; je lave ce que je trouve sur le filtre avec de l'ammoniaque caustique, je le dissous dans l'acide nitrique, et je le précipite avec de l'acide hydrochlorique.

Un atome de chlorure d'argent représente un demi-atome d'acide formique; car on sait que pour convertir en acide carbonique un atome d'acide formique il faut deux atomes d'oxigène, et par conséquent la réduction de deux atomes d'oxide d'argent  $C^4 H^3 O^3 + O^2 = C^4 O^4 + H^2 O$ .

Dans une première expérience, 0,547 gr. de forméthylal m'ont donné 0,612 gr. de chlorure d'argent, ce qui correspond à 14,49 d'acide formique anhydre pour

100. Dans une seconde expérience, 0,853 gr. m'ont donné 0,945 gr. de chlorure d'argent, c'est-à-dire 14,35 pour 100.

En voyant cette différence, j'ai supposé que trois jours de contact avec la solution alcoolique de potasse ne suffisaient pas pour décomposer le forméthylal ; aussi ai-je répété une expérience où le contact avait duré pendant cinq jours, et le résultat a été 14,50 pour 100.

Craignant que le procédé de dosage ne fût pas exact, j'étais décidé à en chercher un meilleur ; mais j'ai voulu, avant d'entreprendre de nouveaux essais, examiner en détail ce qui se passe lorsque l'on met le forméthylal en contact avec les dissolutions alcalines.

J'ai introduit dans un tube gradué 100 volumes de forméthylal, et j'y ai ajouté peu à peu de l'eau jusqu'à dissolution complète, ce qui n'a eu lieu qu'à 176 volumes. La température de l'air était  $+18,5^{\circ}$ . J'ai jeté dans cette dissolution un petit fragment de potasse, et j'ai bouché immédiatement le tube. Dès que la potasse est arrivée au contact du liquide, une ébullition très vive s'est manifestée, et une couche d'une matière éthérée est montée à la surface. J'ai répété tant qu'il y a eu réaction. La couche éthérée était de 70 volumes ; 30 volumes avaient donc disparu. J'ai agité plusieurs fois, et le volume est resté constant. Avec une pipette j'ai séparé le liquide éthéré, et je l'ai distillé sur du chlorure de calcium.

La dissolution de potasse, examinée avec la plus scrupuleuse attention, ne contenait que de l'acide formique et de l'esprit de bois. Je me suis assuré que le liquide éthéré n'est point du forméthylal échappé à l'action de la potasse, en le dissolvant dans l'eau, et en projetant

dans la dissolution des fragmens de potasse caustique. A la fin de l'expérience, la couche éthérée qui s'était formée à la surface n'avait rien perdu de son volume primitif.

J'appelle ce liquide *méthylal*.

Le méthylal est limpide, a la même odeur que le forméthylal, exige 3 volumes d'eau pour se dissoudre; la potasse le sépare de l'eau; il est soluble dans l'alcool et l'éther, bout à  $+42^{\circ}$  C, sous la pression de 0,7615; sa densité, comparée à celle de l'eau, est 0,8551.

- I. 0,4555 ont donné, eau 0,426, acide carbonique 0,785.  
 II. 0,530 ont donné, eau 0,510, acide carbonique 0,9215.

	I.	II.	Moyenne.
Carbone . . . . .	47,65	48,07	47,86
Hydrogène . . . . .	10,38	10,68	10,53

En atomes :

3 at. carbone . . . . .	47,84
4 hydrogène . . . . .	10,41
1 oxigène . . . . .	41,75
	100,00

La densité de la vapeur du méthylal confirme exactement cette analyse.

Excès du poids du ballon plein de vapeur sur le ballon plein d'air . . . . .	0,4010
Capacité du ballon . . . . .	347 <sup>cc</sup> ,5
Température de la vapeur . . . . .	$+100^{\circ}$
Baromètre . . . . .	0 <sup>m</sup> ,750

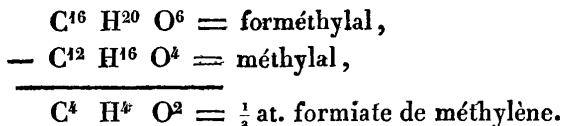
Température de l'air . . . . .	+16°,5
Air mêlé à la vapeur et mesuré à	
+16°,75, pression 0 <sup>m</sup> ,75 . . . . .	16 <sup>cc</sup> ,5
Poids du litre de vapeur à 0° et 0 <sup>m</sup> ,75	3,411

Densité de la vapeur . . . . . 2,625

En partant de la formule du forméthylal, d'où dérive le méthylal, il est évident que la formule très simple donnée par les analyses élémentaires du méthylal doit être quadruplée. On aura donc C<sup>12</sup> H<sup>16</sup> O<sup>4</sup>, ou bien :

12 vol. carbone . . . . .	5,056	
16     hydrogène . . . . .	1,100	
4     oxigène . . . . .	4,410	
		<hr/>
		10,566
		<hr/>
		4
		<hr/>
		= 2,641

On est immédiatement frappé du rapport qui existe entre le méthylal et le forméthylal. En effet, si l'on soustrait de la formule du forméthylal celle du méthylal, il reste exactement un demi-atome de formiate de méthylène, ce qui est à peu près conforme à l'expérience.



Je rappellerai que l'expérience, au lieu de donner 17,41, ou un demi-atome d'acide formique, a donné 14,42.

D'après ces expériences, il me semble avoir atteint

le but principal que je m'étais proposé, savoir : de vérifier si le forméthylal était ou n'était pas un éther tribasique ; je crois avoir établi qu'il n'est pas un éther tribasique, tout en ayant trouvé, comme on pouvait s'y attendre, très exactes les expériences que M. Kane et M. Dumas ont faites sur ce corps.

L'action du chlore sur le forméthylal devient donc pour moi tout-à-fait secondaire dès que ce corps ne se range plus parmi les éthers.

Ce qui va suivre établira, j'espère, que le forméthylal est un mélange formé, pour la plus grande partie, de formiate de méthylène et de méthylal.

Si l'on fait bouillir une quantité assez considérable de forméthylal, en observant attentivement la température indiquée par le thermomètre, on trouve qu'elle augmente très lentement à mesure que la distillation avance. Que l'on fractionne les produits de la distillation : si on les analyse, on ne les trouvera pas à beaucoup près identiques.

Voici les analyses faites sur le premier et sur le dernier produit de la distillation d'une quinzaine de grammes environ de forméthylal :

0,621 gr., premier produit, entrant en ébullition à  $+37^{\circ}$  C., ont donné par la combustion avec l'oxide de cuivre, 0,972 gr. d'acide carbonique ; l'eau a été perdue.

0,230 gr., dernier produit, entrant en ébullition à  $+40^{\circ}$  C., ont donné 0,388 d'acide carbonique et 0,212 gr. d'eau.

Comparons maintenant la composition du forméthylal

avec la composition du premier et celle du dernier produit de sa distillation.

	Forméthylal.	1 <sup>er</sup> produit.	2 <sup>e</sup> produit.
Carbone . . . . .	45,8	43,24	46,64
Hydrogène . . . .	9,2	»	9,79

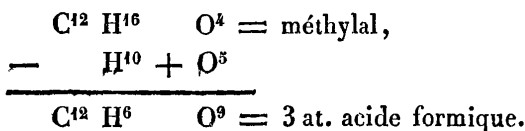
Rappelons la composition du méthylal et du formiate de méthylène.

	Méthylal.	Formiate de méthylène.
Carbone . . . . .	47,84	44,7
Hydrogène . . . . .	10,41	6,6

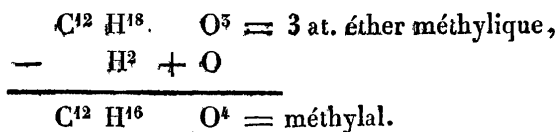
On voit donc que les premières portions produites dans la distillation sont riches en formiate de méthylène, et que les dernières portions sont riches en méthylal.

Le méthylal, mêlé avec de l'acide nitrique un peu étendu, et chauffé légèrement, se décompose ; il y a dégagement de deutoxide d'azote, et point d'acide carbonique, ni d'oxide de carbone. Dans la dissolution, on trouve de l'acide formique en quantité considérable. Je ne me suis pas aperçu qu'il se formât de l'esprit de bois, ou aucun des produits auxquels l'esprit de bois pourrait donner naissance par son contact avec l'acide nitrique. Le bichromate de potasse donne les mêmes résultats que l'acide nitrique, et l'on n'aperçoit non plus aucune formation d'esprit de bois. Le méthylal, mêlé à une dissolution de potasse dans l'alcool à 34°, finit par disparaître après un temps très long, pourvu qu'on ait la précaution d'agiter fréquemment. Dans la dissolution, on ne trouve que de l'acide formique ; je ne saurais dire s'il se forme dans ce cas de l'esprit de bois, car la présence de l'alcool empêche de le reconnaître.

Si l'on admet donc que les oxidans convertissent le méthylal en acide formique, sans production d'esprit de bois, comme tout le fait présumer, on voit que cela ne serait que par suite de soustractions successives d'hydrogène et par des substitutions équivalentes d'oxygène. En effet,



Donc le méthylal, d'après cette manière de voir, pourrait être considéré comme un premier degré d'oxidation de l'éther méthylique:

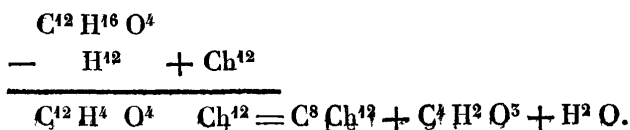


L'action du chlore sur le méthylal laisserait interpréter d'une manière différente sa constitution.

Le chlore agit très lentement sur le méthylal; ce n'est qu'après plusieurs heures d'action qu'on remarque une légère élévation de température et un dégagement d'acide hydrochlorique. Malgré toutes les précautions, on ne peut pas éviter, à une certaine époque de l'expérience, que je n'ai pas pu déterminer, une réaction instantanée, comparable à celle qui arrive quelquefois à l'éther sulfurique soumis à un courant de chlore. La réaction terminée, il ne reste dans le récipient que très peu de matière, car elle se volatilise pendant l'opération. On jette dans l'eau ce qui reste: une grande partie disparaît; on lave



plusieurs fois tant que la matière huileuse semble ne plus se dissoudre ; on la laisse dans l'eau , et après vingt-quatre heures on la trouve traversée en tous sens par des cristaux. Au bout d'un mois, la masse sera devenue presque entièrement cristalline ; dans l'eau, on trouvera beaucoup d'acide formique, et les cristaux desséchés présenteront tous les caractères sans exception du sesquichlorure de carbone. Il est facile, d'après ces phénomènes, de se rendre compte de l'action du chlore sur le méthylal. Si l'on substitue dans le méthylal 12 atomes de chlore à 12 atomes d'hydrogène, on aura un corps qui peut représenter du sesquichlorure de carbone et de l'acide formique hydraté.



Cette formule est comparable à celle des éthers composés. Je ne veux pas en conclure que le méthylal soit un éther composé ; car, dans ce cas, il faudrait isoler le radical qui lui servirait de base, et rien ne m'a fait entrevoir la possibilité d'y parvenir.

En attendant que de nouvelles observations jettent du jour sur la véritable constitution du méthylal, je me limiterai à le considérer comme un premier degré d'oxydation de l'éther méthylique.

*Considérations sur les faits observés.*

J'ai déjà fait remarquer que, malgré quelques anomalies, très peu nombreuses, du reste, il y a un fait constant qui domine et se trouve toujours au milieu des phénomènes, souvent compliqués, que l'on vient d'étudier : c'est la substitution de 4 atomes de chlore à 4 atomes d'hydrogène ; il n'y a pas un seul exemple que l'on ait dépassé ces limites. Ce fait est toujours suivi d'un autre qui en est la conséquence : c'est la formation d'un acide en remplaçant le chlore par l'oxygène. On aura de l'acide acétique s'il s'agit de remplacer le chlore par l'oxygène dans l'éther sulfurique et ses composés ; ou bien, on aura de l'acide formique si le chlore à remplacer par l'oxygène se trouve dans l'éther méthylique.

Si l'on remonte à des faits déjà connus, relatifs à l'histoire de l'alcool, on verra encore 4 atomes d'hydrogène se comporter d'une manière particulière. Ainsi, fait-on agir le chlore sur l'alcool, il y a 4 atomes d'hydrogène enlevés, tandis que les autres sont remplacés ; fait-on agir l'oxygène sur l'alcool, il y a encore 4 atomes d'hydrogène d'enlevés, qui plus tard seront remplacés par une action successive. Cette disposition distincte de 4 atomes d'hydrogène, de l'alcool et de l'éther, à se laisser attaquer d'une manière particulière, m'a fait supposer qu'ils occupent une place différente de celle des autres atomes du même élément.

C'est cette hypothèse qui m'a dirigé pendant une partie de mes expériences, et qui m'a été d'une grande utilité. Si maintenant je me permets de l'énoncer, ce n'est

pas certainement avec l'intention de la mettre en concurrence avec les théories déjà connues, qui ont rendu et qui rendront de si éclatans services, mais seulement pour signaler, avec toute la réserve possible, une idée qui m'a été très utile, et qui, si je ne me trompe pas, explique d'une manière très simple et très commode plusieurs phénomènes, et notamment ceux résultant de l'action du chlore sur les éthers.

La transformation de l'aldéhyde en acide acétique hydraté fait supposer comme très probable que l'aldéhyde contient les élémens d'un atome d'eau, détachés du reste des autres élémens. On peut donc considérer l'aldéhyde comme un hydrate d'un radical  $C^8 H^6 O$ ; hydrate, dis-je, dans le même sens que l'on dirait que l'alcool est un hydrate d'éther. Or, si l'aldéhyde est un hydrate dérivé de l'alcool par la soustraction de 4 atomes d'hydrogène; si ces 4 atomes d'hydrogène se trouvent détachés des autres atomes, suivant les données de l'expérience, il est tout simple d'admettre que la formule de l'alcool est celle d'un hydrate d'un radical hydruré,  $C^8 H^6 O + H^4 + H^2 O$ . Adoptons cette nouvelle formule de l'alcool, et examinons si la plus grande partie des faits connus sur l'alcool et l'éther peuvent non seulement se mettre d'accord avec elle, mais y puiser des explications simples et faciles; d'abord conservons à ce radical le nom d'aldéhyde, comme on conserverait son nom à l'acide acétique si on l'obtenait sans eau.

L'hydrate d'hydrure d'aldéhyde (alcool), soumis à des actions déshydrogénantes, perd les 4 atomes d'hydrogène hydrurant, et le radical se combine avec l'eau d'hydrate; de là l'aldéhyde hydraté  $C^8 H^6 O, H^2 O$ . L'oxygène rem-

place la moitié de l'hydrogène enlevé; on aura l'acide aldéhydique  $C^s H^6 O, O, H^s O$ ; ou bien l'oxygène remplace la totalité de l'hydrogène enlevé; on aura l'acide acétique  $C^s H^6 O, O^s, H^s O$ . Serait-ce le chlore qui devrait remplacer l'hydrogène dans l'hydrate d'aldéhyde? l'eau s'y opposerait; car nous savons par l'expérience que l'eau décompose le radical chloruré (éther chloruré =  $C^s H_6 O, Ch^4$ ). Par conséquent le chlore, ne pouvant pas remplacer l'hydrogène hydrurant, à cause de la présence décomposante de l'eau, attaquerait par substitution l'hydrogène du radical, et formerait le chloral  $C^s Ch^6 O, H^s O$ . L'hydrate d'hydrure d'aldéhyde (alcool) est-il mis en présence d'un hydracide, le radical de l'hydracide ne pouvant quitter de l'hydrogène pour se combiner à de l'hydrogène, il remplace l'oxygène qui fait partie du radical, et il y a formation d'eau. Les éthers halogènes seront donc de l'hydrure d'aldéhyde, dont l'oxygène a été remplacé par un corps halogène, qui, étant engagé dans le radical, ne pourra pas être enlevé par le potassium  $C^s H^6 Ch^s, H^4$ . L'hydrate d'hydrure d'aldéhyde (alcool), mis en présence d'un oxacide, s'y combinera en formant un double composé à base d'hydrure et à base d'eau (acide vinique), qui, suivant la nature de l'acide ou suivant d'autres circonstances, se partagera en composé à base d'hydrure (éther composé) et en composé à base d'eau (acide mis en liberté par la décomposition d'un acide vinique), ou bien la décomposition serait complète, et l'hydrure serait mis en liberté (formation de l'éther). L'éther sulfurique serait donc l'hydrure d'aldéhyde  $C^s H^6 O, H^4$ .

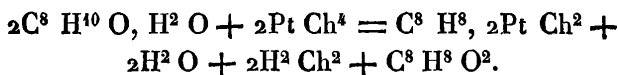
Par ces formules, on explique facilement la différence

des phénomènes qui se passent quand les mêmes agens exercent comparativement leur influence sur l'hydrate d'hydrure d'aldéhyde (alcool) et sur l'hydrure d'aldéhyde (éther). Le chlore, en agissant sur l'hydrure d'aldéhyde, enlève et remplace 4 atomes d'hydrogène; car le radical aldéhyde ne peut pas exister isolé. Mais si le chlore agit sur l'hydrate d'hydrure d'aldéhyde (alcool), il enlève seulement 4 atomes d'hydrogène; car la présence des élémens de l'eau l'empêche de les remplacer.

Ainsi, l'éther sulfurique chloruré est du chlorure d'aldéhyde ( $C^8 H^6 O, Ch^4$ ), qui, à l'instar de l'hydrure, peut rester en combinaison avec les acides (éthers composés chlorurés). La moitié du chlore du chlorure d'aldéhyde peut être enlevée par le potassium, et on a le sous-chlorure d'aldéhyde, ou éther sous-chloruré ( $C^8 H^6 O, Ch^3$ ). Également, l'hydrure d'aldéhyde (éther) peut perdre seulement la moitié de son hydrogène, qui sera remplacée par du chlore, et on aura le chlorhydrure d'aldéhyde ( $C^8 H^6 O, H^2 Ch^2$  éther héli-chloruré). Si, dans le chlorure d'aldéhyde, la moitié du chlore est remplacée par du soufre, on a le chlorosulfure d'aldéhyde ( $C^8 H^6 O, Ch^2 S$  éther chlorosulfuré). Si le chlore du chlorure est remplacé totalement par le soufre, on a le sulfure d'aldéhyde  $C^8 H^6 O, S^2$  éther sulfuré.

Je tâcherai enfin d'interpréter, à l'aide de cette hypothèse, la constitution des sels étherés de M. Zeise. Suivant les analyses de ce savant, ces corps sont dépourvus d'oxygène, et composés de manière à pouvoir être représentés par des combinaisons d'hydrogène bicarboné avec du chlorure de platine. Comme pendant la formation du

chlorure combustible de platine, d'où l'on peut tirer les autres sels, il y a formation d'aldéhyde hydraté, l'expression formulée des phénomènes, suivant M. Zeise, est la suivante :



Si l'on ajoute à cette formule les résultats analytiques obtenus par M. Zeise même, on trouvera un accord au-dessus de toute observation. En effet, je rapporterai l'analyse faite par M. Zeise sur le double chlorure de platine et potassium.

	Expérience.		Calcul.
Carbone.....	6,4000	8 at. C.....	6,5892
Hydrogène....	1,0708	8 H.....	1,0758
Platine.....	52,9190	2 Pt....	53,1572
Chlore.....	28,6400	6 Ch....	28,6193
Potassium....	10,6100	1 K.....	10,5584
	<hr/>		<hr/>
	99,6398		99,9999



Avec de pareils résultats obtenus par un chimiste tel que M. Zeise, l'idée de répéter l'analyse ne peut pas se présenter. Ainsi, si j'ai préparé du chlorure combustible de platine, cela a été dans le but seul d'examiner si la formation de l'aldéhyde était en quelque sorte comparable à la formation du sel étheré de platine; circonstance inévitable d'après les données théoriques.

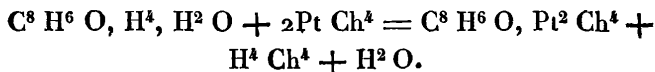
Il m'a semblé que la petite quantité d'aldéhyde qui se forme dans la préparation du chlorure combustible de platine serait plutôt proportionnelle à la petite quantité

de protochlorure de platine, dont la formation plus ou moins grande accompagne toujours l'expérience, qu'à la quantité de chlorure combustible de platine.

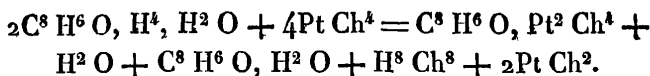
Le chlorure combustible de platine serait, d'après mon hypothèse, de l'hydrure d'aldéhyde (éther), dont l'hydrogène hydrurant aurait été remplacé par des quantités équivalentes de protochlorure de platine; et la formation de l'aldéhyde, celle de l'éther hydrochlorique, du protochlorure de platine, etc., etc., serait le résultat d'actions successives, ou même simultanées, mais différentes.

S'il se forme du protochlorure de platine, il est évident que du chlore doit se trouver libre; celui-ci agissant sur l'alcool produirait de l'aldéhyde hydratée, de l'acide hydrochlorique, de l'éther hydrochlorique, etc., etc. D'un autre côté, le deutochlorure de platine agissant dans son intégrité sur l'alcool (hydrate d'hydrure d'aldéhyde), perdrait la moitié de son chlore, qui, avec l'hydrogène hydrurant, formerait de l'acide hydrochlorique, tandis que les deux produits naissans, aldéhyde anhydre et protochlorure de platine, se combineraient pour former le chlorure de platine combustible, c'est-à-dire un chloroplatinate d'aldéhyde.

Voici l'expression formulée de cette réaction :



La formule qui exprimerait l'ensemble des phénomènes pendant l'expérience, moins la formation de l'éther hydrochlorique, qui dépendrait de l'action de l'acide hydrochlorique sur l'alcool, serait la suivante :



Maintenant si l'on compare les résultats obtenus par l'expérience avec ceux qui sont indiqués par cette dernière interprétation, on ne trouvera pas une différence considérable, si l'on a égard surtout aux grandes difficultés qu'on rencontre soit pour purifier la matière, soit pour l'analyser.

	Calcul.	Expérience.
8 at. carbone. . . . .	6,4672	6,4000
6 hydrogène. . . . .	0,7919	1,0708
2 platine. . . . .	52,1732	52,9190
6 chlore. . . . .	28,0894	28,6400
1 potassium. . . . .	10,3629	10,6100
1 oxigène. . . . .	2,1155	»
	100,0000	



*Tableau des combinaisons aldéhydiques.*

$C^8 H^6 O, H^4, H^2 O$	Alcool.	Hydrate d'hydrure d'aldéh.
$C^8 H^6 O, H^2 O$	Aldéhyde.	Hydrate d'aldéhyde.
$C^8 H^6 O, O^2, H^2 O$	Acide acétique.	
$C^8 H^6 O, O, H^2 O$	Acide aldéhydique.	
$C^8 Ch^6 O, H^2 O$	Chloral.	
$C^8 H^6 O, H^4$	Éther.	Hydrure d'aldéhyde.
$C^8 H^6 O, Ch^4$	Éther chloruré.	Chlorure d'aldéhyde.
$C^8 H^6 O, Ch^2$	Éther sous-chloruré.	Sous-chlorure d'aldéhyde.
$C^8 H^6 O, H^2 Ch^2$	Éther hémichloruré.	Chlorohydrure d'aldéhyde.
$C^8 H^6 O, S^2$	Éther sulfuré.	Sulfure d'aldéhyde.
$C^8 H^6 O, S Ch^2$	Éther chlorosulfuré.	Chlorosulfure d'aldéhyde.
$C^8 H^6 O, H^4, \Delta$	Éthers composés.	Sels d'hydrure d'aldéhyde.
$C^8 H^6 O, Ch^4, \Delta$	Éthers composés chlorurés.	Sels de chlorure d'aldéhyde.
$C^8 H^6 Ch^2, H^4$	Éthers halogénés.	
$C^8 H^6 O, 2Pt Ch^2$	Sels éthers de Zeiss.	Chloroplatinate d'aldéhyde.



*Considérations sur les Forces chimiques ;*

PAR M. GAY-LUSSAC.

(Premier mémoire.)

*Sur la cohésion.*

Je me propose de présenter successivement dans plusieurs mémoires quelques réflexions sur les affinités : ce sujet me paraît d'un grand intérêt ; mais il est bien difficile, et, en l'abordant, je voudrais pouvoir compter sur l'indulgence et le bienveillant concours des chimistes.

Dans l'année 1718, époque encore obscure de la chimie, Geoffroy l'aîné avait cherché à classer les corps d'après les rapports chimiques observés entre eux. Il établit la proposition que toutes les fois que deux substances qui ont quelque disposition à se joindre l'une avec l'autre, se trouvent unies ensemble ; s'il en survient une troisième qui ait plus de rapport avec l'une des deux, elle s'y unit en faisant lâcher prise à l'autre.

A l'appui de cette proposition, Geoffroy avait dressé une table fort simple des rapports entre les diverses substances alors connues. Elle est imprimée dans les Mémoires de l'Académie royale des sciences pour l'année 1718, page 202 ; mais il m'a semblé qu'il ne serait pas sans intérêt de la reproduire ici, comme monument historique, telle que l'a donnée Geoffroy, en remplaçant toutefois le symbole chimique de chaque substance par son nom particulier.

*Table des différens rapports observés*

ESPRITS ARDENS.	ACIDE DU SEL MARIN.	ACIDE NITREUX.	ACIDE VITRIOLIQUE	TERRES ABSORBAN- TES.	SEL ALCALI FIXE.	SEL ALCALI VOLATIL.	SUBSTANCES MÉTALLI- QUES.
Sel alcali fixe.	Étain.	Fer.	Principe hui- leux ou sou- fre primitif.	Acide vitriolique.	Acide vitriolique.	Acide vitriolique.	Acide du sel marin.
Sel alcali vola- til.	Antimoine.	Cuivre.	Sel alcali fixe.	Acide nitreux.	Acide nitreux.	Acide nitreux.	Acide vitriolique.
Terres absor- bantes.	Cuivre.	Plomb.	Sel alcali vo- latil.	Acide du sel marin.	Acide du sel marin.	Acide du sel marin.	Acide nitreux.
Substances métalliques.	Argent.	Mercure.	Terres absor- bantes.		Esprit de vi- naigre.		Esprit de vi- naigre.
	Mercure.	Argent.	Fer.		Soufre mi- néral.		
			Cuivre.				
			Argent				
	Or.						

*entre différentes substances.*

SOUFRE MINÉRAL.	MERCURE.	PLOMB	CUIVRE.	AR- GENT.	FER.	ANTI- MOINE.	EAU.
Sel alcali fixe.	Or.	Argent.	Mercure.	Plomb.	Antimoine.	Fer.	Esprit de vin et esprits ardens.
Fer.	Argent.	Cuivre.	Pierre cala- minaire.	Cuivre.	Argent, Cuivre, Plomb.	Argent Cuivre, Plomb.	Sels.
Cuivre.	Plomb.						
Plomb.	Cuivre.						
Argent.	Zinc.						
Antimoine.	Antimoine.						
Mercure.							
Or.							

La substance, en tête, dans chaque colonne, est comparée aux substances placées au dessous dans un ordre décroissant d'affinité. Ainsi, dans la première colonne, les esprits ardents (ou acides) ont plus de rapport avec le sel alcali fixe qu'avec le sel alcali volatil, les terres absorbantes et les substances métalliques. Dans la quatrième colonne, c'est le principe huileux ou soufre primitif, qui a plus de rapport avec l'acide sulfurique. Viennent ensuite le sel alcali fixe, le sel alcali volatil, les terres absorbantes, le fer, le cuivre, l'argent.

En examinant les divers rapports exprimés dans chaque colonne de la table, on reconnaît que Geoffroy a confondu des effets de l'affinité qui auraient dû être distingués les uns des autres, et qu'il a comparé des choses qui ne sont point comparables. Ainsi la décomposition de l'acide sulfurique par le prétendu soufre primitif, par le fer, le cuivre et l'argent, ne peut être assimilée à l'affinité de cet acide pour les bases. Mais cela ne doit pas surprendre; plus d'un demi-siècle après, au temps de Bergman, la même confusion régnaît encore. Geoffroy n'avait accompagné sa table d'aucune explication; il s'était borné à en faire l'application à la préparation du sublimé corrosif par plusieurs procédés, et il l'avait fait d'une manière assez heureuse. La table de Geoffroy, malgré ses imperfections, est une belle conception; c'est aussi le premier progrès qui ait été fait dans la chimie philosophique.

Il paraît que pendant long-temps on a attaché peu d'importance à la table des rapports de Geoffroy. Soumis à plusieurs causes perturbatrices qui souvent les faisaient varier, on était disposé à les considérer comme

vagues, indéterminés, dépendant uniquement des circonstances.

Mais Bergman, avec la pensée que toutes les opérations de la chimie, synthèses ou analyses, sont fondées sur des attractions qu'on ne saurait méconnaître, parce qu'elles sont soumises à certaines conditions qui les provoquent, les arrêtent ou les troublent, a enfin attiré l'attention et l'intérêt des chimistes sur les causes des phénomènes chimiques, et sa dissertation *de Affinitatibus electivis*, publiée en 1775, fixe aussi une époque remarquable dans l'histoire de la science.

Bergman distingue dans un corps l'attraction des molécules similaires, qu'il désigne par le nom d'*attraction d'agrégation*, et l'attraction des molécules hétérogènes qu'il appelle *attraction de composition*. Quand celle-ci s'exerce de manière qu'une substance en déplace une autre dans un composé, elle prend alors le nom d'*attraction élective simple*; et si elle s'exerce entre deux composés dont les élémens puissent s'échanger réciproquement, elle prend celui d'*attraction élective double*.

Malgré l'opinion qu'avaient quelques chimistes de l'inconstance des affinités, Bergman paraît les considérer comme des forces déterminées, absolues, mais dont les effets peuvent être modifiés par certaines causes dont il apprécie l'influence d'une manière souvent ingénieuse, quelquefois aussi très incomplète.

La première de ces causes il la trouve dans la différence de volatilité des substances en présence dans la même sphère d'action. Bergman conçoit que la différence d'affinité de deux substances pour une troisième, à une

température donnée, peut être plus que compensée, à une température supérieure, par une différence de volatilité en faveur de la substance qui avait moins d'affinité que l'autre, mais plus de fixité.

Avant Bergman, on confondait les résultats de l'affinité entre trois substances avec ceux dans lesquels il y en a quatre, c'est-à-dire les produits des affinités électives simples avec ceux des affinités doubles; et comme ils sont réellement très différens, on tirait de cette circonstance mal comprise une objection contre la théorie des affinités. Ainsi, d'après la table de Geoffroy, les alcalis fixes ont plus d'affinité que la chaux pour les acides, puisque en effet ils la séparent du gypse. Cependant, disait-on, si on dissout la craie dans l'eau forte et qu'on ajoute une dissolution de tartre vitriolé, le gypse se régénère aussitôt; preuve que la matière calcaire manifeste ici une plus grande puissance. Bergman remarque avec raison que les deux circonstances sont très différentes; puisque, dans l'une, trois substances seulement sont en présence, tandis que dans l'autre il y en a quatre. Il explique la reproduction du gypse dans le mélange du nitrate de chaux avec le sulfate de potasse, d'après les affinités électives doubles, en concevant que la somme des deux affinités divellentes l'emporte sur celle des affinités quiescentes. Assurément l'explication est ingénieuse; mais aujourd'hui ce n'est pas assez.

Les effets de l'affinité peuvent être déguisés encore, suivant Bergman, par des altérations survenues dans les substances en présence, et mettre en défaut la théorie des affinités. Par exemple, l'acide nitrique sépare l'acide marin de sa base alcaline, fait que l'on connais-

sait depuis long-temps ; mais Margraf a découvert qu'à son tour l'acide marin peut déplacer l'acide nitrique dans le salpêtre. Tant qu'on n'a pas connu la véritable nature de l'acide marin, dit Bergman, ce déplacement réciproque d'un acide par un autre échappait à toute explication ; mais aujourd'hui que l'on sait que l'acide marin contient du phlogistique, toute difficulté disparaît. L'acide nitrique déplace l'acide muriatique par simple affinité ; celui-ci cède son phlogistique à l'acide nitrique, qu'il soit libre ou combiné avec une base, et dès lors leur déplacement réciproque devient une conséquence de cette altération. C'est ainsi encore que l'arsenic blanc (acide arsénieux) décompose par la distillation les sels formés par l'acide nitrique, mais non ceux formés par l'acide marin, parce qu'il contient aussi une certaine quantité de phlogistique.

Bergman explique également bien les anomalies de décomposition dues à la solubilité. Il arrive, dit cet illustre chimiste, que d'abord aucun vestige de décomposition ne se manifeste, quoiqu'elle ait lieu réellement ; ainsi l'alcali minéral est déplacé de ses combinaisons avec les acides par l'alcali végétal, quoiqu'on n'aperçoive aucune congglomération, aucun précipité ; ce qui a fait conclure à des chimistes d'un grand nom que l'alcali végétal ne l'emportait pas en puissance sur l'alcali minéral. Mais supposons qu'un peu de ce dernier ait été éliminé, doit-il se séparer ? Non sans doute, il reste en dissolution ; car si l'on évapore, on obtiendra de l'alcali minéral *crystallisé* avec lequel on pourra produire du sel de Glauber ou du nitre quadrangulaire.

Je n'étendrai pas plus loin ces citations. Elles suffisent

pour montrer que Bergman avait approfondi la théorie des affinités, et qu'il l'avait enrichie de nombreuses et utiles observations. Ce qu'il dit des affinités électives simples est exact en général. Les imperfections qu'on y remarque tiennent à l'état même de la science, encore incertaine et souvent obscure dans sa marche; et peut-être la Statique chimique a-t-elle fait oublier trop promptement les services réels que Bergman avait rendus à la chimie philosophique.

En ce qui concerne les affinités électives doubles, avec l'équilibre des forces divellentes et des forces quiescentes, Bergman a montré sans doute beaucoup de sagacité; ses explications sont séduisantes; mais il n'a pas connu la véritable explication des précipités obtenus par le concours des doubles affinités.

Bergman, à l'imitation de Geoffroy, ne s'est point expliqué sur la mesure des affinités, et il a eu raison; cette question encore aujourd'hui est délicate et peu abordable; il s'est borné à grouper les corps par ordre de leur plus ou moins grande affinité.

Telles étaient à peu près les idées de Bergman sur les affinités; elles ont prévalu jusqu'au moment où Berthollet a fait paraître ses recherches sur l'affinité et sa statique chimique; mais alors elles ont été éclipsées par le grand éclat qu'ont jeté ces deux productions.

Berthollet, dans l'étude des affinités, a été préoccupé de deux idées principales: l'influence de la force de cohésion dans les phénomènes chimiques, et la mesure des affinités qu'il a cru trouver dans la masse des corps qui entrent en combinaison.

Suivant cet illustre chimiste, la cohésion ou l'attrac-



tion réciproque des molécules similaires est une force puissante qui peut balancer l'affinité des molécules hétérogènes, déterminer des combinaisons et des décompositions. Elle existe non seulement au moment où elle se manifeste par ses effets ; mais même long-temps avant qu'elle devienne effective. Il le démontre d'après cette analogie que , près du moment où un liquide devient gazeux et un gaz liquide, la dilatation du premier influencée déjà par l'état gazeux qu'il va prendre , et la contraction du second , influencée par l'état liquide ou solide qui va survenir, suivent une progression plus rapide qu'à une distance plus grande de ce terme. Mais ce raisonnement de Berthollet pour établir l'influence de la cohésion , long-temps avant que ses effets ne se manifestent, reste sans fondement dès que l'on considère qu'il n'y a pas un terme unique, constant , pour le changement d'un liquide en fluide élastique et réciproquement ; qu'au contraire, ce changement est incessant à toutes les températures et sous toutes les pressions.

Quelle que soit au reste l'opinion que l'on se forme de la démonstration de Berthollet, il me suffit de constater qu'il adopte l'influence préexistante de la cohésion , et qu'il la fait intervenir dans toutes les précipitations et les dissolutions chimiques. L'affinité, dit-il, qui peut produire l'état solide , doit être considérée comme une force qui agit, non seulement lorsque la solidité se manifeste , mais même avant ce terme ; de sorte que toutes les fois qu'il se produit quelque substance solide, soit par une séparation , soit par une combinaison , il faut chercher dans l'action réciproque des parties qui acquièrent

la solidité, la cause même qui la produit, quoiqu'elle ne se manifestât pas auparavant.

La théorie des décompositions par double affinité a reçu de Berthollet des perfectionnemens inattendus. On lui doit le principe que l'échange d'acides et de bases entre deux sels a lieu toutes les fois que les sels provenant de l'échange, ou seulement l'un d'eux, ont moins de solubilité que les sels donnés. Ce principe est d'une heureuse fécondité, et l'on peut dire qu'il constitue une des plus belles acquisitions de la chimie. Mais Berthollet, en prenant la cohésion pour cause première de la double décomposition, ne me paraît pas en avoir donné la véritable démonstration. Il suppose que c'est la cohésion des sels non encore existans qui détermine cependant leur formation, et cette supposition est inadmissible. Car si l'on peut concevoir avec lui que la cohésion commence à agir dans la dissolution d'un sel avant le moment de la cristallisation, il n'en est plus de même lorsque les sels n'existent pas encore, comme dans le cas du mélange de deux dissolutions salines.

Bergman avait supposé que l'affinité était une force absolue, n'admettant pas de partage dans ses effets, et n'avait établi entre les corps qu'un ordre relatif d'affinité. Berthollet, au contraire, a cru que l'affinité ne s'exerçait point d'une manière absolue, sans partage; qu'ainsi une base, en présence de deux acides, ne se combinait pas exclusivement avec le plus puissant des deux, comme le voulait Bergman; mais qu'elle se partageait entre eux en raison de leur affinité et de leur quantité. De là le principe de Berthollet que *l'affinité des différens acides pour une même base alcaline est en raison inverse de*

*la quantité pondérale de chacun d'eux qui est nécessaire pour la neutralisation d'une quantité égale de la même base alcaline.* Aujourd'hui, et je pourrais dire dès long-temps, cette mesure de l'affinité est abandonnée. A l'époque où Berthollet a écrit sa statique chimique, la théorie atomistique était encore peu comprise; et, quelques années plus tard, Berthollet n'aurait certainement pas proposé pour mesurer l'affinité un mode qui ne donne autre chose que les poids atomiques ou équivalens qu'on sait être indépendans des attractions chimiques, ou au moins n'avoir avec elles que des rapports éloignés. J'espère que plus tard je pourrai revenir sur cet objet, ainsi que sur le partage d'une substance entre deux autres antagonistes. Quant à présent, je bornerai mes observations à la force de cohésion, parce qu'on lui fait jouer un grand rôle dans la plupart des phénomènes chimiques, et qu'il importe avant tout d'en mieux apprécier l'influence réelle.

On a distingué avec raison, d'après Bergman, l'attraction des molécules hétérogènes de l'attraction des molécules homogènes ou similaires que l'on a désignée aussi par le nom d'*agrégation*, et, depuis Berthollet, par celui de *cohésion*. Ces deux forces ont sans nul doute la même origine; mais ne paraissant avoir dans les différens corps aucun lien commun, leurs effets ne sauraient être confondus.

La cohésion elle-même prend différens noms d'après les points de vue sous lesquels on la considère. On l'appelle *ténacité*, quand on lui oppose des poids ou la traction pour déterminer la rupture d'un corps. On lui donne le nom de *dureté*, lorsqu'on la prend pour la ré-

sistance qu'oppose un corps à un autre corps avec lequel on veut l'entamer. La *ténacité* et la *dureté* sont évidemment la *cohésion* elle-même; ou au moins elles en dépendent l'une et l'autre essentiellement. Les corps qui ont le plus de *ténacité* sont aussi ceux en général qui ont le plus de *dureté*, ou, suivant nos conceptions, le plus de *cohésion*. Toutefois, cela ne doit s'entendre que des corps à cassure amorphe; car pour les corps cristallisés, à clivage facile surtout, il peut exister, et on le conçoit très bien, des différences notables entre la *dureté* et la *ténacité*, suivant le sens de rupture et de séparation des particules.

En comparant entre eux les trois états que peut prendre le même corps, on a été conduit à faire dépendre chacun de ces états du rapport de la *cohésion* propre des molécules de ce corps à leur *répulsion*. C'est bien certainement dans les solides que la *cohésion* est la plus grande. Dans les liquides, elle est beaucoup plus petite; mais elle n'est jamais nulle, puisqu'il n'y a pas de liquide qui ne prenne la forme globulaire, et qu'une goutte suspendue à un solide peut être divisée en deux parties, dont l'inférieure adhère à la supérieure, malgré la pesanteur qui la sollicite à se précipiter.

Le mot *cohésion*, sous le point de vue chimique, est pris dans une autre acception. Ici, l'action est complexe; le corps à dissoudre et le dissolvant sont en présence, et chacun d'eux agit sur l'autre. La résistance que le premier oppose au second s'exprime par le nom d'*insolubilité*, qu'on ne doit jamais prendre que dans un sens relatif. Cette résistance, disons maintenant l'*insolubilité*, dépend essentiellement, d'après la croyance établie, et de la *cohésion* ou l'attraction réciproque des molécules si-

milaires du corps à dissoudre , et de son affinité pour le dissolvant qu'on lui présente ; tellement, qu'on suppose que si le corps , au lieu d'être solide , était liquide , le dissolvant en prendrait une quantité beaucoup plus considérable.

Voilà, si je ne me trompe, l'opinion que l'on se forme communément de la cohésion chimique et de la dissolution. Ne pouvant la partager en tout point, et me proposant de la discuter, j'ai cru devoir donner ici ces détails que leur brièveté fera excuser sans doute. Chaque jour, les progrès de la science amènent dans nos idées des modifications nouvelles, et il est bien nécessaire de fixer le point de départ d'une discussion, si l'on veut qu'elle soit nette et fructueuse.

Mais avant de traiter de la cohésion sous le rapport de son influence dans les phénomènes chimiques, je me permettrai de porter l'attention sur une opération physique qui paraît aussi liée à la cohésion et qui me semble très propre à jeter du jour sur le mode d'influence de cette force : je veux parler de la volatilisation.

Je suppose un corps volatil, pouvant se présenter solide et liquide dans des limites de température abordables à l'observation ; de l'eau, par exemple. Si l'on détermine la force élastique de sa vapeur, en partant de la température de 20° au-dessous de zéro, à laquelle elle est solide et possède une grande cohésion, on trouve que la progression de cette force élastique n'est nullement affectée du passage de l'état solide à l'état liquide, ou réciproquement, de celui de l'état liquide à l'état solide ; c'est-à-dire, que la force élastique de la glace à zéro est rigoureusement égale à celle de l'eau à la même température. Observation semblable pour tout autre degré du thermomètre

auquel on peut obtenir à la fois l'eau à l'état solide et à l'état liquide; la force élastique de la vapeur restera la même de part et d'autre. Et cependant, sans avoir besoin de préciser exactement le degré de cohésion de la glace, comparativement à celui de l'eau, on peut admettre qu'il est incomparablement plus grand, plus de mille fois peut-être.

Cette observation, qui m'avait frappé depuis longtemps, je l'avais vérifiée sur l'acide hydrocyanique qu'on sait se solidifier vers  $15^{\circ}$  au-dessous de zéro et conserver encore une très grande volatilité. La progression de la force élastique de sa vapeur n'a été nullement affectée au moment du changement d'état, et l'on peut considérer ce résultat comme général.

Il n'y aurait donc aucun rapport entre la cohésion ou l'attraction des molécules d'un corps et leur force répulsive; l'une serait conséquemment tout-à-fait indépendante de l'autre, et la force élastique de la vapeur ne serait déterminée que par le nombre de molécules pouvant se maintenir à l'état gazeux dans un espace limité, à une température donnée.

Cependant, quand on considère que de l'eau salée produit une vapeur dont la tension est moindre que celle de l'eau pure, aux mêmes températures (1), résultat qu'on ne sait expliquer que par l'affinité des molécules aqueuses pour les molécules salines, on peut se demander, en assimilant toutefois cette affinité à celle de l'eau pour ses propres molécules, si l'espace au-dessus d'une surface

---

(1) On a prétendu que la température de la vapeur qui sort d'une dissolution saline aqueuse, bouillant plus tard que l'eau (à  $110^{\circ}$  par exemple), était toujours à  $100^{\circ}$ . C'est une erreur très grave; la vapeur a constamment la température de la dernière couche liquide

d'eau se sature réellement de vapeur, c'est-à-dire si, l'équilibre établi, le moindre refroidissement de la vapeur soustraite à l'action de l'eau, la moindre réduction de l'espace, n'occasionnerait pas la précipitation d'une certaine quantité de vapeur; ou bien, si, de même que pour l'espace, au-dessus de l'eau salée, la saturation n'est pas complète, en sorte que la vapeur soustraite à l'action du liquide pourrait se laisser refroidir ou réduire de volume entre certaines limites, sans la moindre précipitation de ses molécules. Je suis disposé à croire que l'espace au-dessus de l'eau pure arrive à une saturation complète de vapeur, d'après la considération que la différence de l'attraction des molécules de glace entre elles à celle des molécules d'eau n'en amène aucune dans la force élastique de la vapeur de chacun de ces corps, prise à la même température. Cependant l'expérience ne m'en paraît pas moins intéressante à tenter; et quoique très délicate, j'en prépare l'exécution.

L'observation que la force élastique d'un corps reste constante au moment de la permutation entre la liquidité et la solidité choque sans doute les idées reçues touchant la constitution moléculaire de chacun de ces états; mais elle ne les choquerait pas moins encore si l'on en tirait la conséquence que l'attraction moléculaire est la même pour le liquide que pour le solide dans l'instant du chan-

qu'elle traverse; mais ce qui a pu tromper, c'est que les vapeurs, comme au reste tout autre fluide élastique, se refroidissent très rapidement jusqu'au moment de leur condensation, époque à laquelle le refroidissement est plus fortement compensé par la mise en liberté de leur calorique latent.

gement d'état; car celui-ci est accompagné de variations, tant dans le volume du corps que dans sa quantité de calorique, qui semblent annoncer une altération profonde dans sa constitution moléculaire. Et soit que les molécules, en prenant l'état solide, ne fassent que se rapprocher; soit qu'elles se juxtaposent autrement; soit enfin qu'elles se réunissent en petits groupes géométriques qui, par leur arrangement, modifieront le volume du corps; résultats qui, tous, dépendraient nécessairement d'un autre mode d'action dans les forces moléculaires; au moins est-il certain, d'après nos analogies scientifiques, qu'elles sont alors dans des conditions toutes différentes de celles où elles étaient avant le changement, et qu'il reste toujours fort remarquable que leur force élastique soit indifférente à toutes ces perturbations.

Ces préliminaires établis, et je leur accorde une grande importance par leur connexité avec la question principale que je me suis proposée, je vais m'occuper des effets de la cohésion, et les suivre plus particulièrement dans les dissolutions.

Cherchons des corps réunissant la double condition d'être solubles dans un dissolvant et de pouvoir se présenter solides et liquides dans des limites abordables de température pour la détermination de leur solubilité.

Parmi les sels, je n'en connais pas qui réunissent ces deux conditions.

Parmi les acides, j'avais cru que l'acide camphorique, dont on trouve une table de solubilité dans Berzélius, d'après Brandes, me fournirait un exemple de solubilité dans les circonstances désirées; et en effet, cet acide, dont la fusibilité est donnée à 63°, paraît présenter une solubi-



lité au-dessous et au-dessus de ce terme, qui serait soumise à une loi de continuité régulière. Mais ayant voulu répéter ces expériences de Brandes avec l'acide camphorique, tel qu'on l'obtient depuis M. Liebig, j'ai reconnu que cet acide ne fond pas même à 300°, et j'ai dû en conséquence l'abandonner.

Parmi les corps inflammables, la cétine, la paraffine, les acides gras solides, ne présentent aucune anomalie dans leur solubilité dans l'alcool, en passant de l'état solide à l'état liquide; la progression, à mesure que la température s'élève, est parfaitement continue et régulière. Je donnerai plus tard ces diverses solubilités, quand elles seront plus complètes, tout en regrettant de n'avoir pas parmi les sels des exemples plus concluans.

Or, la cohésion de ces différens corps pendant qu'ils sont solides étant plus grande que lorsqu'ils sont liquides, et leur solubilité n'étant pas troublée à l'instant du passage d'un état à l'autre, ni avant, ni après, aux environs, il faut de toute nécessité qu'elle soit indépendante de la cohésion.

Si, d'ailleurs, je prends la solubilité d'une huile dans l'alcool, je trouve qu'elle se comporte en général absolument comme celle d'un corps solide, bien que liquide, c'est-à-dire sans grande cohésion; la solubilité, très faible à une basse température, va croissant progressivement avec elle. Ainsi, un corps, soit qu'il reste constamment liquide, soit que, d'abord solide, il devienne ensuite liquide, présente dans chacune de ces circonstances le même genre de solubilité.

Les substances gazeuses elles-mêmes, telles que le chlore, ne m'ont pas paru présenter d'altération dans la

progression de leur solubilité au moment de leur changement d'état.

Enfin, si la cohésion d'un sel avait une grande influence sur sa dissolution, le dissolvant ne s'en saturerait jamais complètement par simple contact avec lui, et la dissolution, séparée du sel, pourrait être refroidie d'un certain nombre de degrés, sans abandonner du sel. Or, il n'en est point ainsi; à part la circonstance accidentelle par cause d'inertie des molécules, la dissolution abandonne du sel aussitôt qu'elle éprouve le moindre refroidissement.

Je suis donc disposé à penser que la cohésion n'a rien à faire en général dans la dissolution. De même que l'élasticité des vapeurs, la dissolution d'un corps varie avec la température: elle est sans doute aussi liée à l'affinité réciproque du dissolvant et du corps dissous; mais les effets de l'affinité n'étant pas variables avec la température, tandis que ceux de la dissolution en dépendent essentiellement, il serait difficile de ne pas admettre que dans la dissolution, comme dans la vaporisation, le produit est essentiellement limité, à chaque degré de température, par le nombre de molécules pouvant exister dans une portion donnée du dissolvant; elles s'en séparent par la même raison que les molécules élastiques se précipitent par un abaissement de température; et, probablement encore, comme ces dernières, par la compression et la réduction de volume du dissolvant.

Ainsi, quand la température baisse dans un dissolvant saturé d'un corps, les molécules en excès par rapport à la nouvelle température se précipiteraient, non en vertu de la cohésion, qu'on suppose devoir les solliciter à se séparer et à s'aggréger, mais parce qu'elles ne peuvent

plus être maintenues dans le dissolvant, comme cela a lieu pour une vapeur dans un espace saturé qu'on vient à refroidir. Peu importerait donc que les molécules qui sont repoussées du sein d'un dissolvant prennent, une fois séparées, la forme solide ou liquide, ou même la forme élastique.

La dissolution serait donc essentiellement liée à la vaporisation, en ce sens, que l'une et l'autre sont dépendantes de la température et obéissent à ses variations. Dès lors, elles doivent offrir toutes deux, sinon une identité d'effets complète, du moins beaucoup d'analogie; leur différence essentielle consiste en ce que les molécules gazeuses n'ont pas besoin d'un dissolvant pour se soutenir dans un espace donné; leur force répulsive suffit à cette fin. Au contraire, dans la dissolution d'un corps solide ou liquide, les molécules ne pourraient se soutenir dans l'espace si elles n'étaient réunies par affinité aux molécules du dissolvant. Cette condition remplie, la dissolution suit sa marche particulière, en obéissant à la température, comme chaque vapeur en a aussi une qui lui est propre.

Les analogies qu'ont la dissolution et la vaporisation tiennent donc à leur soumission complète aux variations de température; et comme il me paraît incontestable que la force élastique de la vapeur d'un corps est tout-à-fait indépendante de l'état de ce corps ou de la cohésion de ses molécules, puisqu'elle reste constante quand celle-ci varie, je serais encore disposé à admettre, d'après ces analogies, que la dissolution est également indépendante de la cohésion.

Cependant, s'il existe des analogies entre la vaporisation et la dissolution, on peut se demander pourquoi,

tandis que la force élastique des vapeurs suit une loi ascendante régulière, la solubilité de quelques sels, tels que le sulfate, la séléniate de soude, présente tout-à-coup un point de rebroussement et une marche décroissante ?

Je remarquerai d'abord que la difficulté reste la même, qu'il y ait des analogies entre la dissolution et la vaporisation ou qu'il n'y en ait pas, et qu'ainsi elle ne peut constituer une sérieuse objection ; en second lieu, le point de rebroussement dans la dissolution de quelques corps peut s'expliquer facilement par la considération qu'à ce point ce n'est plus le même corps qui va continuer à se dissoudre. Ainsi, pour le chlore, de 0° à 8° environ, espace de température pendant lequel le chlore est à l'état d'hydrate, la solubilité est ascendante, mais à ce dernier terme l'hydrate se défait, et tout aussitôt la solubilité suit une progression décroissante jusqu'à 100°, où elle est presque nulle. C'est bien évidemment de l'hydrate de chlore qui se dissout de 0° à 8°, puis du chlore seulement au-dessus. Enfin, pour le sulfate de soude, la décroissance de la solubilité, à mesure que la température s'élève au-dessus de 33°, peut être attribuée à une diminution d'affinité. Je reviendrai sur la solubilité de ce sel.

Comme il y a de l'intérêt à savoir si un sel susceptible de former un hydrate se dissout dans l'eau, hydraté ou anhydre, je citerai un fait qui me paraît propre à détruire l'incertitude. C'est que toutes les fois qu'un sel anhydre, ou tout autre corps n'ayant pas la propriété de former un hydrate, se dissout dans l'eau, il y a constamment production de froid, et que, au contraire, quand le sel peut former un hydrate, il y a production de chaleur. Quand l'hydrate est complet, avant la dis-

solution dans l'eau, le cas est le même que lorsque le sel ne peut s'hydrater. On conçoit qu'il pourrait arriver quelquefois que la chaleur produite par l'hydratation fût moindre que le froid produit par le changement d'état ; mais je n'ai encore reconnu aucune exception. Le fait que je viens de signaler établirait de plus une nouvelle analogie entre la dissolution et la vaporisation, relativement à la chaleur rendue latente dans le changement d'état.

En comparant la dissolution à la combinaison, on peut assigner entre elles une différence remarquable, savoir : que la dissolution varie à chaque instant avec la température, tandis que la combinaison n'obéit pas semblablement à ces variations.

Si mes observations sont exactes, elles affaibliraient beaucoup l'influence que Berthollet a attribuée à la cohésion dans tous les phénomènes chimiques ; mais je sens trop moi-même tout le poids de cette illustre autorité pour n'être pas en défiance de mes propres argumens et ne me sentir pas ébranlé dans mes nouvelles convictions. C'est avec ce sentiment sincère de doute que j'indiquerai quelques applications du point de vue sous lequel je considère la cohésion.

Berthollet a souvent répété que, lorsqu'un corps en précipite un autre, ce n'est pas toujours un indice d'une supériorité d'affinité ; que c'est la cohésion que doit prendre le précipité qui détermine la décomposition.

D'après les principes, au contraire, que j'ai établis, la cohésion ne joue qu'un rôle secondaire dans la précipitation, de même que dans la dissolution : la précipitation est constamment la preuve d'une plus grande affinité ; la cohésion ne fait que l'accuser, en rendant sensibles ses effets.

A l'égard des décompositions par double affinité, nos explications sont également divergentes. Si l'on mêle une dissolution de sulfate de soude avec une dissolution de nitrate de chaux, il se fait un précipité de sulfate de chaux, et il reste en dissolution du nitrate de soude.

Bergman explique ce résultat en disant que la somme des affinités divellentes qui sont en jeu l'emporte sur celle des affinités quiescentes.

Suivant Berthollet, il y a double décomposition parce que le sulfate de chaux est le plus cohérent des quatre sels que l'on peut concevoir après le mélange dans la dissolution préalablement à toute précipitation. Berthollet conçoit que, bien que le sulfate de chaux n'existe pas encore, la cohésion qu'il doit prendre en détermine la formation ainsi que la séparation.

Cette explication n'a, je crois, jamais paru satisfaisante. Tant que le sulfate de chaux est censé ne pas exister encore dans la dissolution, la cohésion qu'il devra prendre ne peut être invoquée pour expliquer sa formation et sa précipitation; on ne peut non plus, et par les mêmes raisons, invoquer l'insolubilité; elle ne détermine pas l'échange comme cause première, elle ne fait que le rendre sensible, effectif, quand il a été opéré, en déterminant la séparation de ses produits. Quelle est donc la cause qui préside réellement aux échanges dans les décompositions par double affinité?

Si l'on porte son attention sur les précipités résultant du jeu des doubles affinités, on reconnaît que ce ne sont pas les précipités les plus stables, ceux renfermant les acides et les bases les plus puissans, qui se forment nécessairement. Ainsi, le sulfate de potasse, quoique formé d'éléments doués d'une puissante affinité, se laisse

transformer dans son mélange avec l'acétate de chaux en sulfate de chaux dont la base a beaucoup moins d'affinité que la potasse pour l'acide sulfurique. Dans le mélange du sulfate de chaux avec le carbonate d'ammoniaque, la chaux se précipite avec l'acide carbonique en combinaison beaucoup moins stable que celle qu'elle formait d'abord. Il serait facile de citer une foule d'exemples semblables.

Il ne serait donc pas vrai de dire que, après le mélange de deux dissolutions salines, l'acide le plus fort se réunit toujours à la base la plus forte; il paraîtrait, au contraire, que les sels, à l'état de neutralisation, peuvent faire échange d'acides et de bases, indépendamment de leurs affinités réciproques.

A n'en juger que par les résultats de l'expérience, l'échange ne se manifeste que par la précipitation d'un nouveau sel insoluble dont la formation, suivant Berthollet, serait la cause même de l'échange. Mais comme les raisons qu'il en a données ne sont pas satisfaisantes, on peut se demander si la cohésion d'un sel non encore existant, ou son insolubilité, qui n'entraîne pas même l'idée de cohésion, peuvent exercer leur action avant la formation de ce sel et en être la cause réelle; ou bien plutôt, si, ne pouvant déterminer cette formation, elles n'exercent leur influence qu'après, en opérant la séparation de l'un des nouveaux sels produits au moment du mélange.

Pour moi, d'après les observations que j'ai présentées sur le peu d'influence de la cohésion dans les dissolutions et les précipitations chimiques, la question ne me paraît pas douteuse.

Je rappellerai d'abord que la solubilité d'un corps solide dans un dissolvant n'est nullement affectée par la différence d'attraction moléculaire entre l'état solide et l'état liquide ; que, conséquemment, l'échange ne saurait en être affecté non plus.

Mais à ces considérations, on peut en ajouter d'autres qui me paraissent d'un grand poids.

L'échange entre les acides et les bases des deux sels peut avoir lieu, suivant Berthollet, de plusieurs manières. En outre de l'insolubilité qui le détermine le plus ordinairement, une différence de fusibilité, de densité, de volatilité, peut tout aussi bien le produire. Or, dans le cas, par exemple, d'une différence de volatilité, on ne peut plus invoquer l'affinité réciproque des molécules comme pour un solide ou même pour un liquide, puisqu'au contraire les molécules du sel qui se sépare sont dans un état de répulsion, et qu'on pourrait aussi démontrer, comme on le fait pour le cas de l'insolubilité, que, dans celui de la volatilité, c'est toujours le sel le plus volatil qui se forme.

Ainsi, l'échange ayant lieu, suivant l'opinion reçue, dans des circonstances très différentes de solubilité, de densité, de fusibilité, de volatilité, l'une d'elles ne peut être la véritable cause de l'échange à l'exclusion des autres, et conséquemment cette cause doit être cherchée ailleurs, hors de ces diverses circonstances.

Puisque l'échange n'est point déterminé par l'affinité réciproque des acides et des bases, puisque aussi il ne l'est pas non plus par les causes secondaires que nous venons d'énumérer, et que cependant ces dernières opèrent des séparations, il faut de toute nécessité que l'é-



change les précède, et on ne peut satisfaire à ces diverses causes de séparation qu'en admettant qu'au moment du mélange, avant toute séparation, il y a un véritable pêle-mêle entre les acides et les bases, c'est-à-dire que les acides se combinent indifféremment avec les bases et réciproquement; peu importe l'ordre de combinaison, pourvu que l'acidité et l'alcalinité soient satisfaites, et bien évidemment elles le sont, quelque permutation qui s'établisse entre les acides et les bases.

Ce principe d'indifférence de permutation (*d'équivalence*) établi, les décompositions produites par double affinité s'expliquent avec une très heureuse simplicité. Au moment du mélange de deux sels neutres, il s'en forme deux nouveaux dans des rapports quelconques avec les deux premiers; et maintenant, suivant que l'une de ces propriétés, l'insolubilité, la densité, la fusibilité, la volatilité, etc., sera plus prononcée pour les nouveaux sels que pour les sels donnés, il y aura trouble d'équilibre et séparation d'un sel, quelquefois même de plusieurs.

Toutefois, il est essentiel d'avertir que, quoique nous admettions un pêle-mêle au moment du mélange de deux ou un plus grand nombre de dissolutions salines, il peut ne pas avoir toujours rigoureusement lieu. On sait, en effet, que les molécules d'un composé opposent une espèce d'inertie au changement, et qu'il faut souvent ou du temps, ou un ébranlement, pour opérer ce changement. Beaucoup de dissolutions salines, et particulièrement celle du sulfate de soude, se maintiennent sursaturées à des températures très inférieures à celle à laquelle elles devraient commencer à abandonner du sel. Une dissolution de sulfate de magnésie, mêlée à une dissolution

d'oxalate d'ammoniaque, ne donne un précipité d'oxalate de magnésie que long-temps après le mélange en l'abandonnant au repos ; tandis qu'il se produit en quelques secondes au moyen d'une rapide agitation. A part cette circonstance d'inertie des molécules, qui s'oppose au changement, on peut admettre entre les acides et les bases, dans le cas d'une saturation réciproque complète, un état d'indifférence, ou, si on l'aime mieux, un état d'instabilité tel, que la moindre circonstance, une cohésion même très faible, peut troubler l'équilibre et déterminer l'échange.

Et puis, en admettant que le pêle-mêle ait commencé, on pourrait concevoir encore que la séparation des nouveaux sels formés ne s'effectuât pas instantanément, et cela par la même raison encore que l'on voit de l'eau rester liquide plusieurs degrés au-dessous de zéro. C'est alors qu'il est possible de concevoir que l'action réciproque des molécules qui doivent se séparer du dissolvant détermine, accélère le phénomène ; mais cette action réciproque des molécules pour se réunir en une masse liquide ou solide, je la considère toujours dans les phénomènes chimiques comme ne jouant qu'un rôle secondaire.

Il est facile de démontrer l'échange entre les élémens de deux sels, quoiqu'il ne soit pas accompagné de la formation d'un précipité. Qu'on mêle, en effet, une dissolution d'acétate de soude avec une dissolution de sulfate de protoxide de fer, et qu'on fasse passer dans le mélange un courant d'hydrogène sulfuré ; à l'instant il se fera un précipité de sulfure de fer ; ce qui suppose qu'il s'était préalablement formé de l'acétate de fer. Je

sais que, dans le cas actuel, on pourra objecter que l'échange a eu lieu parce que l'acide le plus fort, l'acide sulfurique, s'est réuni à la base la plus forte, qui est ici la soude; mais l'objection ne paraîtra pas fondée, si l'on se rappelle que l'affinité réciproque des acides et des bases paraît tout-à-fait étrangère à la formation des précipités obtenus par le concours des doubles affinités. Toute autre base que la soude, la plus faible qu'on puisse choisir parmi celles qui ne sont pas précipitées par l'hydrogène sulfuré, produirait un effet semblable. Ainsi l'acétate d'alumine, mêlé au sulfate de fer, détermine sa décomposition par l'hydrogène sulfuré.

Le principe d'*équipollence* chimique que je viens d'admettre à l'égard des substances salines me paraît devoir s'étendre à tous les composés analogues, c'est-à-dire à tous ceux dans lesquels la somme des neutralisations sera après le mélange la même qu'avant, comme, par exemple, pour l'eau et un chlorure.

Ici il se passe quelque chose de très remarquable. Il semblerait que, dans la combinaison réciproque de deux acides avec deux bases, il se dépense une certaine quantité d'action, soit chimique, soit électrique, qui reste constante dans l'échange.

J'aurais voulu dire quelques mots sur la dissolution; mais je me trouve arrêté en ce moment par la difficulté du sujet, bien plus grande qu'elle ne paraît au premier abord. Je me bornerai à remarquer que le mot de dissolution est appliqué dans des circonstances très dissimilaires, et qui cependant devraient être soigneusement distinguées. Dans la dissolution proprement dite, dans celle d'un sel par l'eau, il n'y a pas de décomposition

entre le dissolvant et le corps dissous ; l'effet varie en général avec la température. Au contraire, dans la dissolution par un dissolvant acide ou alcalin, il y a généralement décomposition, formation de nouveaux produits, et l'effet ne varie plus avec la température comme dans l'autre dissolution. Il faut donc déterminer dans chaque cas particulier s'il y a simplement dissolution, ou bien si elle est la conséquence de la formation de nouveaux produits, ou si enfin ces deux circonstances ne peuvent pas être réunies. Mais, pour arriver à cette détermination, quelques données, qui seront l'objet d'un autre mémoire, nous manquent encore.

Je termine ce premier travail sans avoir à beaucoup près épuisé la matière qu'il embrasse ; mais, comme je l'ai dit en commençant, le sujet est difficile, et je ne m'étais proposé que quelques observations. Peut-être prendront-elles plus d'intérêt en se fortifiant de celles qu'il me reste encore à présenter. En attendant, je les livre à la critique des chimistes, et je m'estimerai heureux si, au moins comme *conjectures*, elles appellent leur attention.



*De la prétendue Influence que les Aspérités et le Poli des Surfaces exercent sur le pouvoir Émissif des corps ;*

PAR M. MELLONI.

Lorsqu'on mesure l'intensité du rayonnement calorifique qui part des deux côtés d'un vase de métal rempli d'eau bouillante, ayant l'une de ses moitiés longitudinales bien polie et brillante, et l'autre, polie d'abord, ensuite plus ou moins rayée à l'émeri, au burin ou à la lime, on trouve que la quantité de chaleur lancée par la surface dépolie ou rayée est toujours supérieure à celle qui sort de la surface brillante : ces variations dépassent quelquefois le rapport de deux à un. On en déduit que l'augmentation observée provient des inégalités mêmes imprimées à la paroi du récipient, et que, par conséquent, les aspérités superficielles des corps ont la propriété de faciliter la sortie de la chaleur qu'ils contiennent. Je vais avoir l'honneur de communiquer à l'Académie l'extrait d'une série de recherches d'où il me semble ressortir nettement que cette proposition est tout-à-fait erronée ; de manière que si la nature des couches superficielles contribue bien certainement à faire varier la quantité de chaleur émise par un corps chaud, l'état de la surface n'a aucune part dans la production du phénomène.

D'abord, il me faut avouer que malgré l'autorité de grands noms, l'influence du poli dans l'émission calorifique m'a toujours paru fort douteuse. On dit : la chaleur intérieure éprouve en quittant le corps la même action de surface qu'elle subit en y pénétrant par voie de rayonnement; soit : mais pourquoi ces petites facettes miroitantes que vous produisez en rayant la lame doivent-elles réfléchir intérieurement moins de chaleur que la surface polie d'une seule pièce? Prenez un récipient de cuivre jaune ayant deux faces polies et légèrement hâlés par l'exposition à l'air : faites sur l'une de ces faces une série de raies parallèles, au burin; les hachures ainsi produites seront certainement plus brillantes que le reste du vase; et cependant la surface sillonnée par le burin émettra plus de chaleur que la surface lisse. Il y a près de deux ans que je fis part de cette objection, et de quelques autres expériences du même genre, à MM. Ba-che, Henry et Locke, professeurs de physique très distingués de l'Union-Américaine, qui se trouvaient alors à Paris. Aujourd'hui que la question me paraît bien décidée, je laisse de côté les objections indirectes, et je passe immédiatement à l'exposition des résultats qui conduisent directement à la preuve du fait que j'avance.

J'ai pris un vase cubique de cuivre dont les quatre faces de côté étaient bien dressées; j'y ai fait souder extérieurement sur les angles et les bords du fond des petites coulisses à ressort, afin de pouvoir maintenir exactement contre le vase des lames de deux à trois lignes d'épaisseur; ensuite, m'étant procuré deux couples de

plaques, une de jais, l'autre d'ivoire, je les applique aux quatre parois. Chaque couple se composait de lames parfaitement égales en tout, excepté l'état de la surface extérieure dont l'une était bien lisse et brillante, et l'autre dépolie et rayée à l'émeri. En mesurant exactement avec le thermo-multiplicateur les quantités de chaleur lancées par les deux faces polies lorsque le récipient était rempli d'eau chaude, et en les comparant avec celles qui sortaient des faces rayées correspondantes, je ne pus y apercevoir que des différences de un ou deux centièmes, et tantôt d'un côté, tantôt de l'autre : les moyennes d'une vingtaine d'observations ne donnèrent qu'une variation qui arrivait à peine à quelques millièmes, et qui était par conséquent tout-à-fait négligeable.

A cette expérience, on pourrait peut-être objecter que malgré les précautions prises pour établir le contact entre les lames et le vase, rien n'assure cependant que les deux plaques qui composent chacun des couples soumis à l'épreuve possèdent la même température. Pour parer à l'objection, je fis creuser dans un petit bloc de marbre un récipient cubique dont les parois, réduites à une épaisseur parfaitement égale, furent travaillées différemment sur leur surface extérieure : la première était unie et brillante ; la deuxième pareillement unie, mais terne et dépolie ; la troisième rayée dans un seul sens, et la quatrième rayée selon deux directions perpendiculaires. Le vase rempli d'eau chaude lançait des quatre côtés la même quantité de chaleur rayonnante.

Il paraît donc que l'état plus au moins irrégulier de

la surface n'a aucune influence sur le pouvoir émissif lorsque le corps rayonnant n'est point de nature métallique.

Je couvris de noir de fumée l'une des faces de mon vase de marbre, ainsi que l'une des plaques de chaque couple employée dans l'expérience précédente. Comme on est convenu de représenter par 100 le pouvoir émissif du noir de fumée, je pus facilement déterminer par des comparaisons successives les nombres proportionnels qui représentent les pouvoirs émissifs de l'ivoire, du jais et du marbre : tous les trois se trouvèrent compris entre 93 et 98. Ne pourrait-on pas dire que si dans les substances que nous venons d'employer l'influence du dépoli est nulle, cela dérive de ce que leur pouvoir émissif touche à la limite du maximum où une augmentation ne peut guère s'effectuer, parce que la surface émissive n'apporte plus aucun empêchement à la sortie de la chaleur ; tandis que dans les métaux fort éloignés de cette limite, l'altération de l'état de surface doit nécessairement exercer toute son influence et la rendre sensible par une forte variation dans la quantité de chaleur émise ?

Quoique ce raisonnement soit fondé sur une pure hypothèse, savoir : que le noir de fumée n'oppose aucune résistance au rayonnement de la surface, et que d'ailleurs les pouvoirs émissifs des trois substances soient d'un côté assez éloignés de 100 pour permettre d'apprécier les variations produites, et de l'autre tellement énergiques que la moindre proportion d'un changement survenu dans leurs valeurs devrait leur faire franchir



toute la distance qui les sépare de ce nombre ; cependant abandonnons pour un moment les substances non métalliques , et cherchons à résoudre la question avec les corps même d'où elle prend son point de départ.

Le cuivre, le zinc, l'étain et le fer-blanc, qui sont à ma connaissance les seuls métaux qu'on ait employés jusqu'ici dans l'expérience que nous avons décrite en commençant, étant exposés à l'action de l'air, se couvrent promptement d'un léger voile d'oxide invisible, mais dont la présence se déduit cependant d'une manière très plausible de certains phénomènes électriques. Or, on sait que le pouvoir émissif est beaucoup plus fort pour les oxides que pour les métaux. Il pourrait donc se faire que la surface rayée, présentant à l'air un plus grand nombre de points de contact, s'oxidât plus abondamment que la surface polie, et augmentât ainsi son pouvoir rayonnant par le seul fait de l'oxidation, sans que la disposition plus ou moins régulière des points superficiels y eût directement aucune part.

Pour voir si cette explication était soutenable, il n'y avait qu'à opérer sur l'or et le platine, et c'est aussi ce que j'ai fait; mais les lames rayées de platine et d'or m'ont toujours donné une émission calorifique beaucoup plus abondante que les lames polies de l'un et de l'autre métal.

L'oxidation, ainsi que l'influence du poli dans les substances non métalliques étant écartées, quelle est l'altération particulière aux métaux qui peut accompagner dans ces corps le bouleversement plus ou moins étendu de la couche superficielle?

Nul autre, à mon avis, qu'un changement de dureté ou de densité. En effet, le jais, l'ivoire, le marbre sont des substances qui manquent presque complètement de compressibilité, ou du moins elles ne possèdent pas d'une manière sensible la propriété de retenir d'une manière stable les modifications de densité et de dureté qu'on pourrait leur imprimer sous l'action d'une force mécanique : elles se façonnent d'ailleurs en plaques sans être soumises à aucune pression. Les métaux, au contraire, sont compressibles, et les lames ordinaires que l'on trouve dans le commerce s'obtiennent, comme on sait, en faisant subir à la matière métallique une pression extrêmement forte au moyen du marteau et du laminoir. L'expérience nous prouve enfin que ces lames sont, ainsi que les fils, d'une pesanteur spécifique et d'une dureté supérieure à celle du métal fondu. Qui nous dit que cette augmentation de dureté et de densité soit uniformément distribuée sur tous les points de la masse ? N'est-il pas plus probable, au contraire, que pendant l'opération du laminage, la surface souffre une pression et une condensation plus forte que partout ailleurs, et que la lame résultante se trouve en définitive enveloppée par une espèce de croûte d'une dureté et d'une densité supérieure à celles des couches internes ?

Cela posé, il est clair qu'en rayant la surface de la lame on découvrira des parties moins denses ou moins dures. Or en jetant un coup d'œil sur les tables qui représentent les pouvoirs émissifs des corps, on s'aperçoit aisément que ces pouvoirs suivent en général la raison inverse des densités. Admettons par analogie que la

même loi s'observe sur les divers états de condensation de la même substance, et nous en concluons qu'en creusant des sillons à la surface de la lame on doit obtenir une augmentation de pouvoir rayonnant. Ajoutons que les parties qui composent la couche superficielle étant dégagées par la subdivision de leur contraste mutuel doivent se détendre et acquérir ainsi par la diminution de densité un pouvoir émissif qui approche davantage de celui des couches plus tendres de l'intérieur.

Cela étant, il doit en résulter : 1° qu'une lame polie d'un métal donné rayonne à une quantité de vapeur d'autant plus grande, que la densité ou la dureté de ses couches sera moindre ; 2° que dans le cas de moindre densité ou dureté, l'augmentation de faculté rayonnante produite par le dépoli sera inférieure à celle que l'on obtient lorsque la lame est plus dense ou plus écaillée.

Il est presque inutile d'ajouter que pour vérifier ces conséquences théoriques il ne faut pas employer un métal oxidable à une température peu élevée, car une lame construite avec ces sortes de métaux possède une tendance à augmenter son pouvoir émissif, qui varie d'un instant à l'autre avec l'état des couches superficielles, et d'autant plus que ces couches sont plus tendres et plus divisées.

Une forte percussion et un passage lent à l'état solide après la fusion sont les deux moyens à l'aide desquels on peut parvenir à imprimer aux substances métalliques des variations plus ou moins grandes de densité. Je fis donc fabriquer, avec de l'argent bien pur, deux lames fortement battues au marteau, et deux lames fondues et très

lentement refroidies dans leurs moules de sable : j'en formai un prisme creux rectangulaire auquel j'ajoutai un fond métallique ; toutes ces pièces furent soudées à la soudure tendre, afin de ne pas altérer leurs densités ou leurs trempes pendant l'opération. Au moment de la jonction, les quatre faces latérales se trouvaient déjà parfaitement polies à la pierre ponce ou au charbon sans l'aide du marteau ou du brunissoir. On prit alors du papier enduit de gros émeri, et l'on en frotta fortement, dans un seul sens, une des lames fondues et une des lames forgées : les images des objets, qui apparaissent très nettes et très intenses sur les faces auxquelles on avait laissé leur beau poli, s'effacèrent complètement sur les faces frottées, qui devinrent mates et couvertes de stries. Ce vase d'argent, ainsi préparé, fut rempli d'eau chaude. Les quatre faces latérales successivement tournées contre l'ouverture de mon appareil thermo-électrique produisirent sur le galvanomètre les déviations suivantes :

10° pour la plaque forgée et polie,

18° pour la plaque forgée et rayée.

13°,7 pour la plaque fondue et polie,

11°,3 pour la plaque fondue et rayée.

En comparant entre eux les quatre rayonnemens, on voit, 1° que dans le cas du poli, le métal fondu donne à peu près un tiers de plus que le métal forgé, ce qui démontre l'influence annoncée dans la moindre densité ; 2° que l'effet des stries sur les deux sortes de lames diffère non seulement d'intensité, ainsi que nous l'avions

prévu, mais de *sens*; car si le pouvoir rayonnant de l'argent forgé reçoit une augmentation de quatre-cinquièmes par l'action de l'émeri, celui de l'argent fondu éprouve, au contraire, une *perte* de presque un tiers.

Ce fait inattendu, qui prouve d'une manière irréfutable la vérité de notre proposition fondamentale, s'explique parfaitement bien dans la théorie que nous venons de développer tout-à-l'heure; car la pression d'un corps dur tel que l'émeri sur la surface tendre de l'argent fondu comprime et condense quelque peu les parties frottées, et rend le fond des stries effectuées sur l'une des lames plus dur que ne l'est la surface entière de la lame correspondante.

J'ai regretté de ne pouvoir opérer de même sur des vases d'or et de platine où ces manifestations doivent, selon toute probabilité, se reproduire sur une échelle plus étendue, à cause des grandes variations de densité qu'on peut imprimer à ces deux métaux par la fusion et la percussion.

En nous reportant maintenant aux premières observations de Leslie, nous voyons que les diverses lames métalliques qu'il soumit à l'épreuve lui donnèrent constamment un plus grand pouvoir émissif étant raboteuses et irrégulières, que lisses et polies. Après cela, rien ne paraissait plus naturel que d'admettre dans les phénomènes de l'émission calorifique, outre l'influence dépendante de la qualité des couches superficielles, une influence particulière due à leur degré de poli, du moins pour les métaux; ce fut aussi la conclusion que l'on tira des faits observés par Leslie... et cependant, cette con-

clusion, si simple et si directe en apparence, n'était pas permise.

Voilà un exemple qui pourrait servir, au besoin, pour modérer la malheureuse facilité avec laquelle certains expérimentateurs se hâtent d'ériger en lois générales les conséquences résultantes de leurs premières observations. Souvent il suffit de prendre un instrument à la main et de l'employer dans une recherche quelconque pour tomber sur un fait nouveau ; mais en poursuivant le travail avec assiduité, en variant les méthodes expérimentales, en analysant le phénomène sous différens aspects, on finit presque toujours par s'apercevoir que la nouveauté n'était qu'apparente, et que la véritable explication rentre dans les vérités déjà classées dans la science, ou, si en dernier lieu il en ressort réellement une vérité nouvelle, elle se trouve presque toujours contraire à ces prétendues lois générales qui s'étaient présentées d'abord à notre esprit d'une manière si tranchante et si décisive.

**FIN DU TOME SOIXANTE-DIXIÈME.**

Jours.	9 heures du matin.			Midi.			3 heures du soir.			9 heures du soir.			Thermomètre.		ÉTAT DU CIEL A MIDI.	VENTS A MIDI.
	Barom. à o°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à o°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à o°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à o°.	Therm. extér.	Hygr.	Maxim.	Minim.		
1	744,74	+10,5		745,47	+16,6		744,42	+14,6		744,08	+9,8		+16,7	+5,7	Couvert.	S. S. E.
2	748,57	+8,8		749,15	+5,1		749,20	+9,8		749,95	+8,8		+11,9	+5,4	Couvert.	S. E.
3	750,54	+8,3		750,36	+5,6		750,33	+6,9		751,92	+6,0		+7,0	+5,2	Pluie.	E. N. E.
4	754,88	+5,1		755,19	+4,4		755,69	+5,4		756,55	+5,5		+8,5	+2,0	Couvert.	N. N. O.
5	751,79	+4,5		752,22	+5,5		752,19	+7,8		753,99	+4,2		+8,1	+4,1	Pluie.	N.
6	757,68	+4,0		758,71	+5,0		759,57	+6,5		761,95	+4,5		+6,7	+1,1	Rares éclaircies.	N. E.
7	765,47	+2,6		765,25	+4,6		764,51	+6,6		764,56	+5,2		+5,0	+0,5	Beau.	E. N. E.
8	762,14	+5,1		761,28	+4,2		761,28	+5,6		761,37	+4,7		+5,2	+0,5	Très nuageux.	N. E.
9	762,50	+4,5		762,52	+4,8		762,53	+5,0		763,18	+3,6		+5,1	+0,4	Quelques flocons de neige.	E. N. E.
10	764,51	+5,6		763,98	+9,2		763,41	+11,9		764,57	+8,5		+12,6	+2,1	Beau.	E. N. E.
11	768,46	+7,8		764,55	+11,4		763,17	+12,8		762,94	+8,4		+13,0	+2,5	Beau.	N. N. E.
12	761,48	+4,5		760,41	+7,0		760,78	+7,4		759,56	+6,0		+8,5	+1,4	Couvert.	N. N. O.
13	761,50	+5,4		761,40	+7,0		760,78	+8,5		761,97	+6,1		+7,7	+5,0	Couvert.	N. N. O.
14	763,58	+7,1		762,91	+8,8		762,42	+9,8		762,70	+8,4		+9,9	+4,5	Couvert.	N. N. O.
15	761,51	+10,0		759,76	+12,1		757,95	+12,5		761,97	+8,8		+15,5	+3,7	Beau.	E.
16	782,40	+9,5		780,98	+16,6		749,27	+18,2		743,46	+10,9		+19,0	+2,8	Serein.	S.
17	748,59	+11,0		748,36	+12,9		749,85	+15,7		749,87	+11,5		+14,1	+7,1	Très nuageux.	O. S. O. fort.
18	755,25	+9,8		752,55	+11,8		752,71	+15,1		753,04	+11,9		+14,1	+5,1	Couvert.	O. S. O.
19	782,66	+11,8		785,18	+14,1		785,18	+14,0		786,54	+9,5		+14,1	+9,1	Couvert.	S. O. violent.
20	789,28	+10,1		739,41	+12,8		739,06	+15,5		762,56	+7,5		+14,5	+4,8	Quelques nuages.	N. O.
21	764,07	+9,4		763,59	+12,0		763,46	+12,1		763,66	+6,5		+12,5	+4,0	Très nuageux.	N. O.
22	764,55	+9,2		764,09	+12,5		763,26	+15,9		763,59	+10,4		+14,5	+3,0	Quelques nuages.	N. O.
23	786,55	+8,1		780,09	+14,8		757,94	+15,5		756,74	+10,5		+15,5	+5,4	Couvert.	O. S. O.
24	786,55	+8,1		786,46	+10,2		785,81	+10,7		787,03	+6,4		+11,7	+7,4	Nuageux.	N. N. O.
25	786,20	+6,5		785,68	+7,5		784,97	+8,4		784,94	+5,9		+8,7	+5,1	Couvert.	N. N. E.
26	788,09	+8,4		788,47	+10,0		788,54	+10,4		760,48	+6,5		+10,9	+4,7	Couvert.	N. N. E.
27	761,25	+9,0		760,35	+10,6		760,59	+11,5		761,17	+9,5		+11,7	+5,2	Couvert.	N.
28	761,64	+9,7		761,56	+11,4		760,92	+12,1		761,46	+9,2		+12,1	+5,2	Couvert.	N. E.
29	760,14	+9,5		759,89	+10,5		759,41	+11,6		759,46	+11,7		+12,1	+7,7	Couvert.	E. N. E.
30	758,88	+13,0		758,45	+16,5		757,28	+18,9		756,65	+16,2		+19,6	+10,2	Nuageux.	E. N. E.
1	756,34	+8,2		756,16	+7,2		756,20	+7,8		757,09	+5,5		+8,4	+2,5	Moyenne du 1 <sup>er</sup> au 10.	Pluie en centimètres
2	757,89	+8,7		757,50	+11,4		756,74	+12,5		757,37	+8,9		+12,8	+4,6	Moyenne du 11 au 20.	Cour. . . . . 2,612
3	760,17	+8,7		759,76	+11,6		759,14	+12,5		759,57	+9,5		+12,9	+8,5	Moyenne du 21 au 30.	Terrasse . . . . . 2,199
	758,10	+7,9		757,74	+10,1		757,54	+10,8		758,01	+7,9		+11,4	+4,1	Moyennes du mois . . . . .	+ 7,7





---

---

# TABLE DES MATIÈRES

## CONTENUS

### DANS CE VOLUME.

---

Recherches sur le Maximum de Densité de l'Eau pure et des Dissolutions aqueuses ; par M. C. DESPRETZ.	5
Mémoire sur l'Huile de Pommes de Terre et ses Combinaisons ; par M. AUGUSTE CAHOURS.	81
Sur les Chlorures de Carbone C Cl et C Cl <sup>2</sup> ; par M. V. REGNAULT.	104
Note sur un nouveau Procédé pour doser le Carbone contenu dans les Fontes et dans les Aciers ; par M. V. REGNAULT.	107
Note sur l'Oxide d'Antimoine ; par M. JULES BOURSON.	109
Observations météorologiques du mois de janvier.	112
Sur une espèce particulière de Rayons divergens qui ne se manifestent que long-temps après le coucher du soleil ; par L.-A. NECKER. (Première partie.)	113
Mémoire sur le Traitement des Corps Gras pour la fabrication des Bougies stéariques , le Blanchiment et le Durcissement des Suifs , l'Extraction de la Stéarine , de l'Oléine des acides stéarique et oléique , et leurs diverses applications , suivi de divers Comptes de Revient ; par M. GOLFIER-BESSEYRE.	154
Recherches sur les Propriétés chimiques des Baumes ; par EDMOND FRÉMY.	180
Observations sur la Rivulaire tubuleuse ; par M. HENRI BRACONNOT.	206
Extrait d'une lettre de M. BERZÉLIUS à M. PELOUZE.	215
Nouveau Métal.	222
Observations météorologiques du mois de février.	224

**Suite du Mémoire intitulé : Sur une espèce particulière de Rayons Divergens qui ne se manifestent que long-temps après le coucher du soleil ; par L.-A. NECKER.**

**Nouvelles Recherches sur les Combinaisons ammoniacales ; par M. AMAND BINAUD.**

**Note sur la Nature et l'Emploi de la Matière colorante du Bois de Campêche extrait à l'état solide et soluble ; par M. GOLZIER-BESSEYRE.**

**Sur la manière de se comporter du Chlore envers les Sulfures métalliques, et sur une Combinaison du Chlore et du Soufre qui correspond à l'Acide sulfureux ; par M. H. ROSE.**

**Mémoire sur les Combinaisons de l'Acide Sulfureux avec la Potasse et quelques Composés qui en dérivent ; par M. JACQUELAIN.**

**Précis de nouvelles Recherches sur le Dégagement de la Chaleur par le Frottement ; par M. BECQUEREL.**

**Des Ouragans.**

**Observations météorologiques du mois de mars.**

**Action du Chlore sur plusieurs Substances éthérées et sur le Méthylal ; par F. MALAGUTI.**

**Considérations sur les Forces chimiques ; par M. GAY-LUSSAC.**

**De la prétendue Influence que les Aspérités et le Poli des Surfaces exercent sur le pouvoir Émissif des Corps ; par M. MELLONI.**

**Observations météorologiques du mois d'avril.**

**FIN DE LA TABLE.**