

ANNALES
-
DE
CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

TOME LXVI.

IMPRIMERIE DE E.-J. BAILLY,

PLACE NORMAN, N° 2.

ANNALES
DE
CHIMIE ET DE PHYSIQUE,

PAR MM. GAY-LUSSAC ET ARAGO.

TOME SOIXANTE-SIXIÈME.

PARIS,
CHEZ CROCHARD, LIBRAIRE,
RUE ET PLACE DE L'ÉCOLE DE MÉDECINE, N° 15.

—
1837.

ANNALES

113

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

De l'Induction d'un Courant sur lui-même ;

PAR M. A. MASSON,
Professeur au Collège de Caen.

I. Les recherches suivantes ont pour objet l'étude des phénomènes qui résultent d'une action inductive exercée par des portions juxta-posées d'un même conducteur, traversé par un courant électrique. M. Jenkins en Angleterre et moi avons, par hasard, découvert, en 1834, le fait suivant qui leur sert de base.

II. Dans un courant voltaïque, on place un électro-aimant garni d'un fil de cuivre très long, et deux cylindres de laiton de 8 pouces de long sur 1 pouce de diamètre (ceux par exemple qui servent dans l'appareil de Pixii). Après avoir trempé les mains dans de l'eau acidulée, on saisit ces tubes métalliques, et en les rapprochant, ou les éloignant successivement, on interrompt ou on ferme le

circuit; on éprouve alors de très fortes commotions, toutes les fois que le courant est interrompu : en l'établissant, au contraire, l'effet est nul.

III. Afin d'acquérir plus de certitude sur l'instant où les communications sont établies ou rompues, on peut plonger dans le mercure les pointes qui garnissent les poignées métalliques placées dans le courant; on observe alors, en les retirant du mercure, une vive étincelle au point de séparation, en même temps qu'on reçoit une violente secousse (fig. 1). M. Jenkîns est parvenu à ce résultat curieux, en mettant en communication avec les 2 pôles d'une pile les extrémités d'un électro-aimant qu'il tenait dans les mains, et j'ai été conduit à cette expérience par un fait que je signalerai, parce qu'il doit se présenter souvent dans des expériences électro-dynamiques.

IV. Je cherchais à vérifier, dans un cas nouveau, la théorie ampérienne du magnétisme, et j'avais pour cela substitué à l'aimant ordinaire de l'appareil de Pixii un électro-aimant d'une grande force. Satisfait du résultat obtenu par ce changement dans cet ingénieux instrument, je voulus essayer la force de mon électro-aimant.

Une des extrémités du fil était unie à un pôle de la pile, je tenais l'autre dans la main droite, la gauche était appliquée au contact de l'aimant. Chaque fois que j'interrompais le courant, je ressentais des commotions violentes dans les mains, et je remarquais une étincelle très vive au point de séparation du circuit. Après un grand nombre d'essais, je découvris que les commotions communiquées par le fer de l'aimant avaient pour cause le mauvais isolement des fils, et je fus conduit au fait précédent qu'il fallait expliquer.

V. Malgré le peu de temps que mes fonctions laissent à des recherches scientifiques, et la difficulté de me procurer les objets dont j'avais besoin, j'avais atteint le but que je m'étais proposé, et je me disposais à vérifier, par de nouvelles expériences, des résultats théoriques auxquels m'avaient conduit mes premiers travaux, lorsque les journaux scientifiques annoncèrent un Mémoire de M. Faraday sur le choc électrique. Je me hâtai alors d'envoyer à l'Institut (juin 1835) mon Mémoire incomplet et fis tous mes efforts pour me procurer celui du physicien anglais que je trouvai dans les *Annales de Poggendorff*. J'avais préparé la réfutation des opinions émises alors par M. Faraday, lorsque je reçus un second Mémoire dans lequel, s'appuyant sur un grand nombre d'observations, il avait rejeté ses premières théories. Ce travail, daté du 8 décembre 1834, publié dans les *Annales de Poggendorff*, t. xxxv, a été inséré par extrait dans la *Bibliothèque universelle*, t. 11, p. 128, année 1835. L'analogie qui existe entre les recherches de M. Faraday et les miennes ne me laisse que la satisfaction de me trouver complètement d'accord, et dans les moyens d'expérience et dans les résultats, avec un savant illustre.

VI. En publiant le Mémoire suivant, je me suis donc moins proposé de faire connaître mes propres travaux que de résumer les recherches faites dans différens pays sur l'action inductive exercée par un courant sur lui-même, et sur les applications qu'on peut en faire.

VII. Ce travail sera partagé en deux parties ; dans la première, j'exposerai les faits et les expériences qui conduisent à l'explication du phénomène signalé plus haut (I).

Dans la seconde, je traiterai de quelques expériences électro-physiologiques et des applications qu'on pourra faire des connaissances acquises dans la première.

Je suivrai, dans l'exposé des faits, l'ordre que j'avais adopté dans mes recherches, et qui est à peu près celui de M. Faraday.

PREMIÈRE PARTIE.

De l'action mutuelle des parties d'un même courant, et de la résistance qu'un long fil oppose au mouvement de l'électricité.

VIII. Les élémens qui peuvent contribuer au développement de l'action à laquelle on doit ces brillantes étincelles et ces violentes commotions qui apparaissent au moment de la rupture du circuit sont :

- 1° Le fer de l'électro-aimant ;
- 2° La longueur du fil ;
- 3° Sa disposition ;
- 4° L'intensité de la pile.

Nous allons étudier séparément l'action exercée par chacun de ces élémens, afin de connaître le rôle qu'on doit leur assigner dans la production des phénomènes.

De l'influence du fer.

IX. Dans les expériences qui vont suivre, M. Faraday employa, 1° une hélice formée d'un fil ayant $\frac{1}{4}$ pouce de diamètre et 96 pieds de long ; 2° un électro-aimant formé d'un barreau de fer doux en fer à cheval de 25 pouces de long et 1,75 pouce de diamètre ; il était entouré de trois couches de fil dont les extrémités sembla-

bles étaient réunies et soudées à un barreau de cuivre. Son électro-moteur consistait en un cylindre de zinc de 8 pouces de haut et 4 pouces de diamètre, placé entre deux cylindres de cuivre dont il était séparé par du liège. Les appareils que j'employai sont beaucoup plus puissans et les résultats auxquels je suis parvenu sont, dans bien des cas, mieux constatés et plus certains que ceux observés par M. Faraday.

X. J'ai pris, pour rechercher l'influence du fer, trois électro-aimans : les deux premiers étaient en fer à cheval de 0^m,035 de diamètre. Sur des manchons en cuivre, ayant 0^m,10 de hauteur, j'entourai à peu près 1000 pieds de fil de cuivre enveloppé de soie. Dans l'un, cette longueur ne formait qu'un seul fil ; dans l'autre, je l'avais partagée en trois fils réunis par leurs extrémités ; le troisième électro-aimant consistait en un cylindre de fer, ayant 0^m,45 de longueur et 0^m,035 de diamètre. Il était placé dans un tube en cuivre, sur lequel j'enroulai des fils de cuivre ayant des longueurs différentes. La pile qui me servit dans mes expériences fut formée depuis 6 jusqu'à 24 élémens à la Wollaston, ayant 0^mc,117 de surface.

XI. M. Faraday attribue au fer une très grande influence ; les résultats qu'il obtenait étaient beaucoup plus prononcés avec un électro-aimant qu'avec une simple hélice. Les expériences suivantes, en montrant que le fer n'est pas sans influence, nous feront connaître qu'il existe une limite à l'accroissement de cette action. Après avoir obtenu de très fortes secousses de l'électro-aimant en fer à cheval, garni d'un seul fil, je plaçai dans le courant l'électro-aimant à trois fils et je n'obtins rien. Comme

cet aimant avait une faible action magnétique, je craignis que les fils mal isolés ne transmissent le courant, et je répétai les expériences de la manière suivante. Je pris l'aimant rectiligne, je l'entourai d'abord d'une seule couche de fil très garni de soie, et je mesurai l'action de l'hélice, avec ou sans le fer, au moyen de l'étincelle et des commotions. Dans ce cas, le fer m'a paru avoir une grande influence. J'ai fait croître successivement la longueur du fil, et en même temps la force magnétique du fer. Les commotions devenaient beaucoup plus fortes, mais la différence des actions obtenues avec l'hélice ou l'électro-aimant allait en diminuant, et bientôt l'action du fer me parut insensible. J'ai cru devoir conclure de là que le fer, ajoutant une force constante à une force qui croissait très vite avec la longueur du fil, son influence devait être d'autant mieux marquée que le fil était plus court, et que ce dernier devait avoir la plus grande part dans le phénomène.

XII. D'un autre côté, en laissant invariable le nombre des élémens de la pile, et en augmentant la longueur du fil, la force électro-magnétique du fer devait diminuer peu à peu tandis que l'action exercée par le fil prenait une valeur de plus en plus grande.

Après avoir observé que le phénomène pouvait être produit avec un seul fil sans électro-aimant, il devenait important d'étudier les effets résultant d'un accroissement dans la longueur du fil.

Influence de la longueur du fil.

XIII. Lorsqu'on emploie un fil court pour réunir les

deux pôles d'un électro-moteur, on obtient une étincelle en ouvrant ou en fermant le circuit. Si l'on fait croître la longueur de ce conducteur, en le laissant toujours sous forme d'hélice, l'étincelle qui se manifeste quand on ferme va toujours en diminuant, tandis que celle qui résulte de la rupture du circuit va toujours en augmentant et la secousse se fait sentir plus vivement. Ces effets tendent vers une limite qui dépend ~~de~~ de la résistance qu'un long fil oppose au mouvement de l'électricité dont une partie se réunit à travers la pile ; 2° de l'isolement des fils, de sorte qu'en augmentant la tension de la pile, la longueur des fils et leur isolement, je ne vois pas de limite à l'intensité des commotions qu'on peut obtenir : cela résulte des expériences suivantes.

XIV. J'ai pris d'abord une hélice dont le fil avait de 80 à 100 pieds de long ; je l'ai réunie à la pile et aux poignées. J'obtins alors des étincelles en ouvrant ou en fermant le circuit ; je la réunis à une seconde hélice ayant un fil plus long, puis à une troisième, puis à l'électro-aimant, de manière à placer dans ce courant trois hélices et le fil du premier électro-aimant en fer à cheval. Les étincelles et les commotions acquirent une intensité de plus en plus grande, mais qui ne croissait cependant pas proportionnellement à la longueur du fil, ce qui est conforme à ce que j'ai avancé plus haut (13). Les fils devinrent, avec une pile de douze élémens, à peu près aussi forts qu'avec une bouteille de Leyde ordinaire. Les expériences suivantes de M. Faraday sont parfaitement d'accord avec les précédentes.

XV. Ce physicien prit une hélice formée de quatre fils. Le premier et le troisième forment une hélice qu'il

appelle (1); le deuxième et le quatrième une hélice (2); la première avait 96 pieds de long, la seconde 94,5. Il prit une troisième hélice (3) à fil épais, ayant 92 pieds de longueur. Avec l'hélice (2), on obtint à peine une sensation; avec les hélices 1 et 2 réunies de manière à former un fil d'une épaisseur double, on reçut des commotions, mais beaucoup plus faibles que quand ces hélices sont réunies de manière à former un fil d'une seule longueur.

XVI. Les faits précédens conduisent à la conséquence suivante : 1° En roulant un fil en hélice qu'on placera dans le courant voltaïque, on obtiendra, en interrompant le circuit, des étincelles et des commotions dont l'intensité croîtra avec la longueur du fil et le nombre des élémens de la pile; 2° des cylindres électro-dynamiques peuvent être considérés comme jouant à l'égard des piles le même rôle que les bouteilles de Leyde à l'égard des machines électriques.

Effet résultant de la disposition des fils.

XVII. Afin de connaître l'influence que pouvait avoir, dans les phénomènes précédens, la disposition particulière du conducteur, j'ai pris 1500 pieds de fil de cuivre isolés, je les ai étendus sur les parois d'une grande chambre, à un demi-pied de distance environ; on n'obtenait alors ni étincelle ni commotion en ouvrant ou en fermant le circuit. Je répétai plusieurs fois cette expérience toujours avec le même succès. Je formai une hélice avec ce même fil; j'obtins alors des effets très puissans.

De son côté, M. Faraday, par des expériences analo-

gues, avait trouvé qu'un fil non roulé en hélice avait une action prononcée, mais beaucoup plus faible que quand il formait un cylindre électro-dynamique. Voici comment il décrit ses expériences :

XVIII. « En substituant à l'hélice un simple fil de
« cuivre très long, on obtient les résultats suivans : Un
« fil de cuivre de 0,18 pouces d'épaisseur et 132 pieds
« de long, fut étendu sur le plancher du laboratoire et
« employé comme conducteur. On n'obtenait aucune
« étincelle sensible en fermant le circuit ; en l'ouvrant
« au contraire, il s'en formait une, mais bien moins
« étincelante qu'avec l'hélice.

XIX. « On ne pouvait, avec toutes les précautions
« possibles, obtenir des secousses dans les mains, mais
« en plaçant la langue entre deux plaques d'argent qui
« faisaient partie du circuit on éprouvait de fortes com-
« motions dans la bouche et on pouvait facilement obte-
« nir des convulsions sur des grenouilles : ce qui n'avait
« pas lieu avec l'électro-moteur seul.

« Pour comparer un fil étendu avec une hélice, on
« prit l'hélice 1 de 96 pieds et un fil aussi long et aussi
« gros, qui fut étendu dans le laboratoire. Le premier
« donnait, au moment où l'on ouvrait le circuit, une
« étincelle bien plus brillante que le second.

« On prit un fil de 28 pieds, on fit une hélice, on
« obtint une forte étincelle en ouvrant le circuit, on
« l'étendait promptement à terre : l'étincelle qui appa-
« rut alors était très faible.

XX. « La supériorité d'une hélice sur un simple fil
« avait une telle importance qu'il fallait l'établir d'une
« manière solide. On prit un fil de 67 pieds, on le par-

« tacea en deux ; l'une des moitiés fut roulée en hélice ,
 « l'autre fut étendue. L'hélice donnait des étincelles in-
 « comparablement plus fortes que le fil seul. Tous ces
 « effets disparaissent aussitôt qu'on emploie un fil très
 « court. »

XXI.. Ces expériences de Faraday , en indiquant que l'hélice exerce, dans le phénomène qui nous occupe, une influence qu'on ne saurait comparer avec celle du même fil étendu, montrent cependant qu'un long fil n'est pas sans effet, comme j'avais cru devoir le conclure de mes propres expériences. Ce résultat était trop important pour que je ne cherchasse pas à le vérifier. Je pensai que si je n'avais d'abord rien obtenu d'un long fil, c'est que son action excessivement faible avait pu être détruite par un effet d'induction exercée par les fils que je n'avais peut-être pas placés à une distance suffisante les uns des autres. Je recommençai alors avec 600 pieds de fil, séparés par un intervalle de 3 pieds au moins, afin de détruire toute possibilité d'induction. Je reconnus alors què, conformément aux expériences de Faraday, l'étincelle très faible est cependant plus forte qu'avec un fil court, et j'obtins, en saisissant les poignées, de légers frémissemens, au moment où j'interrompis le courant : ce qui ne m'était pas arrivé avec la pile seule et un fil court. Etonné de ce singulier résultat, je joignis encore 300 pieds de fil, ce qui faisait en tout 900 pieds ; la commotion et les étincelles augmentèrent très faiblement, il est vrai, mais cependant d'une manière sensible. Je pris une portion de ce fil, j'en construisis une hélice, je parvins à des résultats qui, comparés aux précédens, offraient une différence considérable. J'ai pris, dans ces expériences, toutes les

précautions possibles, et si je n'ai pu apercevoir cette faible influence d'un long fil, dans mes premiers essais, cela tient probablement à une action inductive des fils encore trop rapprochés, à la faiblesse des résultats et aux moyens peu sensibles d'investigation; mais il résulte des expériences de M. Faraday et de celles que je viens d'exposer qu'un long fil étendu et simple peut augmenter l'intensité des commotions qu'on obtient en ouvrant le circuit voltaïque, mais que son influence est très petite, comparée à celle du même fil roulé en hélice.

XXII. Les faits précédens semblaient indiquer l'induction comme la cause du phénomène, et il devenait important de savoir, si cet accroissement dans l'intensité du courant et dans la quantité du fluide, manifestée par les étincelles et les commotions qu'on obtenait, au moment de l'interruption du circuit, était instantané ou permanent.

Les expériences suivantes indiquent que le courant n'éprouve de modifications particulières qu'au moment où on l'ouvre ou le ferme.

J'ai pris un galvanomètre très sensible, et comme le courant agissait trop fortement sur les aiguilles, j'ai diminué son intensité, en le faisant passer à travers une pile secondaire à couronne, c'est-à-dire des alternatives d'eau et de cuivre.

La déviation fut la même, avec ou sans l'hélice, pendant toute la durée du courant.

Substituant au galvanomètre un appareil de décomposition, les résultats furent encore les mêmes dans les deux cas.

Enfin, j'ai pris un fil de platine tel qu'un décimètre

pouvait être rougi par l'électro-moteur seul. En le réunissant à une hélice ou à un long fil, il me fut impossible d'en rougir un centimètre. Ces mêmes expériences avaient été faites par M. Faraday qui était parvenu au même résultat que moi. Il résulte de ces faits que pendant la durée du courant, la longueur et la disposition du fil n'apportent aucune modification dans ses propriétés, si ce n'est une certaine résistance qui s'oppose à la propagation du fluide. On ne peut donc attribuer les effets décrits plus haut à un moment d'inertie : ce qui, d'ailleurs, a été mis hors de doute par les expériences de Marianini.

XXIV. Comme il paraissait impossible de ne pas considérer l'induction du fer et des fils comme la cause principale des actions qui font l'objet de ces recherches, on a été conduit aux observations suivantes.

M. Faraday a substitué un cylindre^e de cuivre au cylindre de fer dans l'électro-aimant rectiligne ; l'effet a été le même qu'avec l'hélice seule, tandis que le second augmentait beaucoup l'intensité des commotions. Ce même physicien a pris les hélices 1 et 2, et leurs extrémités étaient réunies à un cylindre de cuivre de manière que le courant se partageait également^e entre les deux fils. Si les courans allaient dans la même direction, on obtenait une étincelle brillante ; s'ils allaient en sens contraire, l'effet était nul.

XXV. Je pris un long fil, je l'entourai sur un cylindre de bois et lui donnai une direction contraire dans deux couches successives ; je ne ressentis aucune commotion et n'aperçus aucune étincelle.

Un fil de 40 pieds, entouré de soie, étant plié en deux,

et ses parties fortement serrées l'une contre l'autre, jusqu'à 4 pouces de l'extrémité, ne donna à M. Faraday aucune étincelle appréciable, tandis qu'après l'avoir déplié il s'en manifesta une très sensible.

XXVI. Je terminerai la série des faits qui précèdent par l'expérience suivante de M. Faraday. Elle m'a paru moins importante qu'à ce physicien et on peut facilement l'expliquer au moyen de ce qui précède. Il prit l'hélice 1 et 2, la première devait agir par induction sur la seconde. Quand l'hélice 2 était fermée, l'hélice 1 ne donnait aucune étincelle quand on interrompait le circuit. Le contraire avait lieu quand l'hélice 2 était ouverte. J'ai recommencé cette expérience et j'ai trouvé en effet que, dans le premier cas, l'action était beaucoup plus faible que dans le second, sans cependant être jamais nulle : elle était au contraire toujours très sensible.

M. Faraday conclut de là, qu'un fil traversé par un courant induit plus facilement un fil voisin indépendant qu'une portion du conducteur dont il fait partie.

Détermination du sens du courant secondaire.

XXVII. Il ne suffisait pas d'avoir démontré que l'induction était la cause principale du phénomène, il fallait encore déterminer le sens du courant induit, afin de connaître exactement la manière d'agir du courant primitif. Je n'avais pas eu le temps de faire à ce sujet autant d'expériences que je l'aurais désiré, et je m'étais contenté, pour expliquer ces actions, du fait suivant qui m'avait paru suffisant pour déterminer la direction du courant. Dans les expériences avec l'électro-aimant que

j'ai exposées dans le paragraphe IV, j'avais disposé un fil allant du contact de l'aimant au pôle de la pile où il se réunissait au courant principal, et dans ce nouveau circuit j'avais placé un galvanomètre qui n'était nullement influencé par le courant principal, il éprouvait de fortes déviations, quand on interrompait le circuit. Le mouvement de l'aiguille aimantée indiquait toujours un courant allant dans le même sens que le courant principal, ce qui me fit conclure que ce courant secondaire ou induit avait la même direction que le courant inductif. Il est facile de voir ici qu'au moment où on interrompt le circuit, le courant se partageait entre le fil principal et le fil latéral, l'aimant se laissant facilement traverser par le courant.

Ces résultats ont d'ailleurs été mis hors de doute par les expériences curieuses que je vais décrire : elles sont dues à M. Faraday et je les ai vérifiées.

XXVIII. Z et C (*fig. 2*) représentent les pôles d'une pile, G et E des auges pleines de mercure, A D B, le fil formant le circuit principal, qu'on remplaçait par un long fil, une hélice ou un électro-aimant. N D sont des fils transversaux destinés à recevoir l'extra-courant qu'on faisait passer à travers un galvanomètre, un appareil de décomposition ou un fil de platine placés en *x*.

XXIX. On n'obtenait aucun effet en plaçant les fils latéraux en contact, mais en les éloignant convenablement l'un de l'autre, ou pouvait observer en X une étincelle en même temps qu'en E, au moment où l'on ouvrait le circuit. Cette étincelle provenait évidemment de de l'extra-courant ; si les fils étaient complètement séparés en X, l'étincelle apparaissait seulement en E, l'extra-

courant prenait forcément sa route à travers l'électromoteur.

XXX. Si on place en X un fil de platine assez long pour n'être pas rougi par la portion de courant principal qui traverse le fil latéral, il le devient aussitôt qu'on ouvre le circuit en E, et même il peut être fondu.

XXXI. En plaçant en X un appareil de décomposition et un corps capable de résister au courant dévié, on en obtenait facilement les élémens au moyen de l'extra-courant dont la direction était la même que celle du courant principal, c'est-à-dire qu'il allait de N vers P, après avoir parcouru B D R N P.

XXXII. En substituant un galvanomètre aux appareils précédens, l'aiguille était fortement déviée par l'action du courant principal qui passait en X. En ramenant l'aiguille au zéro avec un clou, au moment où on interrompait le circuit, l'aiguille se déviait fortement vers le côté opposé : ce qui indiquait que l'extra-courant avait une direction opposée à celui directement envoyé dans le fil latéral par l'électromoteur.

XXXIII. M. Faraday annonce que ces résultats réussissent difficilement avec un long fil ou un fil en hélice, à cause de la résistance que ces fils opposent au mouvement de l'électricité dont une plus grande partie traverse le fil latéral, ce qui ne permet pas de distinguer facilement l'effet dû à l'extra-courant ou au courant principal.

XXXIV. On lui doit encore le fait suivant qui aura une grande importance dans l'explication que nous donnerons plus loin des phénomènes. Ce physicien a constaté que tous ces résultats avaient lieu, mais en sens contraire, quand on fermait le circuit.

J'ai fait ces expériences en cherchant à détruire la portion déviée du courant principal ; je n'ai jamais pu la détruire entièrement sans arrêter aussi l'extra-courant.

XXXV. Pour cela, je plaçais dans le circuit X une pile secondaire à couronne, et j'ai toujours observé que l'aiguille prenait une direction indiquant que le courant secondaire produit en ouvrant le circuit, avait la même direction que le courant principal ; elle changeait de position, quand on fermait le circuit. Dans ce second cas, la déviation me parut être à peu près la même que dans le premier. Mais ce qui me surprit, c'est que ces déviations instantanées étaient toujours plus faibles que celles qu'on obtenait en lançant dans le circuit X le courant principal. Ce dernier était cependant incapable de produire les commotions et les décompositions énergiques qu'on obtenait avec le courant secondaire.

Toutes ces expériences ont été faites avec de fortes hélices et des électro-aimans, et j'ai, dans les deux cas, obtenu à peu près les mêmes effets.

XXXVI. Après avoir constaté l'extra-courant dû au courant induit, qui se manifestait en fermant le circuit, et avoir reconnu qu'il agissait sur l'aiguille aimantée, à peu près avec la même force que celui obtenu en l'ouvrant, je me plaçai dans l'extra-courant, armé des poignées.

XXXVII. Je reconnus alors que dans les deux cas on obtenait des commotions, mais beaucoup plus faibles dans le premier que dans le second, en fermant la communication. La secousse était plus forte cependant qu'avec la pile seule, et son intensité croissait avec la longueur du fil, le nombre des élémens restant constant.

XXXVIII. Enfin, M. Faraday a observé que , si l'on fait alternativement passer le courant principal et l'extra-courant en X, en interrompant le courant en R et en C, la décomposition due à l'extra-courant est beaucoup plus forte que celle résultant de l'action du courant principal : ce dernier agissant même pendant un temps plus long que le premier.

Conclusion.

XXXIX. Les expériences précédentes me paraissent établir que

1° Quel que soit le sens que les physiciens attachent à ces mots, intensité d'un courant, quantité du fluide électrique en mouvement, toutes les fois que l'électricité voltaïque traverse un long fil en hélice, elle acquiert au moment où l'on ouvre le circuit, des propriétés analogues à celles qu'on attribue à une augmentation dans l'un et l'autre de ces élémens. Le nouveau courant se partage en deux; une partie traverse l'air sous forme d'étincelle, l'autre les divers conducteurs qu'on lui offre et produit dans ces circuits secondaires les effets que nous avons signalés.

2° La présence d'un barreau de fer dans l'hélice augmente beaucoup l'effet dans certaines circonstances.

3° Lorsque l'électricité voltaïque traverse un long fil, elle acquiert, au moment où l'on ouvre le circuit, un accroissement dans son intensité et sa quantité, mais beaucoup plus faible que dans le premier cas.

4° Les mêmes phénomènes ont lieu quand on ferme le circuit, mais à un degré bien moindre que quand on l'ouvre. En outre, si le fil est en hélice, on n'obtient pas

dans ce second cas plus d'effet que si le fil avait été simplement étendu.

Explication des phénomènes précédens.

XL. Après avoir démontré (XVII-XXXVIII) que l'induction est la seule cause qu'on puisse assigner au premier fait (I-XXXIX), nous croyons qu'on peut l'expliquer de la manière suivante.

Considérons un fil en hélice $abcdef$ (fig. 4), traversé par un courant entrant en a et sortant en f . Au moment où on ouvre le circuit, le courant ab produit dans bc un courant induit de même sens que le courant direct auquel il s'ajoute pour en augmenter l'intensité. Ce nouveau courant bc développe dans cd un courant induit déjà plus fort que le premier, et qui s'ajoutant à celui-ci en augmente la valeur, et ainsi de suite.

XLI. Un fil n'agit pas seulement sur son voisin, il étend encore son action inductive à une certaine distance qui dépend de l'intensité du courant, et c'est pour cela qu'il vaut mieux former des hélices courtes renfermant un grand nombre de couches, que des hélices très longues et ne possédant que peu de fils superposés.

Il est inutile, je pense, de faire ressortir ici l'importance de l'isolement des fils.

XLII. L'action du fer clairement démontrée dans les paragraphes I-XII ne peut avoir d'autre origine que l'induction. •

Quelle que soit en effet la nature du magnétisme, M. Faraday a démontré qu'un barreau agit à la manière d'une hélice traversée par un courant, de telle sorte

qu'on peut supposer dans les électro-aimans le barreau de fer doux, remplacé par un cylindre électro-dynamique ayant même direction que l'hélice enveloppante, en observant cependant que l'action magnétique cesse en général dans le fer en même temps que le courant, et qu'alors il ne peut survenir aucun accroissement dans l'intensité du magnétisme du barreau ou de quelques unes de ses parties, au moment de la rupture du circuit. L'effet inductif du fer a donc lieu en même temps sur tous ses points et donne lieu à un courant qui s'ajoute dans l'hélice au courant principal : c'est pour cela que cette action doit être limitée.

XLIII. Les idées que je viens de développer m'ont paru ne pas différer sensiblement de celles de M. Faraday, et si je n'ai pas rapporté ses propres explications, c'est que n'ayant pu me procurer son Mémoire, j'ai craint de n'avoir pas suffisamment compris le texte allemand. Si je me suis trompé, j'en appellerai à la bienveillance de ce célèbre physicien, qui, je l'espère, voudra bien rectifier mes explications.

XLIV. Si nous avons pu rattacher aux découvertes de Faraday la plupart des faits à l'étude desquels nous nous sommes livrés, il n'en est pas de même de ceux contenus dans les nos XXXIV-XXXIX, qui paraissent dépendre d'une même cause. Je n'ai trouvé rien dans le travail de ce physicien qu'on pût regarder comme une explication de l'action exercée par un long fil. Il me paraît avant tout de la plus haute importance d'établir que toujours les choses se passeront de la même manière, quelle que soit la tension de la pile et la longueur du fil. Il pourrait bien arriver que ce développement des propriétés du fluide électri-

que, que j'ai vu prendre un nouvel essor en augmentant la longueur du fil, finit au contraire par décroître pour une nouvelle augmentation dans la dimension de ce dernier ou l'intensité du courant originaire. En admettant que l'effet obtenu avec un long fil est indépendant de l'intensité de la pile, et croît en même temps que la longueur du fil, on est conduit à supposer qu'au moment où on ferme le circuit en E, par exemple, la force électromotrice acquiert une nouvelle énergie, et que l'électricité qui, dans la pile isolée, se réunissait dans le liquide, s'élance dans le meilleur conducteur qui lui est offert, et comme elle ne peut s'y propager instantanément, cette électricité dynamique reçoit en G et E un accroissement de tension qui la rend capable de vaincre la résistance de P N, plus mauvais conducteur que le long fil. Mais bientôt le mouvement s'établit dans tout le fil en même temps qu'une espèce d'*équilibre dynamique*, et le fil P N ne reçoit plus qu'une dose de fluide proportionnée à sa conductibilité; on conçoit alors que si un fil court ne produit pas le même effet qu'un long fil, cela tient uniquement à ce que le rapport entre les mouvemens des deux courans s'établit beaucoup plus promptement dans le premier que dans le second.

L'accroissement de tension, au moment où l'on ouvre le courant fermé par un long fil, pourrait être attribué à la masse de fluide répandue dans le fil et qui, au moment de l'interruption du courant, met un certain temps à arriver aux extrémités où elle s'accumule jusqu'à ce que sa tension soit assez forte pour vaincre la résistance de l'air et d'autres mauvais conducteurs.

Je suis bien loin de regarder ce qui précède comme

une explication satisfaisante du phénomène, elle me paraît difficile dans l'état actuel de nos connaissances sur la nature du fluide électrique et son mode de propagation.

C'est en se livrant à de nouvelles recherches qu'on pourra parvenir à rendre compte d'un fait qui, je crois, conduira à quelques nouveaux caractères de l'électricité.

XLV. Je ne sais si je me suis trompé, mais il m'a semblé que M. Faraday expliquait ces dernières actions, en admettant qu'au moment où on ouvre ou ferme le circuit, le courant agit, par induction, sur la matière même du fil qui lui sert de conducteur, et produit dans le premier cas un courant de même sens que le courant direct auquel il s'ajoute; et que dans le second cas le courant induit, agissant en sens contraire du courant direct, s'oppose au mouvement de ce dernier et détermine cet accroissement de tension au pôle de la pile et que ce même phénomène a lieu avec ces hélices, au moment où on ferme le circuit. Ces explications ont pour base principale les faits que j'ai indiqués dans le n° XXVI, qui paraissent faciles à expliquer, en admettant que quand un des circuits est fermé, le courant induit dans ce fil réagit à son tour sur le premier pour y développer un mouvement contraire à celui qui existe. A cette cause il faut joindre la distance à laquelle agissent les spires de l'hélice, distance qui est plus grande que précédemment.

XLVI. Dans tous les cas le courant secondaire, ou extra-courant, n'est autre chose qu'une partie de celui qui se développe instantanément dans les circonstances que nous avons examinées et dont une partie, se frayant un passage dans l'air, produit ces étincelles brillantes que nous avons signalées. On le démontre facilement en

modifiant la conductibilité du fil latéral destiné à recevoir l'extra-courant. Quand ce dernier est un bon conducteur l'étincelle est très faible, au point d'interception, et son intensité augmente avec la faiblesse du pouvoir conducteur du fil secondaire. J'ai observé de plus qu'une pile secondaire à couronne, placée dans l'extra-courant, de manière à arrêter tout le courant direct de la pile, ne recevait aucune portion du courant instantané développé au moment de l'interruption du circuit. On peut donc considérer comme certain que ce partage est proportionnel à la conductibilité des deux circuits entre lesquels il a lieu.

DEUXIÈME PARTIE.

Expériences électro-physiologiques.

XLVII. Après avoir démontré que l'intensité des commotions dépendait de la longueur du fil roulé en hélice et de la tension de la pile, j'ai cherché si d'autres élémens ne pouvaient pas aussi apporter dans ces effets quelques modifications. J'ai fait varier la grandeur des parties touchées et j'ai vu que les secousses étaient d'autant plus fortes que les points du corps qui servent d'entrée au fluide sont plus multipliés. Ainsi, en ne touchant les poignées ou les fils qu'avec l'extrémité des doigts, on ne ressent qu'un léger frémissement qui ne dépasse pas la première phalange (ceci n'avait lieu que dans les circonstances où je me suis placé par rapport à la pile et au fil : il pourrait en être autrement pour une autre pile et un autre électro-aimant).

XLVIII. En saisissant les tubes métalliques avec deux, puis avec trois doigts, puis avec la main, on sentait augmenter progressivement la force du coup qui devient insupportable, en plongeant les mains dans l'eau acidulée. Il paraît résulter de là que chaque filet nerveux communique son impression au nerf principal et que la sensation est l'effet résultant de toutes ces petites actions qui s'ajoutent : effet différent de celui qu'on doit à une décharge de bouteille de Leyde ; celle-ci agissant instantanément sur tous les points ; d'un autre côté, la sensation n'est pas la même dans les deux cas : celle produite par l'électro-aimant paraît plus durable que l'autre.

XLIX. La propriété du courant secondaire de n'affecter que les points touchés, permet de soumettre à son action une partie quelconque du corps. Ainsi, en plaçant deux lames métalliques sur les extrémités d'un doigt, après les avoir placées dans le courant, ce dernier ne traversera que le doigt. On sent déjà toute l'importance de cette découverte, pour ceux qui s'occupent d'appliquer l'électricité à la médecine. Ils trouveront dans l'emploi de l'appareil précédemment décrit un moyen d'administrer des commotions auxquelles ils peuvent donner l'intensité qu'ils jugeront convenable et qu'ils pourront faire varier par degrés insensibles. De plus, ils pourront, comme on va le voir, en administrer un nombre donné dans un temps donné et par un moyen très simple.

L. L'étude des effets obtenus par des commotions isolées m'a conduit à rechercher ce que deviendraient les sensations, si elles se succédaient avec une certaine rapi-

dité, et l'appareil dont je me suis servi consiste en une roue dentée $a b$ (fig. 3) traversée par un axe métallique CD . gf est une plaque très mince de laiton qui reçoit le choc des dents de la roue et produit un son qui permet d'apprécier le nombre de chocs obtenus dans un temps donné. En f est un fil métallique lié à la poignée gk , tandis qu'un autre fil oi communique à un pôle de la pile. Le coussinet communique à l'autre pôle n par l'intermédiaire d'une hélice ou d'un électro-aimant placé dans le circuit OID , tandis que celui en C est lié par un fil CH à l'autre poignée. Il est facile de voir qu'en saisissant les poignées, il s'établira un courant secondaire dans FKH , au moment où l'on interrompra le circuit en A , ce qui arrivera chaque fois qu'une dent abandonnera la plaque GF . Voici alors ce qu'on éprouve en faisantto urner la roue.

LI. Si l'on tourne lentement, de manière qu'il existe un certain intervalle entre chaque secousse, on éprouve des commotions difficiles à supporter, et on observe que ces commotions n'ont pas toutes la même intensité, ce qui indique une sorte de périodicité dans l'état de tension de la pile, ou dans l'état électrique du conducteur. En augmentant la vitesse de la roue, il arrive un instant où les muscles éprouvant une contraction involontaire, on ne peut plus abandonner les poignées, la douleur devient insupportable; les bras se tordent sur eux-mêmes, et si on augmente alors l'intensité de la pile, la douleur est telle qu'on s'évanouirait, si l'on ne cessait aussitôt l'expérience. J'ai éprouvé tous ces effets plusieurs fois et j'y suis devenu tellement sensible qu'il m'est impossible maintenant de supporter des contrac-

tions auxquelles je me suis soumis dans le commencement. En tournant plus rapidement, la douleur diminue, les contractions sont moins fortes ; bientôt ce n'est plus qu'un frémissement, un engourdissement qui finit lui-même par disparaître complètement pour une certaine vitesse ; alors on n'éprouve plus rien, mais tous ces effets recommencent à mesure que le son baisse.

LII. Il existe donc une limite dans le nombre de chocs qu'on reçoit dans un certain temps, pour laquelle la sensation est nulle. J'ai remarqué que cette limite de la perception des sensations dépend de leur intensité et de la sensibilité de l'individu qui les reçoit. Elle n'est pas la même pour tous, l'intensité du coup restant la même.

Ce fait est remarquable, j'essaierai plus loin d'en donner une explication.

LIII. Voulant étudier l'effet qui résulterait d'une contraction prolongée obtenue par une succession plus ou moins rapide de vibrations électriques, j'ai pris un chat vigoureux, un superbe mâle, je lui ai mis une cravate que j'ai fixée dans un étau, après lui avoir attaché les pattes deux à deux ; il se trouvait alors dans l'impossibilité d'exécuter aucun mouvement, parce qu'on avait soin de maintenir l'immobilité dans les pattes de derrière avec une corde. Après lui avoir convenablement mouillé le bas-ventre avec de l'eau acidulée, j'y plaçai une poignée ou cylindre métallique, l'autre fut placée sur l'oreille et quelquefois dans la bouche ou sur le cou. Après avoir mis cet animal, ainsi préparé, dans le courant secondaire, je le soumis à l'effet de mon appareil électrique. On tourna d'abord lentement la roue ; chaque interruption du courant produisait de violentes com-

motions. L'animal hurlait et mordait les poignées qu'il serrait, malgré lui, quand la vitesse augmentait ; enfin , par un nouveau surcroît de vitesse, il se roidit et mourut, après quelques minutes, dans un état nerveux difficile à décrire. Avant de le tuer, on le fit passer plusieurs fois par la limite dont j'ai parlé plus haut ; il éprouvait alors une espèce de repos, il était haletant, sa respiration était fréquente, il sortait d'une longue agonie qui recommençait aussitôt que la roue tournait moins vite.

LIV. Un caractère particulier à ce genre de mort est la roideur des membres, égale à celle qu'aurait manifestée l'animal, quinze jours après une mort naturelle. J'ai observé en outre que le chat était sensible aux secousses un certain temps après la mort, et que la durée de cette sensibilité était en rapport avec l'intensité des commotions.

Les mêmes expériences, tentées sur un second chat, m'ont conduit aux mêmes résultats.

LV. On voit que, suivant la manière dont elle agit, l'électricité peut produire une excitation du système nerveux ou une espèce de paralysie. Je laisse aux physiologistes le soin d'examiner ces effets. Je chercherai seulement à expliquer pourquoi la sensation disparaît, lorsque le nombre des chocs surpasse une certaine limite.

LVI. Comme on pourrait supposer que la roue tournant très vite, la plaque touchait une dent avant d'avoir abandonné celle qui la précédait, ce qui aurait empêché toute interruption du circuit et par conséquent la commotion, j'ai fait les expériences suivantes :

Je déterminai la limite dans un cas particulier, puis j'augmentai l'intensité ; alors les secousses renaissaient

et la limite se trouvait reculée. Je pouvais ainsi, en faisant varier l'intensité du courant et la vitesse de la roue, reculer successivement la limite, et faire naître et disparaître successivement la sensation.

Les mêmes faits avaient lieu en diminuant l'intensité de la commotion et la vitesse de la roue.

LVII. Ayant placé dans le courant secondaire une pile à couronne et formée de deux séries de verres placés sur deux lignes parallèles, je trempai dans des verres correspondans des séries deux doigts d'une main, ou un doigt de chaque main, et j'observai qu'en augmentant ou en diminuant le nombre de verres, ce qui rendait plus ou moins intenses les commotions, on voyait disparaître la sensation pour une vitesse plus ou moins rapide de la roue. Dans cette expérience, le doigt placé du côté du pôle négatif perdait la sensation avant l'autre : ce qui semble encore indiquer que le courant positif a plus d'intensité que le négatif.

LVIII. Enfin, je pris des roues ayant des dents plus ou moins écartées ; de manière à détruire complètement la supposition d'un contact non interrompu entre la lame et la roue, et j'ai toujours obtenu le même résultat ; la fixité de l'étincelle, au point d'interruption, suffisait presque pour m'indiquer la discontinuité dans le courant.

LIX. Il est donc bien constaté maintenant que la sensation ne s'évanouit qu'au moment où le nombre de chocs atteint une certaine limite qui dépend de l'intensité du courant secondaire et de la sensibilité de l'individu.

Ce phénomène qui paraît analogue à celui observé par M. Savart, dans la perception des sons, me paraît pouvoir s'expliquer de la même manière.

LX. En admettant dans le système nerveux un mouvement vibratoire, produit par chaque commotion, il pourra arriver que les chocs soient peu intenses et en petit nombre, ou qu'ils soient très intenses et très rapides. Dans le premier cas, l'équilibre détruit par une secousse se sera rétabli avant qu'une seconde impulsion l'ait altéré, et on aura une série de chocs. Dans le second cas, les mouvemens nerveux ayant peu d'amplitude, chaque oscillation ne pourra être terminée avant le retour périodique des impressions électriques, et le nerf se trouvera dans un état de tension, d'affection particulière, incapable de produire une sensation qui pourrait bien n'être due qu'à un mouvement vibratoire dans la matière des nerfs. Si les choses se passaient réellement ainsi, il deviendrait facile d'expliquer pourquoi, dans les batteries voltaïques, on ne reçoit le choc que quand on interrompt le circuit ou quand on le ferme.

LXI. A l'appui de ces idées, je citerai le courant continu qui, dans l'appareil de Pixii, décompose l'eau et dévie l'aiguille aimantée : courant produit évidemment par une série de mouvemens électriques. On concevrait, dans cette hypothèse d'un mouvement électrique vibratoire, pourquoi l'aiguille aimantée est plus déviée par un courant faible et continu que par les chocs occasionnés par un courant beaucoup plus intense, mais de courte durée.

LXII. On pourrait penser que les phénomènes précédens dépendent de la conductibilité du corps humain, et admettant qu'un courant continu ne produira pas de sensation, croire que quand, dans les expériences précédentes, le courant est peu intense, l'électricité lancée dans le corps à chaque impulsion n'a pas le temps de

s'écouler entre deux chocs successifs, ce qui produirait un mouvement continu du fluide électrique.

Cette hypothèse ne me paraît pas se concilier aussi bien que la précédente avec ce fait que la limite ne dépend pas seulement de l'intensité des secousses et de la conductibilité des diverses parties du corps, mais encore de la sensibilité des individus.

LXIII. Il est enfin une troisième manière d'expliquer le fait précédent. Elle consiste à supposer (et cela résulte d'un grand nombre d'expériences) que le courant met un certain temps à acquérir dans le fil métallique son état définitif, et que les interruptions du circuit, arrivant après des intervalles de temps très courts, le fluide n'a pas eu le temps de parvenir à l'état de tension qu'il manifeste quand la roue tourne lentement. J'objecterai à cette manière de voir que l'étincelle qu'on aperçoit au point d'interruption indique, par son éclat, une tension du fluide capable de produire des secousses qu'on devrait ressentir lors même qu'elles seraient très faibles.

LXIV. Ainsi les sensations dues aux commotions électriques seraient soumises aux mêmes lois que celles résultant des vibrations sonores, et la pile ne produirait des secousses qu'au moment où on ferme le circuit, ou quand on l'ouvre, parce que pendant le mouvement de l'électricité qui se propagerait comme les sons, les vibrations seraient trop rapides et, dans beaucoup de cas, ne pourraient produire des sensations.

LXV. Il est possible que certains animaux, certaines parties du corps soient sensibles au courant voltaïque. Pour le prouver, je citerai une observation que j'ai faite, il y a long-temps, sur un nerf dentaire mis à nu; je le

fis communiquer au pôle d'une pile à couronne formée de trois petits élémens. L'autre pôle était mis en communication avec la gencive au moyen d'un autre fil de platine. Le premier fil étant placé sur le nerf, j'attendais que la douleur résultant du contact d'un corps étranger fût passée, et je touchais la gencive avec l'autre; je ressentais alors une douleur durable et insupportable, à laquelle je ne pouvais résister qu'un instant très court. Or, il me paraît évident ici que cette action est due au courant électrique et non aux substances provenant de la décomposition des matières salivaires, car le nerf étant constamment en contact avec des matières étrangères, était habitué à l'action des acides et d'autres agens plus actifs que ceux qu'on obtiendrait par la décomposition des substances liquides placées dans la dent.

Ce résultat, qui mérite d'être répété, prouverait comme on voit que, pour certaines parties du corps très sensibles, la limite de la sensation ne serait pas atteinte par le courant voltaïque.

LXVI. Si l'on forme un circuit de plusieurs personnes placées dans le courant secondaire, on observe que les premières reçoivent des secousses dans les mains, et ainsi des autres, et que l'intensité du choc diminue à mesure qu'on va des extrémités au milieu du circuit, et que pour une certaine tension dans le courant et un certain nombre de personnes, celles du milieu n'éprouvent rien. Ce résultat est d'accord avec tous ceux du même genre déjà connus.

LXVII. Après avoir lu plusieurs descriptions des effets électriques produits par la *torpille* ou le *gymnote*, j'ai été frappé de l'analogie qui existe entre eux et les commo-

tions obtenues dans les expériences précédentes. On voit, en effet, que des circonstances qui augmentent ici l'intensité de la secousse, telle que la grandeur des surfaces, ont aussi une grande influence sur la sensation éprouvée quand on touche les poissons électriques. Il serait possible que l'appareil électrique de ces animaux agisse par induction pour augmenter la quantité très faible d'électricité produite dans une certaine partie de leur corps, sous l'influence de la volonté, et les expériences que je viens de décrire pourront bien jeter quelque jour sur les propriétés électriques de ces animaux.

LXVIII. Je laisse aux physiciens qui ont observé des gymnotes, le soin de comparer leurs observations à celles que je leur sou mets et au moyen desquelles il me sera facile d'expliquer plusieurs phénomènes non étudiés et qui, dans certains cas, apparaissent dans l'appareil de Pixii ou les électro-aimants.

LXIX. Chaque fois qu'on interrompt le courant transmis dans un électro-aimant, on aperçoit au point d'interruption une étincelle très brillante. Ce fait, observé la première fois par dal Negro (*Bibliothèque universelle*, 1833, tome 2, page 394) a été expliqué dans le commencement de ce Mémoire.

LXX. Personne, jusqu'ici, n'avait cherché la cause des commotions électriques produites dans l'appareil de Pixii, et de la nécessité où l'on était pour les obtenir, ainsi que les étincelles, d'interrompre le courant induit. Je ne crois pas nécessaire de prouver que ces faits rentrent dans ceux précédemment expliqués et que le courant très faible, produit par induction, ne reçoit sa force qu'au moment où on interrompt le circuit. Il est utile,

pour obtenir des effets bien marqués , d'employer une très grande quantité de fils dans l'électro-aimant. L'utilité des grandes surfaces à l'extrémité des fils du courant induit se fait également sentir. Sans la poignée, on n'obtiendrait, en saisissant les fils, que de simples frémissemens dans les doigts. Le hasard et l'expérience ont conduit, comme on le voit, aux conditions dans lesquelles il fallait se placer pour obtenir, au moyen de cet appareil, le plus grand effet possible ; et en y réfléchissant, on pouvait arriver directement aux recherches qui font l'objet de ce travail, et qui, dans le cours de physique, doivent prendre place immédiatement après la description de l'appareil de Pixii.

LXXI. Il serait curieux, comme nous l'avions annoncé, M. Faraday et moi, d'examiner les phénomènes auxquels on parviendrait, en employant, dans les expériences précédentes, de l'électricité à haute tension.

Quelques essais m'ont déjà conduit à des résultats consignés dans une note que j'ai adressée, il y a long-temps, à l'Académie des sciences, et depuis ce temps, de nouvelles recherches me font pressentir des faits curieux sur l'induction, et je m'empresserai de les publier, quand mes occupations m'auront permis d'arriver à une solution satisfaisante.

Je ne terminerai pas ce travail sans indiquer les recherches de M. Neeff, sur la roue foudroyante et ses expériences électro-physiologiques, publiés postérieurement aux miennes, dans les *Annales de Poggendorff*, tom. 36. Comme elles ne m'ont présenté aucun fait nouveau, je n'ai pas cru devoir en donner un extrait qui, d'ailleurs, a été fait dans plusieurs journaux français.

*Mémoire sur les Acétates et le Protoxide de
Plomb ;*

PAR M. PAYEN.

But et principaux résultats de ce Mémoire.

Ces substances reçoivent dans les laboratoires de chimie, les arts et la médecine, de si nombreuses applications, que l'on peut espérer d'exciter encore quelque intérêt en présentant à leur égard des faits nouveaux après les observations de tant d'autres chimistes.

Je fus conduit à entreprendre ce travail en étudiant les moyens de contrebalancer la force qui unit la base à l'acide de l'un des acétates de plomb, résultat qui me paraissait utile surtout pour déterminer les poids atomiques de plusieurs principes immédiats des végétaux.

Je crois être parvenu au but que je m'étais proposé et de plus à faire connaître plusieurs procédés à l'aide desquels on obtient pur l'acétate tribasique dont on ignorait la véritable cristallisation; à démontrer la préparation, par voie humide, du protoxide de plomb à l'état de cristaux anhydres purs et diaphanes; à prouver l'existence jusqu'ici douteuse d'un hydrate de protoxide de plomb, et sa préparation sous formes cristallines bien nettes; à faire cristalliser l'acétate de plomb anhydre; à indiquer les moyens faciles et sûrs de distinguer les uns des autres les acétates de plomb et leurs mélanges; enfin, à constater l'existence d'un acétate nouveau qui permet

d'expliquer plusieurs phénomènes dont on ignorait la cause.

J'exposerai d'abord quelques caractères non encore décrits de l'acétate neutre de plomb, puis les phénomènes qu'offrent sa décomposition et celle de l'acétate tribasique lorsqu'elles donnent naissance aux produits ci-dessus annoncés.

Cristallisation de l'acétate neutre par l'alcool.

Une solution aqueuse d'acétate de plomb neutre saturée à la température de 22° cent., que l'on agite un instant avec son volume d'alcool à 0,95, ne se trouble pas, mais donne au bout de plusieurs jours une cristallisation en prismes volumineux nettement terminés. Il arrive parfois qu'au bout de quarante-huit ou même de quatre-vingt-seize heures la cristallisation n'a pas commencé. Si alors on agite, elle se fait rapidement sous la forme d'un précipité cristallin.

Dégagement de son eau de cristallisation à froid dans le vide sec.

L'acétate neutre, placé dans le vide sec à la température de 20°, commença bientôt à s'effleurir et perdit sa transparence. Au bout de douze heures, on le réduisit en poudre, puis il fut replacé dans le vide à la température de 22°.

Quarante-huit heures après, on en soumit trois décigrammes à la calcination. Ce sel éprouva la fusion ignée, entra en ébullition, puis se concréta, fut brûlé et laissa un résidu formé en grande partie de globules métalli-

ques : on voit qu'il présentait les caractères de l'acétate anhydre. En effet, la combustion ayant été rendue complète par l'acide azotique, le résidu pèse 205 milligrammes ; la perte avait donc été de 95 milligrammes.

D'où l'on tire $205 : 95 :: 1394.5 : 646.2$.

Vingt-quatre heures après, la portion laissée dans le vide avait encore éprouvé une légère déperdition d'eau accompagnée de traces d'acide, et une deuxième incinération fit voir que le rapport de l'oxide aux substances dégagées en brûlant était : $1394.5 : 641.5$. On recommença le même essai au bout de quarante-huit heures, la température du lieu étant restée entre 21° et 23° , la déperdition, encore un peu accrue, donnait la proportion $1394.5 : 626$. En effet, 3 décigrammes complètement brûlés laissèrent 207 m. de protoxide de plomb ; $207 : 93 :: 1394.5 : 626$. Il paraissait donc évident que l'eau de cristallisation s'était, à très peu près, entièrement dégagée en déterminant la décomposition de quelques particules du sel ; afin de s'en assurer, on laissa douze heures encore l'acétate dans le vide à la température de l'air, qui s'était alors abaissée à 15° , puis on procéda à son analyse élémentaire par l'oxide de cuivre et à un nouvel essai par incinération.

Voici les résultats de ces deux opérations : l'incinération à l'air donna, à 0,005 près, le même produit fixe que la précédente.

12 décigrammes, brûlés par l'oxide de cuivre, donnèrent 6.24 d'acide carbonique et 201 d'eau ; d'où l'on déduit pour la composition du sel de plomb :

| | |
|-----------|--------|
| C..... | 1,726 |
| H..... | 0,223 |
| O..... | 1,787 |
| Pb O..... | 8,264 |
| | <hr/> |
| | 12,000 |

Si l'on compare dans ce résultat le poids du résidu fixe à celui des substances volatilisées, on aura 8,264 : 3,736 :: 1394.5 : 630.

On voit donc d'une part que cette analyse s'accorde, à 0,01 près, avec le produit de l'incinération à l'air; qu'en outre, la proportion d'acide acétique représentée par le carbone serait seulement égale à 609 pour 1394.5 d'oxide de plomb : il y avait donc eu perte de 34 sur 643, ou environ 5 pour 100; ce qui s'accorde bien encore avec l'observation de la réaction acide des produits volatilisés dans le vide; tandis que le sel effleuré avait acquis une réaction alcaline; enfin, le léger excès d'eau (21 sur 630) doit tenir à trois causes : la formation d'une minime quantité d'acétate double à 2 atomes d'eau, l'existence d'une petite proportion d'acétate neutre non encore privée de son eau, et peut-être aussi le léger excès d'hydrogène que donne ordinairement l'analyse.

Deuxième essai d'efflorescence à froid de l'acétate neutre cristallisé.

L'acétate neutre cristallisé laissé pendant un mois dans le vide sec à la température de + 11 à 12°, donna par l'incinération à l'air les résultats suivans :

Matière employée , 1 gr.

Premier résidu $Pb O + Pb = 0,658.5$

Second résidu $Pb = 0,426$

D'où l'on voit que l'oxide était resté, relativement à la matière organique, : : 1394.5 : 636. Il paraît donc qu'une petite partie seulement de l'acide peut se dégager dans ces circonstances, et que la proportion ainsi enlevée dépend de la température, tandis que toute l'eau de cristallisation est chassée à froid par ce moyen. En effet, l'efflorescence, opérée à 0° dans le vide pendant 12 heures, puis ensuite à + 10 ou 12° durant 8 jours, n'a enlevé aucune quantité pondérable d'acide.

Cristallisation de l'acétate neutre anhydre.

L'acétate neutre anhydre, qui a perdu ses trois atomes d'eau dans le vide sec à froid, redissous dans l'eau ou l'alcool étendu, reprend cette eau de cristallisation; mais si on le fait dissoudre immédiatement dans l'alcool anhydre et qu'on porte la température du liquide jusqu'à l'ébullition, la solution saturée, pour cette température, donne, au fur et à mesure du refroidissement, des cristaux d'autant mieux formés que l'on a plus lentement gradué l'abaissement de la température, par exemple, à l'aide d'un bain d'eau à + 75°.

Ces cristaux offrent alors une forme bien nette de lames hexagonales qui se groupent en général par quatre en croix, et entre lesquels d'autres viennent se ranger en présentant le sommet de leur angle terminal au centre commun des quatre premiers.

On peut déshydrater à froid les cristaux menus d'acétate neutre à 3 atomes d'eau, en les agitant à plusieurs reprises avec de l'alcool anhydre que l'on décante, puis les faire dissoudre dans l'alcool anhydre bouillant, et laisser la cristallisation s'opérer.

Solubilité de l'acétate neutre hydraté.

10 centimètres cubes d'une solution saturée d'acétate de plomb, à la température de $+ 15^{\circ}$ cent, pesant 12 gr. 27, furent évaporés à siccité; le résidu brûlé à l'air donna en plomb et oxide 2 gr. 6, contenant en métal isolé 1 gr. 107; ce qui porte la quantité totale du protoxide à 2.677, équivalant à 4,56 d'acétate cristallisé; d'où l'on voit que 100 parties d'eau dissolvent, à $+ 15^{\circ}$ cent., 59 parties d'acétate neutre cristallisé, contenant 34,64 de protoxide de plomb.

Phénomènes de la décomposition de l'acétate neutre par l'ammoniaque.

Suivant les proportions, la température et le mode d'opérer, les résultats de la décomposition de l'acétate de plomb neutre par l'ammoniaque peuvent être fort différents; nous décrirons les procédés qui par ces agens donnent, à part l'acétate tribasique, le protoxide hydraté et le protoxide anhydre, tous trois cristallisés.

Si l'on verse goutte à goutte et en agitant, de l'ammoniaque dans une solution d'acétate neutre saturée à $+ 22^{\circ}$, étendue de deux volumes d'eau, chaque addition donne lieu à deux équivalens d'acétate d'ammoniaque et un d'acétate de plomb tribasique (ce dernier, s'unissant

avec l'acétate indécomposé, constitue un sel double tant que l'ammoniaque n'est pas en excès); tout reste dissous. — On dépasse même la proportion d'ammoniaque utile pour opérer la conversion complète en ces deux acétates, et au point que le liquide développe une odeur sensible d'ammoniaque sans rien précipiter.

Cependant, peu à peu, au bout de plusieurs heures, une très lente cristallisation se manifeste en vases clos et sans changement de température.

Acétate tribasique formé sous l'influence de l'ammoniaque et obtenu en cristaux.

On peut aisément observer cette réaction en opérant ainsi :

On porte 100 vol. d'eau à l'ébullition qu'on soutient 20 minutes afin de chasser tous les gaz ; on y ajoute 100 volumes de solution d'acétate neutre saturé à 30° ; puis, lorsque le liquide est à la température de 80° cent., on y ajoute, en l'agitant, 20 volumes d'ammoniaque liquide délayés dans 100 volumes d'eau à 70° ; on laisse en repos, et une cristallisation lente dépose sur les parois du vase des prismes très fins aiguillés qui, sur divers points, s'opposent bout à bout, puis d'autres venant converger aux mêmes points, on aperçoit un nombre croissant de belles aigrettes blanches satinées.

Si, toutes choses égales d'ailleurs, on diminue ou l'on augmente la proportion d'eau, la cristallisation pourra être beaucoup ralentie ou accélérée : ainsi, la solution d'acétate neutre, saturée à + 20°, traitée même à froid comme nous venons de le dire, et l'air extérieur étant à

la même température, ne commencera qu'après quelques heures à donner des cristaux dont le nombre s'augmentera durant plusieurs jours.

Si l'on ajoute l'ammoniaque à froid dans la solution d'acétate neutre saturée, mais sans y ajouter d'eau, un abondant précipité aura lieu à l'instant même; il paraîtra blanc, opaque et amorphe. Cependant, en l'examinant sous le microscope, on reconnaîtra qu'il est réellement formé par les mêmes cristaux prismatiques très allongés et diaphanes; alors, en ajoutant un volume d'eau, portant à l'ébullition, puis laissant en repos refroidir, on obtient encore la cristallisation en houppes satinées visibles à l'œil nu.

Composition de l'acétate tribasique cristallisé.

Les produits cristallisés obtenus par ces réactions lentes ou brusques, furent lavés avec toutes les précautions utiles pour éviter leur altération par l'acide carbonique; bien égouttés et pressés dans du papier à filtre, ils ne retenaient plus d'acétate d'ammoniaque, puisque la potasse en grand excès ne dégageait pas de traces de cette base volatile.

Desséchés pendant douze heures dans le vide à la température de 15°, ils donnèrent à l'incinération, complétée par l'acide azotique, les résultats suivans :

3 décigrammes laissèrent un résidu pesant 255 milligrammes; d'où l'on déduit 255 : 45 :: 41835 : 730, et la composition théorique = $3 Pb O, C^8 H^6 O^5 + H^2 O$. D'ailleurs, examinés sous le microscope après être restés quarante-huit heures dans le vide sec, on ne pouvait

apercevoir aucune efflorescence : les prismes avaient conservé leurs formes et leur diaphanéité.

Les liquides dans lesquels avait eu lieu la cristallisation de cet acétate en retenaient une quantité notable ; une partie fut effectivement séparée par une simple modification de la propriété dissolvante à l'aide de l'alcool ou de l'esprit de bois ajouté à volume égal dans ces solutions ; et ce fut encore sous la forme de prismes aiguillés plus ou moins fins ou microscopiques que l'acétate de plomb tribasique se déposa ; bien épuré et séché, il offrit d'ailleurs la même composition.

En effet, après l'avoir mis à la température de 10° dans une cloche où le vide sec fut entretenu pendant douze heures à un millimètre près, l'analyse élémentaire donna les résultats qui suivent :

Matière employée = $1^{\text{r}},05$.

| | |
|----------------------------|-------|
| Acide carbonique | 0,243 |
| Eau | 0,093 |

D'où l'on tire :

| | |
|-----------------------|--------|
| <i>C</i> | 0,0672 |
| <i>H</i> | 0,0104 |
| <i>O</i> | 0,0826 |
| | <hr/> |
| | 0,1602 |
| <i>Pb O</i> | 0,89 |
| | <hr/> |
| | 1,0502 |

$89 : 16 :: 4183 : 752$; ce qui donne la formule $3PbO$, $C^8 H^6 O^3$, $H^2 O$.

Si l'on déduit du carbone trouvé expérimentalement

la proportion d'acide acétique et d'eau en partant de la composition d'un atome de chacun de ces deux corps ,

| | |
|---------------|-----|
| C^8 | 306 |
| H^6 | 37 |
| O^5 | 300 |
| $H^2 O$ | 112 |
| | 755 |

on aura $306 : 755 :: 0,0672 : 0,16$. Ce qui confirme la formule de cet acétate tribasique hydraté en prouvant que les produits brûlés et gazéifiés représentent bien 1 atome d'eau , plus 1 atome d'acide.

Cependant on avait jusqu'ici regardé l'acétate tribasique de plomb comme incristallisable ou cristallisable en *tables opaques*. Il importait donc, pour donner quelque valeur à mes observations, de rechercher la cause de différences aussi notables , et les moyens de reproduire les cristallisations nouvelles en s'écartant moins des voies jusqu'alors suivies.

Identité entre l'acétate tribasique préparé par l'ammoniaque et celui qui est obtenu directement.

Je préparai à cet effet de l'acétate tribasique pur , en traitant une partie d'acétate neutre en cristaux par deux parties en poids de protoxide extrait du carbonate et dix d'eau ; la réaction ayant été favorisée par une ébullition durant trente minutes, on filtra le liquide qui était alors rapproché au point de donner des pellicules cristallines opaques.

Par le refroidissement, il ne se déposa rien; cependant, au bout de deux jours, on vit quelques points blancs opaques, offrant l'aspect de petites concrétions arrondies, irrégulières; quelques parcelles, examinées sous le microscope, offrirent les prismes aiguillés diaphanes qui sont un des caractères constans de l'acétate tribasique cristallisé.

Une portion du liquide, rapprochée dans l'air sec privé d'acide carbonique, et une autre dans le vide, donnèrent des lamelles opaques sans formes arrêtées et des concrétions amorphes; mais, sous toutes ces apparences, on distingua nettement, à l'aide du microscope, la cristallisation aiguillée diaphane du même acétate.

Une addition d'un demi-volume d'alcool ou d'esprit de bois déterminèrent (lentement, ce dernier surtout) la même cristallisation, et en outre l'agglomération des prismes fins en houpes mamelonnées soyeuses, visibles à la loupe ou à l'œil nu.

Plusieurs analyses de ces différentes formes apparentes de l'acétate tribasique donnèrent toujours la composition représentée par $3PbO, C^8 H^6 O^3 + H^2 O$. L'atome d'eau s'exhale à 100° dans le vide.

Il restait toutefois à expliquer la formation si facile des cristaux en belles houpes soyeuses par la décomposition de l'acétate neutre à l'aide de l'ammoniaque. Deux causes pouvaient y concourir; d'une part, on pouvait admettre une réaction graduée qui, produisant avec lenteur l'acétate tribasique, lui laissait la facilité de disposer ses particules et ses cristaux symétriquement; et en effet, nous avons vu que cette disposition avait lieu même à froid.

Mais il se pouvait aussi que dans la cristallisation plus volumineuse encore obtenue à chaud, l'acétate d'ammoniaque formé simultanément agit comme augmentant la propriété dissolvante de l'eau.

L'acétate d'ammoniaque augmente en effet la solubilité et la stabilité de l'acétate tribasique de plomb.

Une expérience simple le prouve : on traita à chaud de l'acétate tribasique par l'eau contenant de l'acétate d'ammoniaque dans la proportion de deux atomes de ce dernier pour un du premier, et après le refroidissement on obtint les houppes de prismes irradiés : c'est une nouvelle preuve de l'identité de l'acétate obtenu par les deux moyens. — Ici encore on a constaté que l'acétate d'ammoniaque n'agit que comme dissolvant, car les cristaux bien lavés n'en retinrent pas de traces sensibles ; le même sel augmente par sa présence la stabilité de l'acétate tribasique, car un excès d'un atome d'ammoniaque ne le décompose pas ; tandis qu'une proportion moitié moindre produit à l'instant même un abondant précipité dans la solution saturée du même acétate, s'il est privé d'acétate d'ammoniaque.

Solubilité de l'acétate tribasique dans l'alcool, l'esprit de bois et dans l'eau.

L'esprit de bois et l'alcool dissolvent l'acétate tribasique pur et en proportions d'autant plus fortes qu'ils sont plus étendus d'eau : on s'en assure à l'aide de la dextrine et de l'ammoniaque, ou par un courant d'acide carbonique, qui précipitent ces solutions.

L'esprit de bois à 0,97, mis à chaud en contact avec

cet acétate, le dissout encore, car filtré, puis étendu d'un volume d'eau, il est précipité par les réactifs ci dessus, qui n'ont sensiblement rien démontré dans l'alcool à 0,96. 100 parties d'eau pure à 100°, dissolvent 18 parties d'acétate tribasique, dont il ne se sépare que lentement des traces après le refroidissement.

Protoxide de plomb hydraté.

Nous avons dit qu'en décomposant l'acétate neutre par l'ammoniaque, on pouvait, au lieu d'acétate tribasique, obtenir de l'hydrate de protoxide de plomb cristallisé; en effet, si l'on verse à froid *guttatim* la solution de l'acétate neutre ou de l'acétate tribasique de plomb dans un grand excès d'ammoniaque pure liquide, chaque addition détermine un précipité blanc opaque pulvérulent.

Vu sous le microscope, il se compose tout entier de cristaux étoilés (prismes courts, à quatre pans terminés par des pyramides à quatre faces, réunis à angles droits) diaphanes, incolores; ils laissaient discerner les lignes de leurs arêtes; leurs dimensions, d'un sommet à l'autre, étaient comprises entre $\frac{1}{300}$ et $\frac{1}{100}$ de millimètre. Ces cristaux furent recueillis sur un filtre, lavés, égouttés à l'abri de l'air et séchés à $+ 15^{\circ}$ dans le vide sec durant vingt-quatre heures.

Calcinés alors dans un tube clos, ils dégagèrent de l'eau sans réaction acide, et prirent les teintes variées entre le jaune et l'orangé du protoxide anhydre; ce résidu, complètement soluble dans l'acide acétique, ne contenait par conséquent aucune trace de charbon ni de plomb métallique.

756 milligr. laissèrent exhaler ainsi 20 milligr. d'eau, le résidu pesait 736 ; or, $236 : 20 :: 4183 : 113,60$; leur composition correspond donc à 3 atomes de protoxide de plomb pour 1 équivalent d'eau, elle est représentée par $3 Pb O, H^2 O$ (1).

Le résidu de la calcination, examiné au microscope, offrait les mêmes formes des cristaux, mais ils avaient perdu leur transparence et la netteté de leurs arêtes.

En traitant de la même manière l'acétate tribasique à froid par un grand excès d'ammoniaque, on obtint le même hydrate de protoxide, mais en étoiles plus courtes, paraissant la plupart, sous le microscope, formées par la réunion de 4 octaèdres.

Préparation simultanée des cristaux du protoxide hydraté et du protoxide anhydre.

On peut obtenir simultanément des cristaux de protoxide anhydre et de protoxide hydraté, en faisant réagir à chaud un excès d'ammoniaque sur l'acétate neutre de plomb.

En effet, si dans 100 vol. d'eau bouillante on ajoute 4 vol. de solution d'acétate neutre saturée à $+ 30^{\circ}$, puis qu'on mélange le tout avec 45 vol. d'ammoniaque à $+ 20^{\circ}$, on verra au bout d'une demi-minute dans le liquide commencer une pluie de lamelles très minces à brillans reflets, d'un blanc jaunâtre, et bientôt des lamelles semblables se grouper en aigrettes irradiées de

(1) On doit éviter avec un grand soin l'acide carbonique de l'air, car 0,01 seulement altérerait notablement ces relations.

centres communs, présentant à leur contact avec les parois du vase des moirures rayonnées et douées d'un vif éclat.

En même temps que cette cristallisation particulière, sur laquelle nous allons revenir, a lieu, on aperçoit de petits corps blancs grenus se précipiter, puis se réunir à part entre eux en séries linéaires, droites ou contournées, affectant à l'œil nu des apparences cristallines, et sous le microscope la forme de prismes courts rectangulaires, terminés par des pyramides à quatre faces; ces petits prismes sont souvent réunis à angles droits.

Séchés et soumis à la calcination, ils donnèrent lieu aux mêmes phénomènes que les cristaux plus petits obtenus à froid; leur composition est exactement aussi représentée par la formule $3 Pb O + H^2 O$; l'hydrate de protoxide de plomb, en cristaux blancs, retient donc son atome d'eau avec plus d'énergie que ne le fait l'acétate neutre relativement à ses trois atomes.

Protoxide anhydre en cristaux diaphanes.

Les lamelles brillantes obtenues comme nous l'avons dit ci-dessus, peuvent être séparées par lévigation des cristaux d'hydrate, parce que leur forme ralentit leur précipitation. Recueillies sur un filtre, lavées par l'eau bouillie et pressées entre des feuilles de papier à filtre, puis séchées pendant douze heures dans le vide sec, elles conservent leur nuance jaunâtre argentine avec un léger reflet verdâtre et le brillant métallique; sous le microscope, leur transparence est telle qu'on les distingue très bien au travers les unes des autres, même superposées.

au nombre de six ; leurs cassures sont rectilignes, anguleuses et nettes ; entières, elles sont terminées en angles aigus que forment parfois des côtés courbes.

Chauffées dans un tube, elles ne laissent rien dégager, si ce n'est quelquefois une proportion insignifiante d'eau interposée, qui produit alors une décrépitation marquée ; la calcination fait virer leur nuance au jaune orangé, qui pâlit un peu par le refroidissement ; il ne s'est alors produit ni charbon, ni gaz, ni plomb métallique. La transparence des cristaux s'est conservée ainsi que leur solubilité dans l'acide acétique et dans la solution d'acétate neutre de plomb ; réduits par l'hydrogène, 1^{sr}4 donneront 1004 milligr. de métal, ce qui correspond à 1395 : 1295, leur composition est donc évidemment celle du protoxide anhydre = *Pb O*.

Il me paraissait évident que l'augmentation de la température était la cause de la séparation du protoxide à l'état anhydre, puisque la décomposition à froid, soit de l'acétate neutre, soit de l'acétate tribasique, par un grand excès d'ammoniaque, donnait l'hydrate seul, et qu'on pouvait admettre que dans la préparation simultanée des deux oxides, les portions le moins échauffées du liquide produisaient l'oxide hydraté à l'instant du mélange. J'essayai donc d'obtenir, à son tour, le protoxide anhydre isolé, en opérant la séparation à une température plus élevée ; je choisis l'acétate tribasique, parce qu'il exigeait moins d'ammoniaque.

100 volumes de solution saturée d'acétate tribasique, furent mêlés à 50 volumes d'eau, et le tout porté à l'ébullition ; d'un autre côté, 50 volumes d'eau ayant été chauffés à + 80°, puis mêlés avec 8 volumes d'ammo-

niaque, on réunit ces deux mélanges dans le premier vase qui était plongé dans un bain d'eau chauffée à 100°.

Au bout d'une minute, on vit quelques lamelles brillantes se grouper sur les parois et à la surface de la solution ; en moins d'une demi-heure, plus étendues, elles formèrent une cristallisation de couleur jaune un peu plus foncée que la nuance de l'oxide précédemment obtenu à l'aide d'une température moindre ; elles étaient nombreuses, adhérentes aux parois en aigrettes douées d'un vif éclat et formées de lamelles convergeant par une de leurs pointes vers un centre commun ; les lamelles isolées, à la superficie du liquide, offraient sous le microscope les formes distinctes de tables rhomboïdales, il ne s'y trouvait pas alors sensiblement de cristaux hydratés : on remarquera que cette jolie expérience de la cristallisation du protoxide anhydre par voie humide, peut se répéter dans un cours aussi facilement que la cristallisation de l'acétate tribasique, et d'une manière plus distincte et plus prompte que la plupart des cristallisations connues.

Le succès obtenu dans l'extraction de l'oxide anhydre cristallisé, me fit entreprendre de préparer l'oxide hydraté sous forme de cristaux plus volumineux, plus nets et plus isolés, en un mot visibles à l'œil nu, tels qu'une partie d'entre eux se présentaient dans des dimensions microscopiques, lorsque la décomposition d'une goutte d'acétate tribasique avait lieu sur le porte-objet au milieu d'un volume décuple d'ammoniaque étendue de deux volumes d'eau (1).

(1) Les figures des cristaux sont décrites à la fin de ce mémoire.

Il me parut convenable pour cela de diminuer l'énergie de l'agent de la décomposition, afin de rendre la réaction plus lente et de laisser aux particules le temps de se disposer plus régulièrement, et dans les mêmes vues d'éviter toute secousse et tout changement brusque de température.

Cristallisation de l'hydrate de protoxide de plomb en octaèdres réguliers.

Après quelques expériences de tâtonnemens, qui toutes approchèrent du but, voici le détail de l'opération qui réussit le mieux.

120 centimètres cubes de solution saturée d'acétate tribasique, furent mêlés avec 60 parties d'eau préalablement soumise pendant une demi-heure à l'ébullition.

D'un autre côté, 4 centimètres cubes d'ammoniaque furent délayés dans 60 centimètres cubes d'eau également privée de gaz et refroidie à $+ 30^{\circ}$.

Les deux liquides étant à la température de $+ 25^{\circ}$, furent réunis dans le premier vase qu'on venait de placer dans un bain d'eau à $+ 30^{\circ}$; agités un seul instant, on les livra au repos.

La solution conserva sa diaphanéité tout le temps que dura la réaction, et celle-ci s'annonça au bout d'une heure environ, par le dépôt de quelques rudimens de

On remarquera que l'acétate neutre dans l'ammoniaque étendue donne à froid un mélange de l'acétate tribasique et de l'oxide hydraté que représentent les figures 4 et 5 comprises entre les lettres D, D', E, E'.

cristaux qui augmentèrent graduellement en nombre et en volume.

Douze heures plus tard ils étaient remarquables surtout par leur puissance de réfraction, qui à la lumière d'une bougie, et mieux encore à celle du soleil, permettait de les faire apparaître étincelans des rayons colorés du spectre.

Quarante-huit heures après, tous ces caractères étaient plus prononcés encore.

Examinés à l'aide d'un faible grossissement du microscope simple, ils montrèrent toutes leurs arêtes vives et les formes d'octaèdres réguliers tronqués vers la paroi du vase à l'exclusion absolue de toute agglomération en étoiles, et de prismes droits isolés ou réunis en croix.

Bien que ces diverses configurations parussent évidemment engendrées par les mêmes cristaux, la faible proportion d'ammoniaque employée en dernier lieu, pouvant faire croire à la production de l'acétate sébasique (dont un des précédens précipités m'avait, accidentellement peut-être, offert la composition dans le cours de ces essais multipliés), je dus procéder à leur analyse (1).

(1) Le liquide au milieu duquel l'hydrate de protoxide s'était déposé dans cette dernière expérience retenait en dissolution de l'acétate tribasique indécomposé, car l'addition de deux volumes d'alcool anhydre l'en séparait en grande partie lentement, cristallisé avec ses caractères et sa composition.

Dans plusieurs des précipités obtenus par un grand excès d'ammoniaque dans les solutions d'acétate de plomb neutre, il se trouvait à la fois des cristaux d'acétate tribasique et du protoxide hydraté très facilement discernables sous le microscope.

Après vingt-quatre heures de séjour dans le vide sec à la température de 15°, ils furent calcinés dans un tube clos, il se dégagait de l'eau exempte de réaction acide, le résidu, jaune orangé pendant la calcination, devint jaune pur après le refroidissement, il ne contenait pas de traces de plomb métallique, son poids était moindre de 2 milligrammes sur 656, que la quantité correspondante à la formule $3 Pb O + H^2 O$; on crut donc devoir recommencer la dessiccation dans le vide à 100°; l'hydrate perdit cette fois seulement 0,001, ce qui rétablit à 1 millième près, dû sans doute à des traces de carbonate, la composition de l'hydrate tribasique.

Nouvel acétate de plomb.

En cherchant à déterminer, d'après les données qui précèdent, la composition de plusieurs produits purs ou mélangés du commerce, et la cause de certains accidens de fabrication, je fus conduit à reconnaître que les caractères assignés aux deux acétates, neutre et tribasique, étaient insuffisans pour démontrer leur présence et leurs proportions dans des liquides où cependant ils paraissaient être seuls: je fus ainsi conduit à soupçonner et à découvrir un nouvel acétate que je reproduis à volonté, et qui explique divers phénomènes anomaux en apparence.

Voici quels sont la composition, les caractères et la préparation de ce produit, et les principales déductions qu'on peut tirer de sa formation en certaines circonstances.

Il entre dans sa composition 3 atomes d'acétate neutre

et un atome d'acétate tribasique, plus 2 atomes d'eau.

Le procédé le plus simple pour préparer l'acétate double, consiste à faire rapprocher vivement une solution contenant un poids d'acétate tribasique représenté par son nombre atomique, puis à verser successivement un équivalent en même poids de 3 atomes d'acétate neutre.

A chaque addition des cristaux de celui-ci, on voit les agglomérations floconneuses des prismes aiguillés d'acétate tribasique qui rendaient trouble le liquide et occasionnaient des soubresauts, disparaître jusqu'au moment où, par suite du rapprochement, une nouvelle précipitation de l'excès d'acétate tribasique se montre et disparaît par le même moyen ; le volume de la solution totale étant réduit au cinquième du volume primitif de la solution tribasique, on abandonne le tout en vase clos, et pendant trois ou quatre jours la cristallisation, commencée après le refroidissement, continue, laissant surnager une eau mère sirupeuse ; on soumet à la presse, entre des papiers à filtre, les cristaux égouttés, et l'on achève leur dessiccation dans le vide.

La dessiccation absolue a facilement lieu en réduisant les cristaux en poudre impalpable, et portant dans le vide la température à 100°.

L'acétate double, dissous à chaud dans l'alcool peu étendu, cristallise par le refroidissement sous les mêmes formes de lames hexagonales, mieux terminées et plus faciles à obtenir parfaitement nettes et isolées que dans l'eau : mis en contact dans un tube avec l'alcool anhydre et maintenu quelques instans à l'ébullition, il s'en est dissous une quantité notable, et le liquide décanté bouillant, déposa au fur et à mesure du refroidissement un

précipité blanc qui me parut être cristallin. En effet, examiné sous le microscope, il se composait de lamelles diaphanes isolées en fer de lance, dont les deux angles étaient aigus et formés par des côtés courbes.

Pour vérifier si cette forme dépendait en partie de la rapidité de la formation des cristaux, il suffisait de ralentir beaucoup la cristallisation; à cet effet, je fis bouillir 100 cent. cubes d'alcool anhydre sur un excès d'acétate double, et je filtrai toujours bouillant, et reçus le liquide dans une éprouvette plongée au milieu de 6 décilitres d'eau préalablement chauffée à 70°. Aussitôt la filtration faite, l'éprouvette fut fermée et laissée en repos. Bientôt après, et pendant tout le refroidissement jusqu'à la température extérieure, on vit des lamelles très minces, brillantes, diaphanes, se précipiter dans la solution et se grouper sur les parois et au fond du vase; leur configuration était hexagonale, mais leur mode de groupement semblait offrir quelque différence comparativement à la cristallisation dans l'eau. Recueillies et desséchées, mises en poudre, et deux fois replacées dans le vide sec à 100°, elles furent calcinées à l'air et montrèrent alors les mêmes phénomènes que l'acétate double cristallisé dans l'eau; elles laissèrent un résidu équivalent à 0,749 de protoxide.

Quatre analyses du nouvel acétate par combustion à l'air, séparation du métal par l'acide acétique, etc., ont donné, d'après des résultats très peu différens entre eux, le rapport moyen de l'oxide à la matière brûlée :: 7491 : 2509. Deux analyses élémentaires ont donné entre le carbone et l'eau le rapport :: 17,15 : 25,25.

Ces deux modes d'expérimentation s'accordent avec la

combinaison de 1 atome d'acétate tribasique, 3 atomes acétate neutre et 2 atomes d'eau, dans laquelle on voit que la base=3 atomes, l'acide=2 et l'eau 1. Cette composition théorique donne en effet, entre l'oxide et la matière dégageable, par calcination à l'air, le rapport 74,93 : 2507, et entre le carbone et l'eau, le rapport : : 306 : 450 ou : : 1715 : 2522.

La formule de cet acétate correspond encore à l'acétate intermédiaire entre le neutre et le tribasique, et en considérant l'eau comme jouant le rôle de base, ce serait un acétate bibasique dans lequel un atome de l'oxide serait remplacé par un atome d'eau; ainsi donc la formule obtenue par le procédé précité, est $3 Pb O, C^8 H^6 O^3 + 3 (Pb O, C^8 H^6 O^3) + 2 (H^2 O)$ et réduite à sa plus simple expression : $3 (Pb O), H^2 O, 2 (C^8 H^6 O^3)$.

Caractères distinctifs des trois acétates de plomb; moyens de reconnaître leurs mélanges entre eux et avec le protoxide hydraté ou anhydre.

L'acétate neutre, à l'état cristallisé, se distingue par la forme habituelle de ses prismes quadrangulaires à sommets dièdres, déterminables à l'œil nu : d'ailleurs il dégage à une température peu élevée une partie de son acide sensible au papier de tournesol, et peut éprouver la fusion aqueuse, puis la fusion ignée. Les formes constantes, dans les circonstances diverses indiquées, de l'acétate tribasique en prismes aiguillés, séparés ou réunis en aigrettes, discernables quelquefois à l'œil nu et toujours au microscope, ne permettent pas de le confondre

avec les deux autres ; il n'éprouve pas la fusion aqueuse ni ignée avant de brûler ; à 100° il ne dégage pas d'acide.

Chacun des trois acétates en solution saturée offre des propriétés non moins caractéristiques, même à froid.

Ainsi l'acétate neutre , mêlé avec son volume d'alcool, produit sa cristallisation propre en prismes plus ou moins volumineux, terminés par des sommets dièdres.

Évaporé dans le vide , il laisse former la même cristallisation ; avec l'ammoniaque, en léger excès, il donne des cristaux aiguillés d'acétate tribasique. L'acétate tribasique, au contraire, auquel on ajoute son volume d'alcool ou d'esprit de bois, se sépare de la solution avec les formes de ses cristaux ou de leurs agglomérations en houppes soyeuses ; rapproché dans le vide ou dans l'air privé d'acide carbonique, il donne des concrétions en apparence amorphes, opaques, qui, sous le microscope, offrent exclusivement les longs prismes diaphanes. Par l'ammoniaque, en quelques proportions que ce soit, il donne de l'hydrate de protoxide de plomb sous les formes cristallines indiquées et très facilement discernables au microscope ; à chaud on en obtient le protoxide anhydre mêlé à des proportions variables , suivant la température, de protoxide hydraté.

Toute solution d'acétate tribasique, qui par une addition de quelques gouttes d'ammoniaque dépose plus ou moins abondamment des cristaux aiguillés d'acétate tribasique, contenait de l'acétate intermédiaire.

Une solution contenant l'acétate neutre et l'acétate tribasique à peu près dans les proportions qui constituent le composé nouveau, ne donne ni précipité, ni cristallisation par un volume d'alcool. L'acétate inter-

médiaire, obtenu par le mélange des deux autres dans la proportion de 1 atome pour 3, est purifié par dissolution dans l'alcool anhydre, filtration et cristallisation; il convient d'employer un excès d'acétate tribasique, qui reste non dissous par l'alcool.

On distingue le nouvel acétate de l'acétate neutre et de l'acétate tribasique, par son mode particulier de cristallisation en lames hexagonales, incolores, diaphanes, qui, librement abandonnées dans la solution où elles se forment lentement, se superposent et se groupent en mamelons rayonnés. Il cristallise en grande abondance et jusqu'à se prendre en masse par le refroidissement, tandis que le sel tribasique cristallise à peine par un abaissement de température de 100 à 20°.

La solubilité de l'acétate double est dans l'alcool à divers degrés, à chaud comme à froid, plus grande que celle de chacun des deux autres acétates relativement à la quantité d'acétate anhydre contenue dans le liquide.

Sa réaction est alcaline, il est plus stable que l'acétate neutre.

En solution saturée dans l'eau, il peut dissoudre chacun des deux autres sels et faire acquérir une propriété sirupeuse remarquable au liquide, ralentir alors ou empêcher toute cristallisation.

Solubilité de l'acétate intermédiaire.

La température étant +12°,75, on fit rapprocher dans le vide une solution du nouvel acétate; lorsqu'elle eut formé plusieurs groupes de cristaux lamelliformes rayonnés, on mesura 13 centimètres cubes du liquide saturé

qui pesèrent 21 grammes ; ils furent rapprochés à siccité ; le résidu brûlé à l'air donna $Pb\ O + Pb = 7,915$. Lavé par l'acide acétique, il laissa $Pb = 5,297$; d'où son équivalent en protoxide $= 8,322$, ce qui représente 11 d'acétate intermédiaire cristallisé, par conséquent la solution saturée contenait 11 de cet acétate pour 10 d'eau ou 110 pour 100.

Ainsi les solubilités des trois acétates peuvent être exprimées approximativement de cette manière :

| | Eau. | Sel dissous. | Oxide équival. |
|-------------------------|------|--------------|----------------|
| Acétate tribasique..... | 100 | 18 | 15 |
| Acétate neutre..... | 100 | 59 | 34 |
| Acétate intermédiaire.. | 100 | 110 | 81 |

La composition et la grande solubilité de l'acétate intermédiaire expliquent très bien le joli phénomène d'une cristallisation abondante d'acétate neutre, produit dans sa solution froide et saturée par une goutte d'acide acétique.

Un volume égal d'alcool anhydre ne précipite pas sa solution, tandis qu'il fait apparaître dans leurs solutions respectives les deux autres acétates.

Ses cristaux chauffés éprouvent la fusion ignée seulement, tandis que l'acétate neutre cristallisé subit deux fusions, et que l'acétate tribasique ne se fond pas.

Il ne perd pas sensiblement de son acide ni de son eau dans le vide sec, tandis que l'acétate neutre en abandonne une portion en s'effleurissant.

L'acide carbonique décompose son atome d'acétate tribasique, et le transforme entièrement en acétate neutre.

Il peut, au contraire, dissoudre le protoxide de plomb hydraté ou anhydre, et se transformer complètement en acétate tribasique.

Deux gouttes d'acide acétique dans 10 centimètres cubes de solution saturée à froid, précipitent rapidement des cristaux en longs prismes d'acétate neutre.

Par l'addition de l'ammoniaque, suivant les proportions et la température, l'acétate double donne à volonté de l'acétate tribasique, ce qui le distingue encore de celui-ci ou du protoxide anhydre, ou enfin du protoxide hydraté et en cristaux.

Les trois acétates se distinguent des deux oxides par les formes cristallines et l'insolubilité de ceux-ci.

Conclusions.

Des divers faits et expériences consignés dans ce mémoire, on peut déduire les conséquences suivantes :

L'acétate neutre de plomb offre la même cristallisation, soit dans l'eau pure, soit dans l'eau combinée avec son volume d'alcool ou d'esprit de bois; 100 d'eau à $+ 12^{\circ}$ en dissolvent 59 parties en poids.

Les cristaux de cet acétate perdent dans le vide sec leurs 3 atomes d'eau de cristallisation.

L'acétate neutre, ainsi devenu anhydre, se dissout à chaud dans l'alcool absolu dont il se sépare en cristaux par le refroidissement.

L'alcool anhydre déshydrate l'acétate neutre contenant 3 atomes d'eau, et le laisse également cristalliser en lames hexagonales.

L'acétate anhydre obtenu par ces deux moyens, dis-

sous dans l'eau , reprend son eau de cristallisation.

Le même acétate, décomposé à froid par l'ammoniaque en léger excès , se transforme en acétate tribasique et en acétate d'ammoniaque.

La présence de l'acétate d'ammoniaque augmente la stabilité de l'acétate tribasique.

L'excès d'ammoniaque peut équilibrer cette force ou la vaincre, suivant sa proportion.

Dans le premier cas , la solution peut servir à combiner jusqu'à saturation l'oxide de plomb avec certains principes immédiats peu énergiques.

Dans le dernier cas , il se sépare de l'hydrate de protoxide de plomb sous les formes d'octaèdres ou de prismes courts quadrangulaires , terminés par des pyramides à quatre faces , les uns et les autres isolés ou réunis en croix.

L'acétate de plomb tribasique, obtenu cristallisé, soit par l'ammoniaque ou par l'oxide de plomb, soit par concentration , refroidissement ou précipitation à l'aide de l'alcool ou de l'esprit de bois , présente les mêmes formes cristallines de longs prismes aiguillés , visibles distinctement à l'œil nu ou seulement au microscope.

L'acétate tribasique se dissout dans l'eau à 100°, suivant le rapport de 18 à 100, et cristallise en proportions peu considérables par le refroidissement. Il est soluble dans l'alcool et l'esprit de bois étendus ; ce dernier à 0,96 le dissout encore, au même degré l'alcool ne le dissout plus sensiblement. Il est complètement insoluble dans l'alcool pur anhydre, ce qui permet de le séparer de ses mélanges avec l'acétate intermédiaire.

Le protoxide de plomb hydraté est représenté dans sa composition par $3 Pb O, H^2 O$.

Ses cristaux octaédriques purs, diaphanes, incolores, sont doués d'un pouvoir réfringent remarquable.

Si l'on n'a pas employé un trop grand excès d'ammoniaque, il reste dans le liquide, d'où l'on a extrait ce protoxide, de l'acétate tribasique séparable directement ou par l'alcool.

Suivant les proportions et la température, on peut obtenir, simultanément ou séparés, le protoxide hydraté et le protoxide anhydre, en décomposant l'acétate neutre ou l'acétate tribasique de plomb par l'ammoniaque.

Le protoxide anhydre apparaît dans le liquide en lames rhomboïdales, diaphanes, qui se groupent par l'un de leurs angles aigus vers un centre commun, formant ainsi des aigrettes jaunes légèrement verdâtres ou orangées, et brillantes par réflexion.

Un nouvel acétate de plomb, régulièrement cristallisable en lames hexagonales, qui se groupent en aigrettes brillantes et satinées, résulte de la combinaison d'un atome d'acétate tribasique avec trois atomes d'acétate neutre : on peut le représenter par $3 Pb O, H^2 O, 2 C^8 H^6 O^5$.

Cet acétate intermédiaire se distingue des deux autres et de l'acétate neutre anhydre, par plusieurs réactions et notamment sa transformation instantanée en l'un des deux autres, suivant qu'on y ajoute une base ou un acide : il se dissout dans l'alcool anhydre sans perdre son atome d'eau ; il explique certaines anomalies observées par tous les chimistes, et des accidens remarquables dans la cristallisation de l'acétate neutre hydraté.

Chacune des cristallisations nouvelles, décrites dans ce mémoire, peut se reproduire en moins d'une heure; la plupart présentent des phénomènes ou un aspect assez curieux.

Le tableau suivant montre les rapports simples qui existent entre les composés anhydres ou hydratés que nous venons de décrire.

Relations entre les atomes des produits cristallisés décrits dans ce mémoire.

| | De la base à l'acide. | De l'oxide à l'acide. |
|-----------------------------|-----------------------|-----------------------|
| Protoxide de plomb anhydre | 1 | 1 |
| Protoxide de plomb hydraté | 3 : 1 | 3 : 1 |
| Acétate neutre anhydre.... | 1 : 1 | 1 : 1 |
| Acétate neutre hydraté..... | 4 : 1 | 1 : 1 |
| Acétate intermédiaire..... | 4 : 2 | 3 : 2 |
| Acétate tribasique | 4 : 1 | 3 : 1 |

Indication des figures. Planche II.

Les figures n° 1 comprises entre les lettres A et A' rappellent la forme connue des cristaux d'acétate de plomb neutre contenant 3 atomes d'eau = $Pb O, C^3 H^6 O^3, H^6 O^3$.

Toutes les formes suivantes sont relatives aux cristallisations nouvelles.

Fig. 2. De B en B', cristaux d'acétate neutre anhydre isolés et agglomérés en croix = $Pb O, C^3 H^6 O^3$.

Fig. 3. C en C', prismes aiguillés isolés ou groupés en houppes, d'acétate tribasique, vus à l'œil nu.

Fig. 4. D en D', cristaux du même acétate obtenus par l'eau, ou l'alcool, ou l'ammoniaque, vus sous le microscope.

Fig. 5. E en E', prismes quadrangulaires terminés par des pyramides à quatre faces et octaèdres réunies en croix, d'hydrate de protoxide de plomb = $3 Pb O, H^6 O$.

Fig. 6. F en F', cristaux octaédriques du même hydrate obtenus isolés.

Fig. 7. G, agglomération des cristaux lamelliformes de protoxide anhydre; G' mêmes cristaux translucides jaunâtres obtenus isolés à la superficie du liquide et vus sous le microscope = Pb O.

Fig. 8. H, cristaux rapidement formés, et vus sous le microscope, de l'acétate intermédiaire = $3 Pb O, H O, 2 C^3 H^6 O^3$; H', même acétate cristallisé lentement vu sous le microscope; H'', agglomérations en étoiles mamelonnées du même acétate vues à l'œil nu.

Recherches chimiques sur la Teinture;

PAR M. CHEVREUL.

(Extrait.)

Introduction au troisième, quatrième, cinquième et sixième Mémoire de ces Recherches.

« Je me propose, dans le troisième, quatrième, cinquième et sixième Mémoire de mes recherches chimiques sur la teinture, de constater d'abord les changemens que les agens les plus généraux, tels que l'eau pure, l'atmosphère, la lumière du soleil et la chaleur peuvent faire éprouver dans des circonstances bien définies, à plusieurs matières colorées, fixées sur les étoffes, afin de démêler ensuite l'influence des forces simples, capables de concourir à produire ces effets.

« Si tout le monde sait avec quelle rapidité certaines matières colorantes, telles que le curcuma, le rocou, le ³.

carthame, l'orseille, etc., s'altèrent lorsque les étoffes sur lesquelles le teinturier les a fixées, reçoivent dans le sein de l'atmosphère, la lumière directe du soleil, personne, à ma connaissance, n'a entrepris de déterminer *la part que la lumière prend précisément à ces phénomènes d'altération, en recherchant si elle est capable de la produire en agissant seule, à l'exclusion de la vapeur d'eau et surtout de l'oxigène, qui sont aussi deux causes par lesquelles l'atmosphère intervient dans beaucoup de phénomènes : personne, à ma connaissance, sous un autre rapport que celui que je viens de considérer, n'a entrepris de déterminer, par des observations précises, si la même matière colorante fixée sur le coton, la soie et la laine, est plus altérable dans un cas que dans les autres.*

« Ce sont des recherches suivies, sous ce double rapport pendant plusieurs années, qui font l'objet de trois Mémoires. »

TROISIÈME MÉMOIRE.

De l'action de l'eau pure sur des étoffes teintes avec différentes matières colorantes. (Extrait.)

« L'eau peut être considérée sous des points de vue fort différens en teinture; c'est dans ses relations de dissolvant liquide, avec les étoffes déjà teintes, lorsqu'elle agit pour en séparer la matière colorante, ou la modifier, l'altérer, que je l'étudie dans ce Mémoire.

« L'eau, à la température ordinaire et absolument privée d'air, mise en contact avec les étoffes teintes, ne peut exercer d'action que sur celles dont la matière colo-

rante est de nature à s'y dissoudre, soit en totalité, soit, ce qui est le plus ordinaire, en partie seulement. Ainsi l'eau sera sans action sur une étoffe teinte avec l'indigo^otine, tandis qu'elle tendra à dissoudre l'acide sulfoindigotique qui aura été appliqué sur un autre échantillon de la même étoffe, soit seul, soit par l'intermédiaire du peroxide d'étain, de l'alumine, etc.; mais, dans aucun cas connu, aux températures ordinaires, l'eau pure ne tendra à altérer la composition élémentaire des principes qu'elle pourrait dissoudre, du moins dans les circonstances où l'étoffe elle-même n'est pas altérée.

« J'ai conservé, pendant un mois, dans l'eau distillée, les étoffes de laine que je vais nommer, sans avoir remarqué aucun changement sensible.

Laine mordancée avec l'alun, teinte avec la gaude;

Laine mordancée avec l'alun et le tartre, teinte avec la gaude;

Laine mordancée avec l'alun, teinte avec le bois jaune;

Laine teinte avec le rocou;

Laine mordancée avec l'alun et le tartre, teinte avec l'orseille;

Laine mordancée avec l'alun et le tartre, teinte avec le bois de Brésil;

Laine mordancée avec l'alun et le tartre, teinte avec le bois de Campêche;

Laine mordancée avec l'alun et le tartre, teinte avec la garance;

Laine mordancée avec l'alun et le tartre, teinte avec la cochenille.

« Au bout de trois ans, les changemens étaient, pour ainsi dire, insensibles, car ils se bornaient à une très lé-

gère teinte rousse, que les jaunes avaient prise , et à une légère couleur brune que le campêche présentait. J'ai tout lieu de penser que cette légère altération tenait à l'action de l'oxigène atmosphérique qui avait pénétré dans le flacon, quoique bouché à l'émeri et rempli ; et, ce qui me paraît le démontrer, c'est que les mêmes laines teintes , conservées dans les mêmes circonstances dans des flacons d'eau d'acide hydrosulfurique , n'avaient pas changé : les jaunes étaient francs et le campêche était violet.

« J'ajouterai à ce que je viens de dire, qu'au bout de quelques jours de séjour dans l'eau d'acide hydrosulfurique :

La laine teinte avec l'acide sulfoindigotique était complètement décolorée : elle redevenait bleue à l'air.

La laine teinte avec l'orseille était décolorée : elle redevenait violette à l'air.

La laine teinte avec le bois du Brésil était très affaiblie au bout d'un mois.

« Les expériences précédentes se rapportent à un cas où le poids des étoffes teintes était à l'eau dans le rapport de 1 à 500 ; mais je dois faire observer que les choses auraient pu se passer autrement, si la masse de l'eau, en contact avec l'étoffe pendant un certain temps, eût été en quantité infiniment grande par rapport à elle. »

QUATRIÈME MÉMOIRE.

Dès changemens que le curcuma, le rocou, le carthame, l'orseille, l'acide sulfoindigotique, l'indigo et le bleu de Prusse fixés sur les étoffes de coton, de soie et de laine, éprouvent de la part de la lumière, des agens atmosphériques et du gaz hydrogène. (Extrait.)

CHAPITRE 1^{er}. — *Dispositions expérimentales.*

« Des étoffes de coton, de soie et de laine, en fils ou tissées, teintes avec le curcuma, le rocou, le carthame, l'orseille, l'acide sulfoindigotique, l'indigo et le bleu de Prusse, ont été exposées, après avoir été fixées sur des cartons, de manière à recevoir l'influence de la lumière directe du soleil dans les sept circonstances suivantes :

« 1^o Dans un flacon où l'on avait fait le vide et qui contenait en outre du chlorure de calcium ;

« 2^o Dans un flacon contenant de l'air séché par du chlorure de calcium ;

« 3^o Dans un flacon contenant de l'air saturé de vapeur d'eau ;

« 4^o Dans l'atmosphère ;

« 5^o Dans un flacon contenant de la vapeur d'eau pure ;

« 6^o Dans un flacon contenant du gaz hydrogène séché par du chlorure de calcium ;

« 7^o Dans un flacon contenant de l'hydrogène saturé de vapeur d'eau.

CHAPITRE II. — *Résultats des observations faites pour apprécier les changemens que les étoffes soumises à l'expérience ont éprouvé de la part de la lumière, des agens atmosphériques et du gaz hydrogène.*

« 7. Je vais présenter, dans autant de tableaux que j'ai examiné de matières colorantes, les changemens que les échantillons de soie, de coton et de laine teints avec une de ces matières, ont éprouvés dans les sept circonstances indiquées dans le premier chapitre (1). Je résumerai à la fin de chaque tableau les faits les plus remarquables qu'il présentera.

« Afin d'éviter à mes lecteurs la peine de tirer de mes observations les conséquences qui en découlent, je vais les considérer :

« 1° Relativement aux diverses matières colorantes mises en expérience, comparées entre elles, eu égard à une même étoffe et à une même circonstance ;

« 2° Relativement à la nature des étoffes de coton, de soie et de laine sur lesquelles une même matière colorante est fixée, eu égard à une même circonstance ;

« 3° Relativement à la lumière et aux agens pondérables qui ont amené des changemens dans la même matière colorante, fixée sur une même étoffe, mais sur des échantillons placés dans les sept circonstances définies précédemment ;

« 4° Relativement à la théorie du blanchiment.

(1) Ces tableaux seront imprimés dans les Annales.

CHAPITRE III. — *Des observations exposées dans le second chapitre, relativement aux diverses matières colorantes comparées entre elles, eu égard à une même étoffe et à une même circonstance.*

« Si, aujourd'hui que l'on emploie en teinture un grand nombre de matières colorantes minérales, et qu'on les emploie fréquemment, et souvent concurremment avec les matières colorantes d'origine organique, il n'est pas permis de méconnaître les extrêmes différences que présentent entre elles plusieurs de ces matières, différences qui s'opposent à ce qu'on les réunisse en un seul groupe; il n'en était pas de même autrefois, lorsqu'on ne faisait guère usage en teinture que de matières colorantes d'origine organique, et que des chimistes très distingués rangeaient dans un même groupe toutes ces matières en les considérant, soit comme des espèces congénères, soit même comme de simples variétés d'une seule espèce. Il y a long-temps que je me suis élevé contre de tels rapprochemens qui confondent dans un groupe aussi peu élevé que l'est le genre, des corps différens par le nombre des élémens constituaus (1) et par la composition immédiate. En effet, il y en a de ternaires, comme le principe colorant de la cochenille, de quaternaires, comme l'indigotine; il en est que l'on considère comme formés immédiatement de deux corps composés, tel est l'acide sulfo-indigotique. Les matières colorantes d'origine organi-

(1) *Considérations générales sur l'Analyse organique et sur ses Applications*, Paris, 1824, p. 167.

que ne diffèrent pas moins entre elles sous le rapport des propriétés chimiques de l'ordre le plus élevé, car si la plupart sont neutres aux réactifs colorés, quelques unes, telles que l'acide sulfoindigotique, jouissent d'une acidité sensible ; enfin, relativement aux dissolvans, on en trouve qui, par leur grande solubilité dans l'eau, semblent être analogues aux principes immédiats qui contiennent une quantité notable d'oxygène, relativement au carbone et à l'hydrogène, tandis que d'autres, par leur insolubilité dans l'eau, et leur solubilité dans l'alcool et l'éther, semblent se rapprocher des corps gras ou résineux, dans lesquels le carbone et l'hydrogène sont les élémens dominans.

« En considérant les résultats de mes expériences, relativement à la question de savoir si les matières colorantes, d'après la manière dont elles se sont comportées individuellement dans les circonstances où je les ai mises, doivent être rangées dans un même genre (je ne dis pas une même espèce, parce qu'aujourd'hui il n'est heureusement personne qui poserait ainsi la question), je ne doute pas qu'on ne trouve la diversité des phénomènes qu'elles ont présentés trop grande pour justifier une réunion de cet ordre ; mais quoi qu'il en soit de cette diversité, c'est la grande différence de composition qui s'oppose essentiellement à un pareil rapprochement.

L'indigo, appliqué sur le coton, la soie et la laine, se conserve dans le vide, quoiqu'il soit frappé par la lumière, tandis que le bleu de Prusse appliqué sur les mêmes étoffes et dans les mêmes circonstances, devient blanc.

« Le curcuma, appliqué sur les mêmes étoffes, s'alt

tère dans le vide, sous l'influence de la lumière, tandis que l'orseille s'y conserve de même.

« L'altérabilité des matières colorantes d'origine organique, dans les circonstances où je l'ai observée, est trop différente, relativement au temps nécessaire à ce qu'elle se manifeste au même degré dans les diverses espèces de ces matières, pour que, conformément à une opinion assez commune, on soit fondé à en tirer un caractère commun à toutes ces espèces, et propre à les distinguer des matières incolores qui ont la même origine. D'un autre côté, ce serait une grave erreur de croire à la stabilité des matières incolores, dans les circonstances où les matières colorées s'altèrent; car parmi les faits que je puis citer, il en est un remarquable, c'est que du carton fin à étiquettes, et conséquemment couvert de papier collé, ayant été exposé à l'action de la lumière et de l'atmosphère, conjointement avec des étoffes colorées, a blanchi en même temps qu'il a acquis la propriété de *boire l'encre*, par suite de la destruction de la colle qui le rendait propre à l'écriture avant son exposition à la lumière et à l'atmosphère.

« Si l'on recherche la cause qui a conduit à faire penser que les matières colorantes, d'origine organique, sont plus altérables par la lumière (et il faut ajouter, d'après mes observations, et par les agents pondérables de l'atmosphère), que ne le sont les matières incolores de même origine, on la trouvera dans cette circonstance, que l'altération a été remarquée sur une matière colorante dont le poids était plus ou moins faible, relativement à celui de l'étoffe qu'elle teignait, et que, dès lors, la matière colorante pouvait être altérée, ainsi qu'une

certaine quantité de la matière de l'étoffe, sans que l'altération de celle-ci devînt sensible comme l'était celle de la première, qui avait pour résultat une *décoloration*, phénomène frappant pour tous les yeux.

« Cette explication lie plusieurs faits qui, sans elle, manqueraient de corrélation, si quelques uns même ne semblaient pas contradictoires aux autres.

« Ainsi l'indigotine, appliquée sur les étoffes de laine, de manière à les teindre en bleus foncés, qui sont les tons de la gamme d'indigotine, presque exclusivement d'usage pour nos vêtemens de laine de couleur bleue, passe pour être un des principes colorans les plus solides que l'on connaisse, parce qu'en effet (sauf le blanchiment sur les coutures ou sur les parties du vêtement exposées au frottement, que peuvent présenter certains draps bleus) la couleur de l'étoffe paraît être la même, depuis le moment où on le prend comme *vêtement neuf*, jusqu'à celui où on le quitte comme *vêtement vieux*. Cependant l'apparence n'est pas la réalité, car si l'indigotine ne forme qu'un bleu clair sur la soie, ou à plus forte raison sur la laine et même sur le coton, cette teinte est détruite très promptement sous l'influence de la lumière et des agens pondérables de l'atmosphère; par conséquent, si l'on ne portait que des vêtemens teints en bleu clair avec de l'indigotine, on en conclurait que ce *principe colorant est très altérable*.

« Si maintenant nous considérons que dans une étoffe teinte en bleu clair, il n'y a que très peu d'indigotine, relativement au poids de la matière de l'étoffe, nous concevrons, d'après ce qui précède, comment une petite quantité d'indigotine pourra disparaître sans que la ma-

tière de l'étoffe paraisse changer dans sa tenacité et ses propriétés physiques, autres que sa couleur. Si ensuite nous considérons que dans l'étoffe teinte en bleu foncé, il y a beaucoup plus d'indigotine, relativement à ce qu'il y en a dans l'étoffe teinte en bleu clair (ce qui ne signifie pas qu'il y en a beaucoup relativement au poids de la matière de l'étoffe), nous concevrons comment il arrive qu'un vêtement de drap bleu foncé soit hors de service avant que la proportion du principe colorant qui s'est altéré devienne sensible à l'œil.

« C'est en comparant ainsi la lenteur avec laquelle s'affaiblit la couleur des tons foncés d'une gamme et la rapidité avec laquelle s'évanouit celle des tons clairs de la même gamme, qu'on peut s'expliquer l'influence du temps sur les tapisseries des Gobelins et les tapis de la Savonnerie, pour détruire les harmonies de la dégradation des lumières colorées et des ombres, et combien il serait nécessaire, dans le travail technique de la tapisserie et dans le choix des modèles, de prendre en considération les observations que je viens de faire pour atténuer, autant que possible, un inconvénient qu'on ne peut détruire complètement.

CHAPITRE IV. — *Des observations exposées dans le second chapitre, relativement à la nature diverse des étoffes sur lesquelles une même matière colorante est appliquée, eu égard à une même circonstance.*

« On professe assez généralement l'opinion que la laine est l'étoffe qui a le plus d'affinité pour les matières colorantes, comme le ligneux (coton, lin, chanvre) est celle

qui en a le moins, et c'est conformément à cette manière de voir que l'on a avancé dans un Mémoire lu à l'Institut, que l'objet de plusieurs opérations pratiquées dans la teinture du coton en rouge turc, est d'augmenter l'affinité de l'étoffe pour la matière rouge de la garance, en y combinant une matière animale, ou, comme on l'a dit, en l'*animalisant*.

« L'opinion qui assigne à la laine une affinité pour les matières colorantes supérieure à celle du ligneux, à celle même de la soie, ne repose sur aucun système d'expériences ; elle résulte de quelques observations éparses qui se rapportent à deux circonstances. Dans l'une, on a observé que la laine se combine plus facilement à des matières colorantes que le ligneux et même la soie ; dans l'autre, que la laine teinte résiste plus que le ligneux et même la soie à la lumière ou plus généralement à des agens quelconques qui tendent à décolorer ces étoffes.

« Mes observations ôtent toute généralité à cette opinion, car :

« Dans le vide sec, la lumière est sans action sur le rocou fixé au coton et à la soie, tandis qu'elle agit sensiblement sur celui qui est fixé à la laine.

« Dans la vapeur d'eau, la lumière altère le carthame fixé à la laine et à la soie, dans un temps où le coton qui en est teint conserve sa couleur rose ; le seul changement qu'on observe alors est une tendance au violet dans sa matière colorante.

« Dans la vapeur d'eau, la lumière n'altère pas l'orseille fixée sur la laine et la soie, tandis que celle qui l'est sur le coton se décolore.

« Dans le vide sec, la lumière n'altère pas l'acide sul-

soindigotique fixé à la soie, comme elle altère le même acide fixé à la laine et au coton.

« Dans l'air sec et l'atmosphère, l'altération de l'acide fixé à la soie a lieu, mais bien moins facilement que celle de l'acide fixé aux autres étoffes.

« L'indigo fixé aux étoffes présente, sous l'influence de la lumière, de l'air sec et de l'atmosphère, précisément le cas inverse de celui de l'acide sulfoindigotique, car le premier est moins stable sur la soie que sur le coton et la laine.

CHAPITRE V. — *Des observations exposées dans le second chapitre, relativement à la lumière et aux agens pondérables qui ont amené des changemens dans la même matière colorante fixée sur une même étoffe, mais sur des échantillons placés dans les sept circonstances définies précédemment.*

1. *Action de la lumière.*

« Lorsqu'on jette les yeux sur les échantillons des trois étoffes teintes avec l'indigotine, l'orseille et le carthame, les échantillons de coton et de soie teints avec le rocou, et la soie teinte avec l'acide sulfoindigotique, qui ont été exposés pendant deux ans à recevoir l'influence de la lumière du soleil dans le vide ; lors, dis-je, qu'on jette les yeux sur ces échantillons, afin de les comparer à leurs normes respectifs, on est étonné de la fraîcheur et de la hauteur du ton de leurs couleurs, si l'on se rappelle ce qu'on dit communément de l'altérabilité de l'acide sulfoindigotique, de l'orseille, du carthame et du rocou, par la lumière. Quant au changement du bleu de

Prusse en une matière blanche, j'y reviendrai dans mon sixième Mémoire.

« Enfin on peut se demander si la lumière ne pourrait agir sur l'indigo, l'orseille, le carthame, en prolongeant l'exposition au delà de deux ans.

2. *Action de la lumière et de l'air sec.*

« La lumière amène des changemens bien plus grands dans l'air sec que quand elle agit seule dans le vide ; mais ces changemens ne sont pas également prononcés sur toutes les matières colorantes.

« Le changement est peu sensible sur le bleu de Prusse fixé au coton ; il l'est davantage sur celui qui l'est à la soie et à la laine.

« Il est peu prononcé sur l'indigo fixé à la laine et au coton ; il l'est davantage sur l'indigo fixé à la soie.

« L'acide sulfoindigotique est peu affaibli sur la soie, tandis qu'il l'est beaucoup sur la laine et le coton.

« L'orseille est détruite sur le coton, tandis qu'elle laisse une trace rougeâtre sur la soie et la laine.

« Le rocou sur le coton est encore assez rouge ; il est d'un ton faible de pelure d'oignon sur la soie, et complètement détruit sur la laine.

« Le jaune du curcuma et le rose du carthame sont complètement détruits sur les trois étoffes.

3. *Action de la lumière et de l'air humide.*

« La lumière et l'air humide ne produisent pas, sur les étoffes teintes au bleu de Prusse, un changement bien sensiblement plus grand que la lumière et l'air sec ; il en est de même sur l'indigo fixé à la laine.

« Il en est de même encore pour l'orseille et le carthame appliqués sur les trois étoffes, pour le rocou appliqué sur la laine et la soie seulement, et même pour le curcuma appliqué sur les mêmes étoffes, sauf cependant que la soie teinte en curcuma est plus haute en gris que les échantillons exposés dans l'air sec.

« La lumière et l'air humide altèrent, au contraire, bien plus que la lumière et l'air sec, l'indigo fixé sur le coton, et l'acide sulfoindigotique fixé sur les trois étoffes. La différence est surtout remarquable pour la soie et la laine.

« Le curcuma et le rocou, fixés sur le coton, sont bien plus altérés dans l'air humide que dans l'air sec, sous l'influence de la lumière.

4. *Action de la lumière et de l'atmosphère.*

« L'action de la lumière et de l'atmosphère est à peu près la même que celle de la lumière et de l'air sec sur le bleu de Prusse, sur l'indigo fixé à la laine et sur le carthame.

« Elle est plus forte, au contraire, sur l'indigo fixé au coton et à la soie, sur l'acide sulfoindigotique fixé à la soie, sur l'orseille, le rocou et le curcuma.

« Elle est presque égale à celle de la lumière et de l'air humide sur l'acide sulfoindigotique, appliqué au coton et à la laine, sur l'indigo appliqué au coton et à la soie, et sur le rocou.

« Elle est plus forte sur l'orseille, sur le carthame, le rocou et le curcuma surtout.

5. *Action de la lumière et de la vapeur d'eau.*

« La lumière et la vapeur d'eau blanchissent plus vite que ne le fait la lumière, le bleu de Prusse fixé aux étoffes : il se produit en outre un dépôt brun dans le flacon qui contient la vapeur d'eau, ce qui n'a pas lieu dans le flacon où l'on a fait le vide sec. Je reviendrai sur ce dépôt dans le sixième Mémoire.

« La lumière et la vapeur d'eau altèrent le curcuma, le rocou fixé au coton et à la laine, le carthame fixé au coton et à la laine, l'orseille fixée au coton, et cependant, ce qui est vraiment remarquable, elles n'affaiblissent que légèrement le rose du carthame fixé sur le coton, et qu'à peine l'orseille fixée à la soie et à la laine.

6. *Action de la lumière et du gaz hydrogène.*

« Les étoffes teintes avec le curcuma, le rocou, le carthame et l'orseille, se comportent dans le gaz hydrogène sec comme dans le vide. Il paraît donc qu'une pression égale à celle de l'atmosphère, exercée par un gaz dépourvu d'action chimique sur les étoffes teintes, n'a pas d'influence mécanique pour retenir les élémens gazeux des étoffes, et il faut ajouter qu'il n'a pas plus d'influence que le vide pour les altérer.

7. *Action de la lumière, de la vapeur d'eau et du gaz hydrogène.*

« La lumière, le gaz hydrogène et la vapeur d'eau donnent des résultats presque semblables à ceux que donnent la lumière et la vapeur d'eau.

CHAPITRE VI. — *Des observations rapportées dans le second chapitre, relativement à la théorie du blanchiment.*

« La théorie du blanchiment des étoffes exige nécessairement, pour être établie d'une manière précise, des connaissances de deux genres :

« 1° Celles qui concernent la détermination des espèces de principes immédiats des étoffes à blanchir ; la composition de ces principes et leurs propriétés essentielles.

« 2° Les connaissances concernant les actions des divers corps employés dans le blanchiment des étoffes, connaissances qui se rapportent d'abord aux circonstances de lumière, de température et de proportions pondérales des matières réagissantes, et ensuite aux produits de ces actions.

« M. Chevreul considère, sous ces deux rapports, la liaison des expériences et des observations exposées dans ce Mémoire, avec la théorie du blanchiment ;

« Il fait voir qu'excepté les étoffes teintées au bleu de Prusse, on ne peut décolorer, jusqu'à la blancheur parfaite, aucune des étoffes qu'il a examinées par la lumière seule ;

« Qu'on ne peut guère espérer de décolorer dans l'air, jusqu'à la blancheur, que le coton teint avec le curcuma, le rocou, le carthame et l'orseille.

« Enfin, M. Chevreul se livre à des réflexions sur les applications de ses expériences,

« 1° *Relativement à l'épreuve des étoffes teintes et aux conséquences de cette épreuve* ; il donne pour exemple de cette application ce fait que l'acide indigotique, si altérable sur le coton et la laine, est plus stable sur la soie que l'indigo même ;

« 2° *Relativement à des phénomènes que présentent les êtres vivans et dont la cause est attribuée à la lumière.*

« Il demande si l'air ou d'autres corps n'interviennent pas dans ces phénomènes, comme dans ceux de décoloration où le contact d'un agent matériel est nécessaire. »

Description et Usage de la Balance électro-magnétique et de la Pile à courans constans ;

PAR M. BECQUEREL.

(Extrait.)

On ne possède, jusqu'ici, que deux moyens pour comparer entre eux les courans sous le rapport de leur intensité : le premier consiste à faire osciller, pendant un temps donné, une aiguille aimantée à la même distance d'un fil conducteur traversé par des courans n'ayant pas la même énergie, et à calculer ensuite l'intensité de chacun d'eux, au moyen de la formule du pendule. Le second exige l'emploi du multiplicateur.

Ces deux méthodes ne permettent pas de rapporter les intensités d'un courant à une commune mesure facile à se procurer : but où l'on doit toujours tendre, quand on étudie l'action des forces.

J'ai cherché à comparer, au moyen de poids, les effets électro-magnétiques d'un courant. L'appareil destiné à cette évaluation est disposé ainsi qu'il suit : On prend une balance d'essai, trébuchant à une fraction de milligramme ; à chacune des extrémités du fléau, on suspend à une tige verticale un plateau et un aimant dont le pôle boréal est situé dans la partie inférieure ; on dispose ensuite au dessous, sur un appareil convenablement placé, deux tubes creux en verre, d'un diamètre assez grand pour que les deux barreaux puissent y entrer aisément sans toucher les parois. Autour de chacun de ces tubes est enroulé un fil de cuivre, recouvert de soie, de manière à former dix mille circonvolutions. Après avoir placé les barreaux suivant l'axe des spirales, on fait passer à travers le fil un courant électrique. Considérons d'abord une seule spirale : il est bien évident que, selon la direction du courant, le barreau aimanté s'élèvera ou s'abaissera, ainsi que le fléau avec lequel il est en rapport. Disposons maintenant la seconde spirale de telle sorte que le mouvement du fléau s'exécute dans le même sens, quand le fil est parcouru par le courant, et faisons communiquer ensuite les deux spirales, l'une avec l'autre ; les actions qu'elles exerceront sur les barreaux s'ajouteront nécessairement. Quelques exemples vont donner une idée de l'usage de cet appareil : ayant pris deux lames, l'une de zinc et l'autre de cuivre, présentant chacune une surface de quatre centimètres carrés, et en communication avec les deux spirales, on les a plongées en même temps dans 10 grammes d'eau distillée ; les plateaux ont trébuché, et il a fallu ajouter dans l'un d'eux un poids de 2^m,5 pour maintenir l'équi-

libre ; l'aiguille aimantée d'un multiplicateur à fil court, qui avait été placé dans le circuit, fut déviée de 60 degrés. En ajoutant au liquide une goutte d'acide sulfurique, on fut obligé d'employer 35^m,5 pour maintenir l'équilibre : les deux courans étaient donc dans le rapport de 1 à 14 environ.

J'ai cherché ensuite le rapport en poids entre des courans provenant des piles composées d'éléments plus ou moins nombreux ; avec une pile de 40 éléments, chargée avec de l'eau renfermant $\frac{1}{60}$ d'acide sulfurique, $\frac{1}{20}$ de sel marin, et quelques gouttes d'acide nitrique, il a fallu prendre 615 milligrammes pour maintenir l'équilibre ; d'où il suit que l'intensité de ce courant est à celle du courant obtenu avec un seul couple dans le rapport de 17 $\frac{1}{2}$ à 1.

Pour mesurer les courans thermo-électriques, on s'est servi de spirales semblables aux précédentes, si ce n'est qu'elles étaient formées de deux rangées de circonvolutions. J'en ai fait l'application à la détermination des températures des diverses enveloppes de la flamme d'une lampe à alcool au moyen de deux fils de platine, n'ayant pas le même diamètre, et réunis par un de leurs bouts. Ces températures ont été trouvées égales à 1310°,98 ; 913°,24 ; 743°,50.

Les exemples que je rapporte dans mon Mémoire prouvent avec quelle facilité on compare ensemble par des pesées, les intensités de courans produits par de l'électricité à faible et forte tension.

Lorsque l'on veut mesurer l'action continue d'une force, il faut chercher d'abord les moyens de lui donner une intensité constante. Or, le courant électrique, produit par les piles ordinaires, et même par un seul couple,

est sujet à des variations continuelles, qui ne permettent pas de soumettre son mode d'action au calcul. C'est pour parer à cet inconvénient que nous avons construit une pile qui donne naissance à un courant dont l'intensité ne varie pas sensiblement dans l'espace de 24 heures, et même quelquefois de 48 heures.

Nous avons fait connaître, il y a quelques années, un appareil très simple qui jouit de la propriété de produire un courant qui éprouve peu de variations pendant le temps indiqué. Il est formé de deux petits bocaux en verre, dont l'un renferme de l'acide nitrique concentré et l'autre une solution de potasse caustique aussi concentrée. Les deux bocaux communiquent ensemble au moyen d'un tube de verre recourbé, rempli d'argile très fine, humectée d'une solution de sel marin. Dans le bocal où se trouve l'alcali, plonge une lame d'or, et dans l'autre une lame de platine. En mettant ces deux lames en communication avec un multiplicateur, on observe un courant assez énergique, résultant de la réaction de l'acide sur le sel marin et la potasse. La lame d'or prend à l'alcali l'électricité négative, et la lame de platine l'électricité positive à l'acide.

Pour obtenir le maximum d'effet, il faut avoir égard, dans la construction de cet appareil, aux considérations suivantes. S'il était possible de transformer en courant toute l'électricité qui se dégage dans la combinaison d'une quantité donnée d'acide avec la quantité proportionnelle d'alcali, ce courant serait capable de décomposer à son tour tout le sel formé. D'après cela, si dans la réaction d'un acide avec un alcali, on parvient à saisir une assez forte partie des électricités dégagées, on peut avoir un

courant d'une intensité suffisante pour effectuer des décompositions. Pour remplir en partie cette condition, on prend deux tubes en platine, recourbés chacun à un de leurs bouts, pour faire entrer ce bout dans un tube en verre. L'un des tubes en platine est rempli d'argile humectée avec de l'acide nitrique; l'autre avec de l'argile humectée avec la solution de potasse, et le tube intermédiaire avec de l'argile humectée avec une solution de sel marin. Les extrémités inférieures des tubes en platine sont fermées avec des couvercles en même métal, percés d'un grand nombre de petites ouvertures. Le bout du tube qui est rempli d'argile, humectée d'acide, plonge dans l'acide nitrique et l'autre dans une solution de potasse. Pour faciliter la transmission de l'électricité de l'argile aux parois des tubes, on mêle à celle-ci une certaine quantité de platine en poudre, qui augmente sa conductibilité.

Les choses étant ainsi disposées, on fixe des fils de platine aux extrémités des branches recourbées afin de pouvoir transmettre le courant dans les corps. En réunissant plusieurs appareils semblables, on a une pile dont les effets sont constants.

Un seul de ces couples a exigé 8^m,5 pour empêcher la balance de trébucher. Un galvanomètre à fil court, placé dans le circuit, a donné en même temps une déviation de 79 degrés. J'ai montré dans mon Mémoire, que les effets de cette pile ne variaient pas sensiblement pendant un temps assez long. Il est facile de se rendre compte de cette permanence dans les effets. On sait que les lames métalliques décomposantes, faisant partie d'un circuit voltaïque et plongeant dans une solution, se polarisent

de manière à produire un courant dirigé en sens inverse du premier; la polarisation de chacune de ces lames consiste dans le dépôt d'une substance transportée sur sa surface par le courant et dont la nature dépend de la position de cette lame par rapport aux extrémités de la pile. Tant que cette substance reste en contact avec la lame, il y a un courant dirigé en sens contraire du courant primitif; mais si la substance est entourée d'un liquide qui ait une forte affinité pour elle, elle se combine avec lui et la lame est aussitôt dépolarisée. C'est précisément ce qui arrive dans les différens élémens de la pile que nous décrivons; l'alcali qui est transporté sur la lame négative se combine immédiatement avec l'acide environnant, et l'alcali déposé sur la lame positive est neutralisé par l'acide qui l'entoure.

Je suis entré dans quelques détails sur les effets électro-chimiques de la polarisation des lames décomposantes, quand elles servent à transmettre des courans produits par des appareils à courans constans, composés de 1, 2, 3 et 4 couples. J'ai exposé ensuite le résultat des premières expériences que j'ai faites avec les appareils décrits précédemment pour établir les rapports qui lient les affinités aux forces électriques. Depuis les découvertes de M. Faraday, sur la nature définie et l'extension de la décomposition électro-chimique, nous savons que le pouvoir chimique d'un courant est en proportion directe avec la quantité absolue d'électricité qui passe. C'est en s'appuyant sur ce principe qu'il est parvenu à déterminer les équivalens des corps; mais, dans ses recherches, il a fait abstraction de l'intensité absolue de la force qui agit à chaque instant: c'est cette lacune que j'ai essayé de

remplir avec mes appareils. On a remarqué, depuis longtemps, que les élémens qui sont combinés avec le plus d'énergie, sont aussi ceux qui sont décomposés avec le plus de force par le courant, et que les élémens qui sont combinés en vertu de faibles affinités, sont aussi ceux qui obéissent le moins à l'action décomposante de l'électricité en mouvement ; il paraît résulter de là que tous les corps composés se séparent sous l'influence d'un courant, en raison de la force de l'affinité qui unit leurs élémens. Si donc on pouvait établir un rapport entre l'intensité de ce courant et l'affinité, on aurait un moyen de mesurer celle-ci. Dans les recherches de ce genre, on doit avoir égard aux observations suivantes de M. Faraday : 1° que les pouvoirs électriques sont définis comme l'action chimique de l'électricité ; 2° qu'une quantité considérable d'électricité sous forme de courant, ne décompose que peu d'élémens ; 3° que l'agent électrique est employé seulement à vaincre les pouvoirs électro-chimiques ; d'où l'on peut tirer la conséquence que la quantité qui passe est au moins égale à celle que possèdent les molécules séparées ; 4° qu'il existe un accord parfait entre la théorie des proportions définies et celle de l'affinité électro-chimique ; d'où il résulte que l'on peut considérer les parties équivalentes des corps, comme des volumes qui contiennent d'égales quantités d'électricité, ou du moins qui ont des pouvoirs électriques égaux. Les atomes des corps qui sont équivalens l'un à l'autre dans leur action chimique ordinaire, possèdent donc des quantités égales d'électricité unies à eux. Voici les premières expériences que j'ai faites pour arriver à la solution de la question dont je m'occupe.

Lorsque l'on fait passer un courant invariable dans deux solutions, à différens degrés de saturation, d'un sel à base réductible, la quantité de sel décomposé est absolument la même dans les deux solutions. On a pris 2^{gr},8 de nitrate de cuivre sec que l'on a fait dissoudre dans 10^{gr},3 d'eau; moitié de la solution a été augmentée de son volume d'eau; les deux fils de cuivre qui plongeaient dans les deux branches négatives pesaient chacun 0^{gr},3385. Après quarante-huit heures d'expériences, ces fils pesaient 0^{gr},36; ils avaient donc gagné en poids 0^{gr},0215; l'intensité du courant qui avait produit cet effet était représentée par 5 milligrammes.

L'intensité du courant ayant été diminuée de moitié, la quantité de cuivre réduit dans l'espace de 48 heures, a été trouvée égale à 0,01, c'est-à-dire moitié de ce qu'elle était dans l'expérience précédente.

On a soumis le même fil et les mêmes solutions, pendant 48 heures, à l'action d'un courant faisant équilibre à 3 millig.; on a obtenu 0^{gr},012 de cuivre; or, si l'on compare les quantités de cuivre réduites dans les deux expériences, on les trouve exactement proportionnelles aux intensités du courant; diverses expériences du même genre ont été faites sur des solutions de nitrate d'argent, en variant la densité de ces solutions et l'intensité du courant. Les quantités de métal réduit ont été exactement proportionnelles aux variations du courant, la source restant constante, car c'est là une condition indispensable.

Ces résultats découlent des observations de M. Faraday; mais il y a cette différence entre ses résultats et ceux que je rapporte, qu'il a fait abstraction de l'intensité

absolue du courant, tandis que j'en tiens compte : nous verrons, dans un autre Mémoire, les avantages que l'on tire de cet élément nouveau, introduit dans les expériences relatives aux recherches électro-chimiques.

Nous avons cherché avec la balance électro-magnétique, lorsque l'on soumet à l'action d'un même courant d'une intensité connue des dissolutions de différens métaux, dans quel rapport se trouvent les quantités de métal réduit ; trois dissolutions, l'une de cuivre, l'autre d'argent et la troisième de zinc ont été introduites dans le circuit. Ces dissolutions se trouvaient dans des tubes en U, et chacune d'elles était en contact du côté négatif avec une lame de platine, et du côté positif avec une lame du même métal que celui qui se trouvait dans la dissolution ; elles ont été soumises à l'action d'un appareil de deux couples préparés avec les cylindres de platine. Voici les résultats que nous avons obtenus.

L'intensité du courant faisait équilibre à un poids de 5^m,5.

Après vingt-quatre heures d'expériences, l'argent précipité pesait 0^m,305 ; le poids du cuivre précipité 0^m,090, le poids du zinc précipité 0^m,0925. Or, si l'on cherche le rapport des trois quantités de métal précipité, on trouve qu'elles sont proportionnelles aux poids atomiques de l'argent, du cuivre et du zinc, attendu que si l'on considère les deux premières, on a 305 : 90 :: 108, poids atomique de l'argent, est à 31,0, au lieu de 31,6, poids atomique du cuivre ; de même 305 : 92,5 :: 108, poids atomique de l'argent, est à 32,8, poids atomique du zinc, au lieu de 32,5 trouvé par M. Faraday. On voit donc que l'appareil à courant constant, composé seulement de

deux couples, avec la balance électro-magnétique, permettent de trouver les poids atomiques des métaux, et de déterminer les quantités de métal réduit, correspondantes à une intensité de courant donnée.

Nouvelles Observations sur les Chaux hydrauliques magnésiennes ;

PAR M. VICAT.

« M. Berthier a élevé quelques doutes (*Annales des Mines*, tome XVIII, p. 480) sur l'exactitude du fait chimique que j'ai eu l'honneur de communiquer dernièrement à l'Académie ; savoir, que la magnésie, lorsqu'elle intervient en proportions de 30 à 40 parties, peut rendre hydraulique 40 parties de chaux très pure.

« Par déférence pour l'opinion de ce savant chimiste, j'ai vérifié de nouveau la synthèse qui a servi de base à ma conclusion ; et pour écarter les causes possibles d'erreur, j'ai prié M. l'ingénieur en chef des mines Gueymard (dans le laboratoire duquel j'ai opéré) de choisir et de vérifier lui-même les carbonates de chaux et de magnésie destinés à l'expérience.

« En conséquence, il a été mis à ma disposition, 1^o du marbre blanc du Val-Senestre (Isère) qui sur 100 parties contient :

| | |
|--------------------------|--------|
| Silice | 0,068 |
| Carbonate de magnésie... | 0,020 |
| Carbonate de chaux..... | 99,912 |
| | <hr/> |
| | 100,00 |

2° du carbonate de magnésie des pharmacies , qui contient :

| | |
|-----------------------|--------|
| Magnésie | 46,00 |
| Acide carbonique | 51,60 |
| Eau | 2,40 |
| | <hr/> |
| | 100,00 |

« La silice , comme on le voit , n'intervient pas pour 1/1000 dans le calcaire du Val-Senestre , et son influence reste par conséquent insignifiante.

« Ayant calciné , jusqu'à expulsion presque complète de l'acide carbonique , plusieurs fragmens de ce calcaire , j'ai obtenu de la chaux pure à moins d'un millième près , et j'en ai pesé 44 parties ; j'ai pesé également 80 parties de carbonate de magnésie , représentant 36,80 de magnésie anhydre. La chaux a été réduite en laitance par l'extinction , et mélangée avec le carbonate de magnésie préalablement pulvérisé et passé au tamis de soie. Après une trituration long-temps prolongée , le mélange , trop liquide pour être manipulé , a été rapproché par dessiccation , puis divisé en boulettes , et ainsi introduit dans la moufle d'un fourneau à coupelle , où il a subi environ 4 heures de bonne chaleur rouge.

« La chaux factice ainsi obtenue a fusé promptement et avec vive effervescence dans l'eau. Réduite en pâte de bonne consistance , placée ensuite au fond d'un vase et

recouverte d'eau, elle a fait prise en moins de huit jours ; le neuvième jour , la surface mouillée portait, sans dépression sensible , une aiguille à tricot ordinaire , chargée de 300 grammes.

« Cette seconde expérience confirme donc pleinement les résultats annoncés et répond aux doutes de l'honorable académicien que j'ai cité ; elle explique parfaitement l'hydraulicité des chaux̄ naturelles du Lardin (Dordogne), qui se composent moyennement , savoir :

| | |
|------------------------------|--------|
| De silice..... | 5,00 |
| •D'alumine | 2,00 |
| D'oxide de fer..... | 0,40 |
| De carbonate de magnésie.... | 42,00 |
| De carbonate de chaux..... | 50,60 |
| | <hr/> |
| | 100,00 |

« En effet , si la magnésie se comportait comme une matière inerte, comme un sable fin , par exemple , la chaux du Lardin , contenant la chaux pure et la silice dans la proportion de 100 à 10 , ne serait que moyennement hydraulique , tandis que ses qualités bien constatées la placent au rang des bonnes chaux hydrauliques ordinaires ; ce qui s'explique par la forte dose de magnésie qu'elle contient , dose qui supplée à ce qui manque en silice.

« En nous accordant l'exactitude des résultats, M. Berthier prétend d'ailleurs que le principe reste sans importance pour les arts. Il y a peut-être un peu trop d'empressement dans ce désir de poser des bornes à l'extension utile de tel ou tel principe ; car , si je suis bien in-

formé, la publication de ma première note aurait porté déjà quelques fruits en rappelant l'attention des constructeurs sur des dolomies qu'on avait rejetées dans diverses localités, parce que, ne laissant par les acides que 5 à 6 centièmes de résidu argileux, on désespérait d'en tirer des chaux suffisamment hydrauliques. »

*Sur la Densité des Argiles cuites à diversés
Températures ;*

PAR M. AUG. LAURENT.

L'on sait que certaines argiles ont la propriété de diminuer de volume lorsqu'on les chauffe, et que leur volume est d'autant plus petit que la température à laquelle elles ont été soumises a été plus élevée; d'où l'on doit conclure que leur densité augmente dans le même rapport. Cette conclusion cependant n'est pas exacte, et quoique le contraire paraisse évidemment absurde, cette absurdité n'est qu'apparente; c'est ce que je vais démontrer.

Ayant fait couler un prisme avec du kaolin délayé dans l'eau, afin de lui donner plus d'homogénéité, je le fis sécher à 150° environ :

| | |
|----------------------------|-----------------------|
| Sa longueur était de . . . | 0 ^m ,236 |
| Son poids de | 10 ^{gr} ,852 |
| Sa densité (en poudre). | 2,643 |

Je portai le prisme pendant 6 heures à une température rouge capable de fondre un alliage formé de 3 parties d'argent sur 7 d'or.

Sa longueur était alors égale à.. 0^m,233
 Son poids..... 9^{gr},852
 Sa densité (en poudre) 2,643

Jusqu'à présent rien d'extraordinaire. Le volume a diminué et la densité augmenté, mais non dans le même rapport, car il y a eu changement de constitution chimique, puisque l'hydrosilicate d'alumine a perdu environ 8 et $\frac{1}{2}$ pour 100 d'eau.

Le prisme a été ensuite chauffé pendant 6 heures environ à une température capable de fondre un alliage formé de parties égales d'or et de platine (température des essais de fer) :

Sa longueur est devenue égale à... 0^m,212
 Son poids..... 9^{gr},814
 Sa densité (en poudre) 2,481

Si on transforme la longueur et le poids en 100 parties, on a les rapports suivans :

| | A 150°. | Au rouge. | Au rouge blanc. |
|------------|---------|-----------|-----------------|
| Longueur.. | 100 | 98,72 | 90,98 |
| Poids..... | 100 | 89,62 | 89,66 |

du rouge au rouge blanc le poids étant resté sensiblement le même, on voit que le volume a considérablement diminué, et qu'il en est de même de la densité qui de 2,643 est devenue 2,481.

Ayant pris un autre morceau de kaolin, je le chauffai

successivement à diverses températures en prenant chaque fois la densité, et j'ai obtenu les résultats suivans :

| | Densité. |
|---|----------|
| A 100° | 2,47 |
| A 150° | 2,53 |
| A 300° | 2,60 |
| Au rouge sombre..... | 2,70 |
| Au rouge vif..... | 2,64 |
| A une température un peu inférieure aux essais de fer..... | 2,50 |
| A la température des essais de fer... | 2,48 |

Le volume diminuant continuellement depuis le commencement jusqu'à la fin, on voit que la densité augmente peu à peu jusqu'au rouge sombre, où elle est à son maximum; que le poids diminue également jusqu'à cette température; et qu'à partir de ce point la densité diminue en même temps que le volume, tandis que le poids reste constant.

Il est très facile de se rendre compte de la diminution de la densité à partir du rouge sombre, en considérant que le volume, mesuré en masse, n'est qu'un volume apparent qui se compose du volume réel des particules et du volume de l'air qui les sépare les unes des autres. Par la chaleur, les particules se rapprochent en expulsant l'air interposé, et elles augmentent de volume en même temps. Cela est semblable à ce qui se ferait si l'on prenait un litre cube de limaille d'or battu; en fondant l'or, il n'occuperait peut-être qu'un demi-litre, et si l'on prenait la densité de cet or fondu réduit en poudre, on la trouverait moins grande que la densité de l'or battu. Quant

à la cause de l'augmentation de volume des particules d'argile on pourrait l'attribuer à la *combinaison* qui se fait peu à peu entre les molécules de silice et d'alumine qui ne sont que mélangées ou en parties combinées dans l'argile non cuite. Ce qui est assez conforme à l'expérience qui prouve que, presque toujours, quand d'eux corps se combinent, le résultat de la combinaison a une densité plus faible que la densité moyenne des deux composans.

Action du Fer sur l'Acide Benzoïque à une température élevée;

PAR M. FÉLIX D'ARCET.

En faisant passer de l'acide benzoïque en vapeur sur du fer rouge, on obtient une huile jaunâtre, fluide et d'une odeur empyreumatique, mêlée de celle des amandes amères.

Cette huile brute, distillée au bain-marie, laisse un résidu de goudron et il passe à la distillation un liquide incolore très fluide, d'une odeur particulière.

Ce liquide entre en ébullition à 86°; à — 6°, il se congèle.

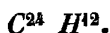
0^{sr},235 brûlés par l'oxide de cuivre ont donné 0^{sr},168 d'eau et 0^{sr},794 d'acide carbonique.

D'où sa composition :

(100)

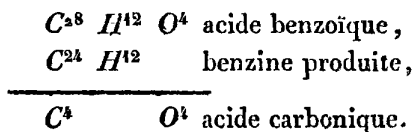
| | |
|----------------|---------|
| Carbone..... | 92,065 |
| Hydrogène..... | 7,935 |
| | <hr/> |
| | 100,000 |

ce qui donne pour sa formule :



| | | Calculé. | Trouvé. |
|-------------|-------|----------|---------|
| C^6 | 229,5 | 92,4 | 92,06 |
| H^5 | 18,7 | 7,6 | 7,94 |
| | <hr/> | | |
| | 248,2 | 100,0 | 100,00 |

Cette matière est donc de la benzine, et sa formation s'explique de la manière suivante :



Quand la température est élevée, on obtient de l'oxide de carbone ; mais si la température est basse, au rouge obscur, par exemple, on ne recueille que de l'acide carbonique.

On obtient encore de la benzine, en distillant un mélange de benzoate de potasse et d'acide arsénieux ; j'ai obtenu cette réaction, en cherchant un corps analogue à la liqueur de *Cadet*.

*Analyse de la Nontronite trouvée aux environs
d'Autun ;*

PAR M. JACQUELAIN ,
Préparateur à l'École centrale.

L'échantillon minéralogique que j'ai eu l'occasion d'analyser, n'est pas une espèce nouvelle ; cette substance a déjà été trouvée par M. Dufresnoy, dans le département de l'Aveyron, en petits amas, dans le grès placé à la séparation du granit et du lias. M. Berthier a décrit et analysé celle que l'on trouve au village de Saint-Pardoux, arrondissement de Nontron, dans la Dordogne ; enfin, le minéral dont je viens aussi donner la composition, n'est autre chose que la nontronite.

Si mes recherches m'avaient conduit exactement à la formule donnée par M. Berthier, je m'en serais tenu à la satisfaction secrète et bien naturelle qu'on éprouve à se rencontrer avec un chimiste aussi habile, attendu qu'en matière d'analyse je m'estime encore trop faible autorité pour oser croire que la concordance de mes résultats puisse intéresser à côté du travail de l'honorable personne que je viens de citer ; mais il n'en est point ainsi : je me suis donc décidé à la publication de cette note, dans la seule pensée que de la comparaison d'analyses faites sur des échantillons venant de localités diverses, il peut en résulter quelquefois pour la minéralogie quelques notions de plus, lorsqu'il s'agit de tracer les limites

artificielles de l'espèce à laquelle doit appartenir un individu minéral.

La nontronite nouvelle; à laquelle ce Mémoire fait allusion, se trouve près Montmort, arrondissement d'Autun, département de Saône-et-Loire. Elle est disséminée en petits fragmens dans du granit en décomposition (toute la contrée est granitique); elle est amorphe, opaque; sa teinte à l'extérieur comme à l'intérieur est le jaune verdâtre ou le jaune serin: elle a un aspect argileux, une cassure grenue très compacte; elle se laisse rayer par l'ongle et se présente onctueuse au toucher. La plupart des rognons sont pénétrés d'orthose cristallisée, dont l'altération est souvent manifeste jusqu'au centre des morceaux dans lesquels le feldspath se trouve comme empâté; quelques morceaux semblent à la superficie avoir été lissés en même temps que sillonnés par le frottement avec pression de deux surfaces l'une contre l'autre. Soumise à une forte calcination, elle perd de l'eau en quantité constante, et prend la teinte du colchotar.

Les acides sulfurique, chlorhydrique et nitrique, l'attaquent à chaud avec la plus grande facilité, pourvu qu'elle soit pulvérisée; ils laissent un dépôt de silice semi-gélatineuse, tandis que la dissolution essayée par le cyanure jaune de potassium, donne immédiatement un abondant précipité de bleu de Prusse. Voici mes résultats d'analyse; je les reproduis à côté de ceux donnés par M. Berthier, afin d'apprécier d'un seul coup d'oeil la différence dont les formules minéralogiques vont nécessairement conserver l'empreinte.

Cette légère variation trouve, du reste, son explication

dans les localités différentes auxquelles les échantillons appartiennent.

| | Composit. en centièmes. | Oxigène. | Rapport atomiq. | |
|---------------------|-------------------------|----------------------|-----------------|----|
| Silice..... | 41,31 | 21,448 | 13,9 | 14 |
| Eau..... | 18,63 | 16,562 | 10,7 | 11 |
| Peroxyde de fer.... | 35,69 | 10,943 | 7,0 | 7 |
| Alumine..... | 3,31 | 1,543 | 1,0 | 1 |
| Oxide de cuivre ... | 0,90 | 0,236 hors de ligne. | | |
| Chaux..... | 0,19 | | | |
| Oxide de zinc..... | traces | | | |
| | <hr/> | | | |
| | 100,03 | | | |



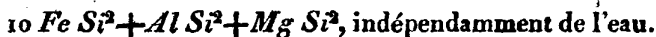
Nontronite de M. Berthier.

| | | Oxigène. | | |
|---------------------|-------|----------|------|---|
| Silice..... | 44,00 | 22,9 | 2,16 | 4 |
| Eau..... | 18,70 | 16,6 | 1,5 | 3 |
| Peroxyde de fer.... | 29,00 | 8,9 | 1,0 | 2 |
| Alumine..... | 3,60 | 1,7 | | |
| Magnésie..... | 2,10 | 0,8 | | |
| Argile..... | 1,20 | | | |
| | <hr/> | | | |
| | 98,60 | | | |

Formulée par M. Boudant :

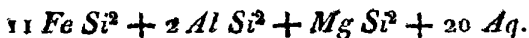


Formulée par M. Berthier :



Nombres que j'ai calculés avec les données ou centièmes de M. Berthier.

| | Oxigène. | | |
|-----------------|----------|-------|----|
| Silice..... | 23,01 | 28,39 | 28 |
| Eau..... | 16,62 | 20,49 | 20 |
| Peroxide de fer | 8,89 | 10,97 | 11 |
| Alumine..... | 1,67 | 2,09 | 2 |
| Magnésie.... | 0,81 | 1,00 | 1 |



Quand on se retrace l'ignorance dans laquelle on est encore touchant la composition des oxides hydratés et les diverses combinaisons dont ils sont capables avec la silice à l'état d'hydrate; quand on se reporte à la formation des argiles et à la composition de celles qu'on a le mieux étudiées, il est permis, je pense, de ne voir dans la nontronite qu'un mélange d'hydrates. Cette hypothèse, du reste, à laquelle on peut se laisser aller, puisqu'elle concilie les résultats d'analyse avec la théorie des proportions multiples, a le mérite de ne reposer que sur l'expérience. En effet, le symbole minéralogique, qui m'a servi à exprimer la composition de la nontronite, se présente sous une forme peu régulière, bien qu'on trouve en minéralogie plusieurs exemples de formules du même genre : tandis qu'en faisant la somme de l'oxigène appartenant à la silice, à l'alumine et au peroxide de fer, on trouve que son rapport avec l'oxigène de l'eau est ramené à une extrême simplicité.

J'ai mentionné plus haut la présence d'un oxide en quantité tellement inappréciable, qu'il eût été peut-être plus convenable de n'en point parler. En effet, les réactifs destinés à faire reconnaître l'oxide de zinc, manquant

eux-mêmes de sensibilité, je ne devais pas prétendre à en caractériser des traces.

Quoi qu'il en soit, toutes les fois que j'ai calciné de la nontronite dans un courant d'oxygène ou d'acide carbonique, j'ai toujours remarqué dans le tube donnant issue au gaz, l'apparition d'un corps blanc qui voilait une fort petite étendue de ce tube. L'eau hydrosulfurée, l'eau pure, étaient sans action sur ce corps; une goutte d'ammoniaque le fit disparaître.

Les épreuves les plus délicates, auxquelles le minéral a été soumis, m'ont laissé la conviction qu'il ne renfermait pas la moindre quantité de potasse, de soude, d'acide arsénieux, phosphorique, ni de fluor.

Cette série d'expériences terminée, il me restait à fixer mon opinion sur le véritable état d'oxidation du fer. Pour cela, j'ai placé de la nontronite pulvérisée dans un flacon bouchant à l'émeri; je l'ai rempli d'acide carbonique gazeux, qui a été complètement déplacé par de l'acide chlorhydrique très faible et du chlorure d'or.

Ce vase n'a présenté aucuns phénomènes tendant à faire supposer le fer de la nontronite à un autre degré d'oxidation que celui de peroxyde. Ainsi, pas traces d'or métallique dans le flacon.

Toutefois, si la formule $7Fe Si Aq^7 + Al Se^7 Aq^4$ était admissible, on trouverait qu'elle coïncide assez bien avec la composition calculée d'après cette hypothèse.

On peut en juger par les nombres que voici :

| | Expérience. | Calcul. |
|--------------------|-------------|---------|
| Silice | 41,31 | 41,92 |
| Eau..... | 18,63 | 19,23 |
| Peroxide de fer... | 35,69 | 35,49 |
| Alumine..... | 3,31 | 3,34 |
| | <hr/> | <hr/> |
| | 98,94 | 99,98 |

On voit en effet que les différences très légères s'effaceraient en cherchant les quantités justes en centièmes de chacun des nombres fournis par l'expérience.

*De l'Action de l'Acide Sulfurique anhydre sur le
Monohydrate de Méthylène ;*

PAR V. REGNAULT,
Ingénieur des Mines.

Si l'on fait arriver ensemble, dans un ballon bien sec, du monohydrate de méthylène gazeux et de la vapeur d'acide sulfurique anhydre, la combinaison a lieu avec une grande élévation de température, et il se forme un liquide qui présente la plus grande analogie dans ses propriétés physiques avec le sulfate neutre de méthylène. On purifie facilement ce liquide en le distillant sur de la chaux vive qui retient un peu d'acide sulfurique libre, et l'exposant ensuite pendant 24 heures sous la machine pneumatique, ce qui lui enlève quelques traces de gaz acide sulfureux.

1,133 de cette substance, ainsi purifiée, ont donné 0,505 d'eau et 0,787 d'acide carbonique. D'où

| | |
|----------------|-------|
| Hydrogène..... | 4,95 |
| Carbone..... | 19,20 |

La composition du sulfate neutre de méthylène est

| | |
|-------------------------|-------|
| 6 at. hydrogène..... | 4,8 |
| 2 carbone..... | 19,3 |
| 1 oxigène..... | 12,5 |
| 1 acide sulfurique..... | 63,4 |
| | <hr/> |
| | 100,0 |

Il ne peut rester, d'après cela, aucun doute sur l'identité de ces deux substances.

La production de l'éther sulfatique du méthylène, par la combinaison directe de l'acide sulfurique anhydre avec le monohydrate de méthylène, me paraît intéressante pour la théorie des éthers : c'est le premier exemple que nous connaissions de la formation d'un éther composé par la combinaison directe de l'acide anhydre avec l'éther basique.

L'acide sulfurique anhydre exerce une réaction plus complexe sur l'éther ordinaire. D'après M. Magnus, il se forme, dans ce cas, deux acides, les acides éthionique et iséthionique; mais il se produit en même temps une grande quantité de sulfate neutre de Sérullas. Il me paraît probable que c'est cette dernière substance qui est le produit principal de la réaction, et que ces deux acides ne sont que des produits accessoires dont la formation est déterminée par le peu de stabilité du sulfate neutre. Là

réaction de l'acide sulfurique anhydre sur l'éther ordinaire serait alors semblable à celle que cet acide exerce sur le monohydrate de méthylène.

Sur le Chloréthéral;

PAR M. FÉLIX D'ARCET.

En distillant au bain-marie à 100° la liqueur brute des Hollandais, préparée d'ailleurs avec toutes les précautions convenables, on obtient d'abord un liquide bouillant à 85, c'est la liqueur des Hollandais pure, puis bientôt la distillation s'arrête, et on trouve dans la cornue un liquide d'apparence huileuse, qui ne commence à bouillir que vers 140° et dont le point d'ébullition s'élève bientôt jusqu'à 180°, où il devient stationnaire.

Ce liquide est environ le quart ou le cinquième du produit primitif, suivant que les flacons de lavage du gaz oléfiant ont été refroidis avec plus ou moins de soin.

Plusieurs opérations ont donné les mêmes résultats et un produit d'une composition tout-à-fait identique.

Débarrassé de toute matière étrangère, ce corps se présente sous la forme d'un liquide excessivement fluide, limpide, incolore, ne conservant pas l'odeur de la liqueur des Hollandais, mais possédant une odeur à part, douceâtre, éthérée, rappelant aussi celle de l'huile douce du vin; il brûle avec une flamme verte et s'enflamme au contact d'un corps allumé.

Composition.

0^{sr},324 ont donné 0^{sr},407 d'acide carbonique,
 0^{sr},335 ont donné 0^{sr},165 d'eau,
 0^{sr},518 ont donné 1^{sr},036 de chlorure d'argent fondu.

D'où sa composition en centièmes

| | |
|--------------------------|--------|
| Carbone..... | 34,45 |
| Hydrogène..... | 5,41 |
| Chlore..... ^s | 49,34 |
| Oxigène..... | 10,80 |
| | <hr/> |
| | 100,00 |

et sa formule $C^8 H^8 Cl^2 O$.

| | | |
|--------------|-------|----------|
| | | Calculé. |
| C^8 | 306 | 34,7 |
| H^8 | 50 | 5,5 |
| Cl^2 | 442 | 49,3 |
| O | 100 | 10,5 |
| | <hr/> | |
| | 898 | 100,0 |

Passant ensuite à la densité de sa vapeur, j'ai trouvé par expérience qu'elle était égale à 4,9300.

D'après la composition, on avait

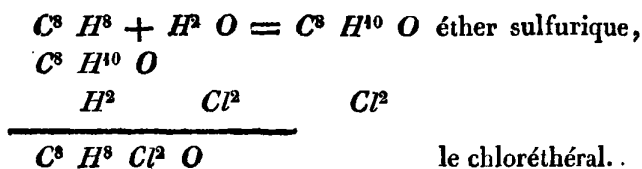
| | |
|------------------------|--------|
| 8 vol. de carbone..... | 3,3728 |
| 8 d'hydrogène..... | 0,5504 |
| 2 de chlore..... | 4,8440 |
| 1 d'oxigène..... | 1,1026 |
| | <hr/> |
| | 9,8698 |

$$\frac{9,8698}{2} = 4,934 \text{ calculé, } 4,930 \text{ trouvé.}$$

Un excès de chlore est sans action sur ce liquide, ou du moins de leur contact ne naît pas un nouveau corps défini.

Il en est de même de l'ammoniaque.

Ce corps paraît être le chloral de l'éther ; seulement, d'après la loi des substitutions, comme l'hydrogène qui a disparu, et qui a été remplacé par du chlore, doit appartenir à l'eau qui constitue l'hydrate d'hydrogène carboné de l'éther, il ne devait pas être remplacé : les formules suivantes ne paraissent-elles pas expliquer la réaction ?



Action du Fer sur le Camphre à une température élevée ;

PAR M. F. D'ARCET.

En dirigeant de la vapeur de camphre sur du fer rouge, on voit se réunir, dans les récipients, une liqueur oléagineuse très fluide et colorée en jaune.

En distillant au bain-marie ce premier produit, on ne peut rien obtenir, et il devient nécessaire d'élever la température jusqu'à 145° environ, alors on voit passer à

la distillation un liquide légèrement coloré en jaune, plus léger que l'eau et d'une odeur aromatique particulière, et ne participant en rien de celle du camphre, si l'opération a été conduite lentement.

0^{gr},187 de matière ont donné 0^{gr},129 d'eau et 0^{gr},622 d'acide carbonique, en les brûlant par l'oxide de cuivre, d'où sa composition :

| | |
|----------------|--------|
| Carbone..... | 92,35 |
| Hydrogène..... | 7,65 |
| | 100,00 |

d'où sa formule :



| | | Calculé. | Trouvé. |
|----------------|-------|----------|---------|
| C^{24} | 918,0 | 92,43 | 92,35 |
| H^{12} | 74,8 | 7,57 | 7,65 |
| | 992,8 | 100,00 | 100,00 |

Cette matière entre en ébullition à 140° ; sa composition est exactement la même que celle de la benzine, et ses propriétés sont bien différentes. Serait-ce un nouveau cas d'isomérisation ? Le temps ne me permet pas d'étudier avec plus de soin, à présent, cette matière : à mon retour, je reprendrai ce travail, et je m'efforcerai d'éclaircir cette réaction.

J'ai observé, en outre, que lorsque l'opération se fait à une température élevée, indépendamment du carbone d'hydrogène liquide qu'on obtient, et dont j'ai donné plus haut la composition, on voit se former de la naphthaline.

NOTA. Ces travaux sont antérieurs aux études médicales de M. F. d'Arcet.

OBSERVATIONS MÉTÉOROLOGIQUES — SEPTEMBRE 1837.

| Jours, | 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°. | Th. res. extér. | Hygr. | Barom. à 0°. | Therm. extér. | Hygr. | Barom. à 0°. | Therm. extér. | Hygr. | Barom. à 0°. | Therm. extér. | Hygr. | Maxim. | Minim. | | |
| 1 | 744,48 | +15,1 | | 740,52 | +11,5 | | 742,47 | +12,1 | | 746,70 | +10,4 | | +15,2 | +10,0 | Pluie. | O. S. O. |
| 2 | 746,01 | +15,4 | | 743,32 | +17,6 | | 745,44 | +16,5 | | 747,46 | +12,9 | | +18,0 | +9,8 | Couvert. | S. O. O. |
| 3 | 749,00 | +15,9 | | 749,61 | +17,7 | | 749,82 | +18,7 | | 751,26 | +11,6 | | +18,0 | +11,0 | Très nuageux. | S. O. O. |
| 4 | 753,08 | +12,6 | | 735,09 | +15,9 | | 735,60 | +15,2 | | 735,58 | +15,0 | | +16,4 | +7,8 | Nuageux. | O. N. O. |
| 5 | 752,71 | +14,5 | | 731,98 | +14,7 | | 734,44 | +14,0 | | 735,16 | +12,5 | | +15,4 | +7,9 | Couvert. | O. N. O. |
| 6 | 755,44 | +15,6 | | 735,24 | +13,4 | | 735,19 | +19,2 | | 736,65 | +14,0 | | +19,5 | +9,0 | Très nuageux. | E. N. E. |
| 7 | 737,17 | +14,2 | | 736,33 | +19,0 | | 736,05 | +20,1 | | 736,21 | +14,8 | | +21,0 | +9,4 | Beau. | E. S. E. |
| 8 | 757,42 | +16,0 | | 737,03 | +21,8 | | 736,55 | +21,8 | | 736,55 | +15,9 | | +22,8 | +9,6 | Eclaircies. | S. S. E. |
| 9 | 734,93 | +16,8 | | 735,35 | +20,3 | | 735,55 | +22,5 | | 732,75 | +16,0 | | +22,9 | +11,5 | Beau. | S. O. O. |
| 10 | 737,73 | +16,7 | | 733,19 | +17,2 | | 737,90 | +19,2 | | 737,76 | +15,2 | | +20,0 | +12,6 | Eclaircies. | S. O. O. |
| 11 | 735,40 | +16,0 | | 735,60 | +21,6 | | 732,35 | +22,2 | | 751,98 | +17,5 | | +22,8 | +9,1 | Couvert. | S. S. O. |
| 12 | 749,96 | +17,6 | | 747,64 | +17,2 | | 747,16 | +16,6 | | 746,97 | +15,1 | | +17,5 | +14,0 | Pluie. | S. S. O. |
| 13 | 759,85 | +15,1 | | 739,44 | +19,5 | | 737,74 | +14,9 | | 759,21 | +12,5 | | +20,1 | +12,6 | Très nuageux. | S. S. O. |
| 14 | 745,17 | +14,5 | | 745,46 | +15,8 | | 746,36 | +14,6 | | 750,06 | +10,5 | | +15,4 | +10,9 | Pluie. | O. violent. |
| 15 | 743,76 | +12,6 | | 749,30 | +17,4 | | 749,99 | +16,3 | | 753,87 | +9,2 | | +19,5 | +8,0 | Très nuageux. | S. O. |
| 16 | 759,15 | +14,8 | | 739,25 | +19,2 | | 739,49 | +19,9 | | 760,21 | +16,6 | | +20,2 | +8,0 | Couvert. | S. O. |
| 17 | 762,11 | +17,9 | | 764,91 | +21,6 | | 761,87 | +21,3 | | 762,55 | +18,1 | | +21,8 | +8,6 | Couvert. | O. |
| 18 | 762,52 | +19,2 | | 761,80 | +21,5 | | 761,08 | +22,1 | | 761,09 | +18,4 | | +22,2 | +15,5 | Couvert. | O. |
| 19 | 761,19 | +19,2 | | 760,67 | +22,3 | | 759,48 | +22,6 | | 758,61 | +19,0 | | +25,7 | +17,2 | Couvert. | O. |
| 20 | 755,86 | +17,3 | | 734,42 | +21,0 | | 755,22 | +21,9 | | 752,66 | +17,0 | | +22,5 | +15,0 | Serein. | E. S. E. |
| 21 | 752,79 | +16,7 | | 732,93 | +20,9 | | 732,83 | +22,8 | | 754,23 | +18,9 | | +25,7 | +11,5 | Serein. | E. S. E. |
| 22 | 755,26 | +17,2 | | 735,15 | +20,9 | | 734,65 | +22,2 | | 753,50 | +16,5 | | +22,5 | +15,1 | Serein. | E. S. E. |
| 23 | 756,27 | +15,5 | | 735,75 | +16,6 | | 735,05 | +18,1 | | 735,73 | +15,4 | | +18,1 | +10,2 | Serein. | E. S. E. fort. |
| 24 | 757,60 | +14,2 | | 737,92 | +14,2 | | 738,21 | +14,4 | | 759,86 | +10,3 | | +15,0 | +8,6 | Serein. | E. N. E. |
| 25 | 761,06 | +9,4 | | 760,75 | +12,8 | | 760,30 | +13,6 | | 761,45 | +10,5 | | +14,5 | +6,1 | Nuageux. | E. N. E. |
| 26 | 761,58 | +9,5 | | 760,37 | +14,2 | | 759,84 | +15,5 | | 759,11 | +10,6 | | +15,9 | +6,5 | Serein. | E. N. E. |
| 27 | 756,88 | +10,9 | | 735,49 | +14,0 | | 735,05 | +15,5 | | 755,45 | +11,1 | | +18,4 | +5,5 | Serein. | E. N. E. |
| 28 | 756,00 | +10,7 | | 735,45 | +14,7 | | 734,97 | +15,9 | | 736,32 | +10,9 | | +16,2 | +3,9 | Serein. | E. N. E. |
| 29 | 756,54 | +10,9 | | 735,34 | +16,4 | | 735,14 | +18,5 | | 735,14 | +14,0 | | +18,9 | +5,6 | Serein. | E. |
| 30 | 735,26 | +13,6 | | 735,02 | +20,0 | | 734,81 | +19,4 | | 735,06 | +16,4 | | +20,3 | +10,0 | Couvert. | E. |
| 1 | 752,58 | +14,5 | | 732,16 | +17,4 | | 732,02 | +17,7 | | 753,57 | +15,4 | | +18,9 | +9,8 | Moyenne du 1 ^{er} au 10. | Pluie en centimètres |
| 2 | 735,73 | +16,4 | | 735,37 | +19,5 | | 732,91 | +19,5 | | 755,92 | +15,2 | | +20,6 | +11,8 | Moyenne du 11 au 20. | Cour. 6,174 |
| 3 | 736,50 | +12,3 | | 736,30 | +16,3 | | 736,07 | +17,6 | | 736,75 | +15,5 | | +18,0 | +8,5 | Moyenne du 21 au 30. | Terrasse. 5,586 |
| | 734,24 | +14,5 | | 734,01 | +17,3 | | 733,60 | +18,3 | | 734,07 | +15,9 | | +19,1 | +10,0 | Moyennes du mois | + 14,6 |

*Mémoire sur quelques Combinaisons du
Bismuth;*

PAR M. JACQUELAIN,
Préparateur à l'École centrale.

Les Mémoires de MM. Léonard Laugier, Mitscherlich et Stromeyer, sur les difficultés que présentent à l'analyse certaines combinaisons de bismuth, m'avaient décidé à examiner de nouveau l'histoire de ce corps. Des faits inattendus s'étant présentés, j'ai été conduit non seulement à vérifier si le bismuth était précipitable en totalité de ses dissolutions, mais encore à discuter quelques réactions auxquelles les sels de bismuth donnent naissance, avec certains précipitans. J'ai, de plus, eu l'occasion de produire des chlorures doubles qui jettent quelque lumière sur le poids atomique de ce corps. Enfin, j'ai soumis à un examen attentif divers oxides de bismuth.

Il est généralement admis que le cuivre, et à plus forte raison le zinc, le fer, l'étain, précipitent le bismuth de ses dissolutions; cependant, j'ai répété plusieurs fois l'expérience et j'ai vu que le cuivre séparait ce métal très imparfaitement et avec une lenteur excessive.

Avec les métaux déjà cités de la troisième section, la précipitation du bismuth est plus rapide, mais jamais elle n'a lieu complètement. En effet, si à du chlorure de bismuth, préalablement dissous dans de l'eau acidulée par l'acide hydrochlorique, on ajoute le métal précipitant, et si l'on chauffe doucement pour aider à la réaction, la majeure partie du bismuth se dépose à l'état mé-

tallique ; et toujours vers la fin de l'opération, lorsque le dégagement d'hydrogène s'est ralenti, on obtient en outre de l'oxichlorure de bismuth qui trouble alors la transparence de la liqueur. Cette quantité d'oxichlorure est plus grande, lorsqu'on opère sur une dissolution concentrée du sel de bismuth. Il arrive donc, pendant cette réaction, une époque à laquelle la portion d'acide qui reste à saturer n'est plus suffisante pour contrebalancer l'action décomposante de l'eau sur la partie restante du sel de bismuth.

De tous les réactifs conseillés pour la détermination du bismuth, ceux qui nous offrent le plus haut degré de certitude sont, le sulfhydrate d'ammoniaque, l'acide sulfhydrique et la potasse caustique en dissolution concentrée.

Toutefois, je conseillerai, lorsqu'on fait usage du second réactif, de ne l'employer qu'à l'état de dissolution très chargée. Les liqueurs acides dans lesquelles on se contente de faire passer de l'acide sulfhydrique, pour en précipiter le bismuth, se saturent si mal de ce gaz que l'on est tenté de croire à l'inefficacité de ce réactif. Le sulfure de bismuth étant obtenu, il ne reste plus qu'à le convertir en sulfate par l'acide nitrique, chasser l'excès de ce dernier acide, et traiter par la potasse caustique pour avoir l'oxide.

Quant à la potasse caustique, il est indispensable de l'employer dissoute dans le double de son poids d'eau, et d'effectuer à chaud la réaction. En effet, du chlorure de bismuth, dissous dans très peu d'eau acidulée, puis versé goutte à goutte, mais à froid, dans une solution de potasse caustique, faite avec une partie d'alcali et sept parties d'eau, m'a donné un précipité blanc d'oxichlorure de

bismuth, puisque recueilli, lavé, repris par l'acide nitrique et traité par le nitrate d'argent, il s'est formé un abondant dépôt de chlorure d'argent. Cette expérience étant répétée avec la même dissolution de potasse maintenue à l'ébullition pendant un quart-d'heure, j'ai obtenu un précipité blanc floconneux, passant bientôt au jaune serin d'oxide de bismuth, mais qui, lavé convenablement, puis essayé par le nitrate, produisait encore du chlorure d'argent.

La potasse concentrée, au contraire, a toujours occasionné dans mes liqueurs un précipité jaune d'oxide, exempt de sous-sel de bismuth.

Il faudra donc, dans l'analyse des sels de bismuth, proscrire, d'une part, l'emploi de la potasse, de la soude et de l'ammoniaque étendues, à cause de l'oxichlorure, produit qui, seul, est indécomposable au feu, et de l'autre exclure aussi le carbonate de potasse ou de soude, qui ne conviennent ni au chlorure ni au nitrate de ce métal, puisque, selon la remarque de M. Stromeyer, ils redissolvent de l'oxide de bismuth.

A ces résultats différens, obtenus avec des dissolutions concentrées de potasse, il faut joindre les suivans, auxquels on arrive toujours en faisant réagir la potasse caustique en fusion et l'oxide de bismuth hydraté, anhydre ou fondu.

Il en serait de même si, au lieu d'oxide, on employait le chlorure ou le nitrate de ce métal : seulement chacune de ces combinaisons subit d'abord une décomposition qui s'accomplit avec dégagement de chaleur, de lumière, et il en résulte un chlorure ou nitrate alcalin et de l'oxide de bismuth.

Pour simplifier l'interprétation de ces phénomènes, il suffit de les étudier sur l'oxide de bismuth anhydre. Quand on chauffe de la potasse caustique dans un creuset d'argent, jusqu'à ce qu'elle soit parvenue à une fusion tranquille, on aperçoit des parcelles métalliques d'argent, dispersées en très grand nombre dans la liqueur, ainsi que tous les chimistes le savent. Si on projette alors dans le creuset de l'oxide de bismuth, au bout de quelques secondes, l'oxide jaune passe au jaune verdâtre; et en continuant à chauffer un quart d'heure, toujours en élevant la température, toute la masse entre en fusion, devient transparente et acquiert en définitive une nuance ocreuse très foncée. Après un refroidissement lent, on trouve au fond du creuset une masse remplie de petits cristaux lamelleux, possédant la couleur et l'éclat de l'aventurine; leur désagrégation s'opère aisément par des lavages à grande eau; s'il y a excès d'oxide de bismuth, on obtient en outre, à la partie la plus inférieure du creuset, de l'oxide jaune de bismuth cristallisé très distinctement en petits prismes aiguillés.

Du reste cette substance est loin d'être pure: elle contient de la potasse en proportions définies et se trouve parsemée de petits globules d'argent visibles à la loupe.

Ce procédé ne donne jamais de protoxide, comme l'annonce M. Stromeyer, si l'on chauffe assez long-temps, surtout avec un excès de potasse (quinze parties d'alcali sur trois d'oxide de bismuth).

Nous verrons plus loin comment on se procure très promptement deux composés de potasse et d'oxide de bismuth; l'un d'eux est probablement ce que M. Berzélius appelle oxide pourpre, et dont il ne parle que nomi-

nativement dans son Essai des proportions chimiques ; l'autre est absolument le produit que M. Stromeyer annonce dans son Mémoire comme un nouvel oxide de bismuth, comparable, par sa couleur, à l'oxide puce de plomb.

La substance obtenue par la potasse à une température élevée fixa d'abord mon attention. Croyant y trouver une combinaison de potasse et d'un nouvel oxide de bismuth, je l'analysai de la manière suivante :

Par la calcination, j'ai chassé l'eau et une certaine quantité d'oxigène ; l'eau étant recueillie sur du chlorure de calcium, la perte représentait l'oxigène abandonné par le protoxide restant. Dans une autre opération, j'ai dosé directement cette même portion d'oxigène, en calcinant la matière dans un petit tube ajusté à l'appareil propre à recueillir les gaz. Afin d'évaluer le reste de l'oxigène j'ai soumis le résidu à l'action d'un courant d'hydrogène sec, et la perte de l'oxide réduit m'a donné le restant de l'oxigène. Enfin voulant m'assurer si l'argent, disséminé dans l'oxide, s'y trouvait à l'état métallique, on a redissous le produit précédent par l'acide nitrique, et après calcination au rouge, on a retrouvé précisément le poids de la masse qu'on avait exposée à l'action de l'hydrogène ; reprenant ensuite par l'acide nitrique et précipitant par l'acide chlorhydrique, on a obtenu l'argent à l'état de chlorure ; et on l'a dosé sous cette forme. La potasse a été pesée à l'état de sulfate, après l'intervention de l'acide sulfhydrique, pour éloigner le bismuth et l'argent préalablement dissous à la faveur de l'acide nitrique.

Première expérience.

| | |
|---------------------------------------|-------|
| Matière employée | 1,340 |
| Oxigène par calcination | 0,022 |
| Oxigène enlevé par hydrogène. | 0,120 |
| Bismuth. | 1,064 |
| Potasse de sulfate | 0,029 |
| Argent du chlorure. | 0,052 |
| Eau | 0,063 |
| | <hr/> |
| | 1,340 |

Deuxième expérience.

| | |
|-----------------------------|--|
| Matière employée | 2,330 |
| Oxigène mesuré. | 0,040 31^{cc} à 21° , $0^{\text{m}},765$ |
| Oxide obtenu. | 2,030 |
| Potasse de sulfate. | 0,048 |
| Argent du chlorure. | 0,052 |
| Eau | 0,160 |
| | <hr/> |
| | 2,330 |

Cet acide contiendrait donc tout déduit

| | I. | II. | I. | II. |
|------------------|-------|-------|-------|-------|
| Bismuth. | 1,064 | 1,825 | 86,15 | 86,16 |
| Oxigène. | 0,142 | 0,245 | 11,49 | 11,56 |
| Potasse. | 0,029 | 0,048 | 2,34 | 2,26 |
| | <hr/> | | | |
| | 1,235 | 2,118 | 99,98 | 99,98 |

Résultats qui supposent la formule suivante :

| | | Calcul. | Expérience. |
|---------------------|---------|---------|-------------|
| Bi^{16} | 21284,8 | 86,26 | 86,16 |
| O^{28} | 2800,0 | 11,34 | 11,56 |
| $K O$ | 589,9 | 2,38 | 2,26 |
| | <hr/> | | |
| | 24674,7 | 99,98 | 99,98 |

laquelle pourrait se réduire à celle-ci, en considérant l'oxide isolément, $2 Bi O^2 + B^2 O^3$. Bien que le composé d'oxide de bismuth et de potasse, ainsi que les deux suivans, soient des faits qui manquent jusqu'ici d'exemples pour les appuyer ; plus tard on discutera néanmoins sur la vraisemblance de ces combinaisons.

Ce bismuthate différant, par sa composition, du bismuthate pourpre et puce, dont je vais décrire bientôt la préparation, jouit, avec ces derniers, de toutes les propriétés chimiques que M. Stromeyer a constatées pour l'oxide brun. De plus, tous ces bismuthates projetés dans la potasse en fusion ignée y disparaissent instantanément : ce qui ne se produit qu'à la longue pour le protoxide jaune de bismuth. Ils commencent à dégager leur oxigène à 145° cent. environ du thermomètre à mercure. Une ébullition prolongée dans l'eau ou l'alcool ne leur enlève que des traces de potasse, mais leur fait perdre en même temps de l'oxigène. Ces composés n'éprouvent à l'air aucune altération, tandis que la potasse qui s'y trouve combinée attire très promptement l'humidité, aussitôt qu'on leur a fait perdre l'excès d'oxigène par la calcination. Les bismuthates puce et pourpre n'abandonnent une partie de leur eau de combinaison qu'à 125° centig. Les acides acétique, sulfurique, nitrique, très étendus en dégagent l'oxigène.

Si l'on se demande, maintenant, comment à une température capable de décomposer ce produit cristallisé, le protoxide de bismuth se peroxide au contraire en présence de l'alcali en fusion, ce n'est qu'avec hésitation qu'on interprète ce phénomène. On conçoit bien que la potasse, se peroxidant à l'air à une certaine température,

peut porter de l'oxygène au protoxide de bismuth; mais comment s'expliquer la formation de l'oxide supérieur de bismuth à une chaleur qui le décomposerait, s'il était libre? La décomposition de cette substance nous autorise en quelque sorte à croire que le suroxyde ne doit sa stabilité, pour une température aussi élevée, qu'à l'état de combinaison dans lequel il se trouverait engagé avec une quantité de potasse bien au dessus de celle que l'analyse a constatée. Quoi de plus rationnel, en effet, que d'admettre la formation d'un bismuthate alcalin, à chaud, et sa décomposition par l'eau, à la manière des antimoniates et des titanates.

La préparation du produit que M. Stromeyer nomme peroxide de bismuth et que je crois devoir appeler, provisoirement, bismuthate pure de potasse, est une opération longue et délicate, si l'on fait usage de chlorite de potasse; et d'ailleurs, la combinaison n'atteint jamais le maximum de coloration qu'elle peut acquérir par le procédé suivant, à moins que le chlorite ne renferme un grand excès d'alcali. Le procédé consiste à faire arriver un courant rapide de chlore sur une dissolution de 40 gramm. de potasse dans 500 gramm. d'eau. Ces doses, au bout de quelques minutes, convertissent 6 grammes de protoxide hydraté ou anhydre, en oxide pure combiné à de la potasse, pourvu que la température du ballon soit maintenue entre 90 et 100°: on peut même aller, vers la fin de l'opération, jusqu'à l'ébullition de la liqueur. Pour tenir en suspension l'oxide, il faut agiter souvent le ballon. L'expérience réussit toujours, lorsque les doses de potasse sont telles, qu'il reste après la peroxidation du protoxide, un excès d'alcali. Ainsi obtenu, on n'a plus

qu'à laver le précipité par décantation, jusqu'à ce que le nitrate d'argent n'y décèle plus la présence du chlore; on recueille ensuite, puis on sèche à 100°.

Dans cette expérience, l'oxide passe du jaune serin au jaune d'ocre, au brun, puis au noir violacé. Voici l'analyse de cet oxide : elle se fait par calcination.

| Matière empl. | | Pour cent. |
|--------------------------------|-----------------------------------|------------|
| 2gr,2 donnent 58cc à 20°, 760m | = 0,075 poids de l'oxigène mesuré | 3,40 |
| id. | 56cc à 18°, 766m = 0,074 | 3,36 |
| id. | = 0,068 | 3,09 |
| id. | = 1,972 oxide obtenu | 89,65 |
| id. | = 1,97 id. | 89,5 |
| id. | = 1,99 | 90,45 |
| id. | = 0,101 potasse de sulfate | 4,59 |
| id. | = 0,105 id. | 4,77 |
| id. | = 0,100 | 4,54 |
| id. | = 0,052 eau | 2,56 |
| id. | = 0,051 id. | 2,51 |
| id. | = 0,042 | 1,90 |

D'où l'on tire :

| | | Calcul. | Expér. |
|-------------------|---------|----------------|--------|
| Bi^8 | 10642,4 | 90,3 protoxide | 89,86 |
| O^{16} | 1600,0 | 3,05 | 3,28 |
| $K O$ | 589,9 | 4,49 | 4,63 |
| 2,5 $H^2 O$ | 281,2 | 2,14 | 2,22 |
| | <hr/> | | |
| | 13113,5 | 99,98 | 99,99 |

d'où je conclus $8 Bi O^2 + KO + 2,5 (H^2 O)$.

La marche à suivre pour la préparation du bismuthate pourpre de potasse ne diffère de la précédente que par la proportion d'eau et la température à laquelle on opère. Ainsi, pour la même dose de potasse, au lieu de 500 gr. d'eau, on n'ajoute que la quantité strictement nécessaire

pour en effectuer la dissolution à froid. Il n'y a pas de coloration intermédiaire dans cette réaction ; au jaune d'ocre succède immédiatement le rouge vif de colchotar ; à cette époque, on cesse le dégagement du chlore, on fait bouillir encore quelques minutes, on laisse un peu refroidir, on étend d'alcool, puis l'on décante. Après deux lavages de ce genre, on peut employer l'eau pure pour entraîner le reste de la potasse.

Je prescris l'alcool en premier lieu, parce que le carbonate de potasse de l'alcali caustique retient dissoute une portion d'oxide de bismuth, qu'il abandonnerait en partie par sa dissolution dans une grande quantité d'eau. L'analyse de cet oxide combiné à la potasse m'a donné

| Matière employée. | | Pour cent. |
|--|------------------|------------------------|
| 28,2 ont fourni 52 ^{cc} à 17°, 764 ^m = 0,068 | oxigène en poids | 3,09 |
| id. 51 ^{cc} à 15°, 761 ^m = 0,067 | id. | 3,04 |
| id. | = 1,98 | oxide obtenu |
| id. | = 1,995 | id. |
| id. | = 0,12 | potasse par différence |
| id. | = 0,11 | potasse du sulfate |
| id. | = 0,052 | eau |
| id. | = 0,028 | id. |
| | | 90,00 |
| | | 90,68 |
| | | 5,45 |
| | | 3,0 |
| | | 1,45 |
| | | 1,27 |

et la formule atomique qui dériverait de ces nombres serait :

| | | Calcul. | Expérience. |
|---------------------|---------|---------|-------------|
| Bi^7 | 9312,1 | 81,18 | 81,22 |
| O^{14} | 1400,0 | 12,19 | 12,18 |
| $K O$ | 589,9 | 5,14 | 5,22 |
| 1,5 ($H^2 O$).... | 168,7 | 1,47 | 1,36 |
| | <hr/> | | |
| | 11470,7 | 99,98 | 99,98 |

c'est-à-dire, abstraction faite de l'eau, $7 Bi O^2 + KO$.

Avant de passer à la composition de quelques chlorures doubles, je dois relater une propriété remarquable du chlorure de bismuth : c'est de tournoyer à la surface du mercure, avec d'autant plus de rapidité que les fragmens qu'on y dépose sont plus petits. Ce mouvement de rotation s'interrompt aussitôt que la surface du mercure est recouverte d'une pellicule d'oxichlorure de bismuth, et la rapidité peut s'accroître, en dirigeant sur le mercure de l'air exhalé des poumons. Je ne sais si je dois attribuer ce phénomène à la formation d'un courant, par suite de la condensation de la vapeur d'eau atmosphérique. Quoi qu'il en soit, le protochlorure d'antimoine partage un instant ce caractère ; mais le mouvement cesse dès qu'il s'est produit assez d'acide hydrochlorique pour mouiller le chlorure. Cette altération à l'air humide, de la part du chlorure de bismuth, se caractérise d'une manière plus concluante par ce qui suit.

Si l'on vient à distiller plusieurs fois du chlorure de bismuth dans un même tube à plusieurs courbures, à chaque distillation on voit apparaître dans le liquide une petite portion de matière cristallisée en paillettes blanches, d'un éclat micacé et dont la formation s'arrête aussitôt que l'air de l'appareil est remplacé par de la vapeur du chlorure. Je m'exprime ainsi parce qu'ayant fait bouillir du chlorure de bismuth récemment distillé dans une atmosphère d'acide carbonique, desséché à travers une longue colonne de chlorure de calcium, je n'ai plus obtenu d'oxichlorure. C'est le nom que je donne à ce composé qui est de même formule que le précipité blanc obtenu, en décomposant par l'eau le chlorure de bismuth.

Je me suis procuré plus abondamment cet oxichlorure nacré, en dirigeant un courant de vapeur d'eau dans le chlorure, maintenu en fusion, puis évaporant à siccité pour débarrasser le produit du chlorure acide auquel a donné naissance la décomposition de l'eau.

Cet oxichlorure est fixe, inaltérable au feu; chauffé au rouge, il passe au jaune, puis redevient blanc par refroidissement. Il est soluble à chaud et sans décomposition de l'acide nitrique, puisqu'après l'évaporation on le retrouve tout entier avec ses caractères; l'acide chlorhydrique l'attaque et le convertit en chlorhydrate de chlorure qui, à son tour, après évaporation à siccité, laisse de l'oxichlorure en quantité moindre que celle employée. L'acide sulfurique le transforme, à chaud, en sulfate, et la potasse très concentrée en oxide. Le chlore enfin, à une température voisine du rouge sombre, en chasse l'oxigène, et l'oxichlorure se change en chlorure anhydre qui se volatilise sans résidu.

L'oxichlorure de bismuth, obtenu par l'un ou l'autre des procédés indiqués, ayant été dissous dans de l'acide nitrique, étendu de la moitié de son poids d'eau, j'ai dosé le chlore par le sel d'argent. Après m'être débarrassé de l'excédant de ce réactif, j'ai concentré la liqueur et précipité l'oxide de bismuth par la potasse concentrée.

Matière employée, 2 grammes.

| | | | | |
|----------------------------|------|-------|-------|----------|
| Chlorure d'argent. | 1,09 | 0,269 | 13,45 | chlore, |
| Oxide | 1,78 | 1,599 | 79,95 | bismuth, |
| Oxigène par différence | » | 0,132 | 6,6 | oxigène. |

Matière employée, 1^{er},932.

| | | | | |
|----------------------|-------|-------|-------|----------|
| Chlorure d'argent.. | 1,045 | 0,257 | 13,3 | chlore, |
| Oxide..... | 1,708 | 1,535 | 79,45 | bismuth, |
| Oxigène par différ.. | » | 0,140 | 7,24 | oxigène. |

Résultats qui peuvent coïncider avec la formule suivante :

| | | Expérience. | |
|--------------------|--------|-------------|--------|
| <i>Bi</i> | 1330,3 | 80,54 | 79,95 |
| <i>Ch</i> | 221,3 | 13,38 | 13,45 |
| <i>O</i> | 100,0 | 6,05 | 6,6 |
| | <hr/> | | |
| | 1651,6 | 99,97 | 100,00 |

Les chlorures doubles que j'ai étudiés sont ceux de bismuth, d'antimoine, de cuivre, d'étain, unis au chlorure de potassium ou au chlorhydrate d'ammoniaque. Je passerai sous silence leurs propriétés chimiques qui se déduisent évidemment de la nature du chlorure composant le chlorosel. Je dirai seulement que les chlorures alcalins, associés aux chlorures métalliques, donnent à ces derniers de la stabilité en diminuant ou anéantissant même, pour quelques uns, la propriété de déliquescence, fait dont on pourra tirer un parti avantageux pour la composition des sels doubles dans l'art du teinturier.

Les conseils bienveillans de M. Dufresnoy m'ayant permis de mesurer les angles des sels que je présente, j'indiquerai la forme type à laquelle chacun d'eux semble appartenir, et qu'il a déduite de mes nombres.

Chlorure de bismuth et de sodium. — On obtient ce chlorure double, en mêlant un centième d'atome de chacun de ces chlorures. On chauffe ensuite ces deux matières avec une quantité d'eau acidulée, telle que tout

se dissolvait à la première ébullition de la liqueur. On évapore lentement jusqu'à pellicule et laisse cristalliser par le repos.

Comme ce sel est légèrement déliquescent, moins cependant que le chlorure simple de bismuth, il convient, pour conserver la pureté de sa forme, d'absorber toute l'eau mère adhérente par du papier joseph, puis d'en achever la dessiccation en le plaçant sur du nouveau papier dans un flacon très petit. Les prismes de ce chlorure sont indéterminables à cause des cannelures laissées par l'agglomération de plusieurs cristaux en un seul.

La marche que j'ai suivie pour l'analyser consiste à déterminer le chlore par une solution d'argent, la liqueur préalablement acidulée par l'acide nitrique; le chlorure d'argent obtenu, on débarrasse toutes les liqueurs réunies de l'excès de nitrate d'argent, on les concentre après filtration et on traite par la potasse caustique. Pour plus de rapidité, j'ai attaqué une nouvelle portion de sel par la potasse caustique. Le chlorure de sodium a été dosé enfin par l'évaporation à siccité d'une dissolution privée de bismuth, par l'hydrogène sulfuré. Voici mes nombres :

| Matière. | | Pour cent. |
|----------|-------------------------|----------------------|
| 0,50 | 0,726 chlorure d'argent | 35,8 chlore, |
| 1,50 | 2,183 id. | 35,9 id. |
| 0,80 | 0,200 chlor. de sodium | 25,0 chl. de sodium, |
| 0,77 | 0,188 id. | 24,4 id. |
| 0,71 | 0,343 oxide de bismuth | 43,9 bismuth, |
| 1,00 | 0,480 id. | 43,1 id. |

Ces résultats conduisent à la formule $Bi Ch^5 + N Ch^2 + 3 H^2 O$, qui donnerait en effet :

| | | Calcul. | Expérience. |
|--|--------|---------|-------------|
| <i>Ch</i> ⁵ | 1106,5 | 36,1 | 35,8 |
| <i>Bi</i> | 1330,3 | 43,4 | 43,5 |
| <i>Na</i> | 290,9 | 9,4 | 9,8 |
| 3 <i>H</i> ² <i>O</i> | 337,4 | 11,1 | 10,9 |
| | <hr/> | | |
| | 3065,1 | 100,0 | 100,0 |

Chlorure de bismuth et de potassium. — Ce chlorure double se prépare comme le précédent, et la concentration des liqueurs doit s'arrêter, lorsqu'en soufflant à la surface on y voit apparaître des rudimens de cristaux.

Ce sel cristallise en octaèdre à base rhombe, dérivé du prisme rhomboïdal droit. La méthode analytique précitée m'a donné pour ce chlorure double :

| Matière. | | Pour cent. | |
|----------|-------|-------------------|-----------------------|
| 1,828 | 2,6 | chlorure d'arg. | 35,00 chlore, |
| 3,650 | 5,111 | id. | 34,68 id. |
| 4,190 | 1,420 | sulfate potassiq. | 28,95 chl. potassium. |

d'où l'on tire la formule suivante :

| | | Calcul. | Expérience. |
|--|---------|---------|-------------|
| <i>Ch</i> ⁵ | 1106,5 | 35,10 | 34,84 |
| <i>Bi</i> | 1330,3 | 42,20 | 41,70 |
| <i>K</i> | 489,9 | 15,54 | 15,22 |
| 2 <i>H</i> ² <i>O</i> | 224,96 | 7,16 | 8,24 |
| | <hr/> | | |
| | 3151,66 | 100,00 | 100,00 |

Chlorure de bismuth et de chlorhydrate d'ammoniaque. — Obtenu ainsi que les suivans, par la méthode du mélange des deux chlorures (pris atomes à atomes et

dissous dans l'eau acidulée, quand l'un des chlorures décompose l'eau), il cristallise en dodécaèdre dérivé du prisme hexaèdre à six faces.

L'ammoniaque étant dosée par différence, son analyse a donné :

| Matière. | | | Pour cent. |
|----------|-------|-------------------|----------------|
| 0,700 | 1,196 | chlorure d'argent | 42,1 chlore, |
| 1,904 | 3,240 | id. | 41,9 id. |
| 1,036 | 1,750 | id. | 41,67 id. |
| 1,410 | 0,780 | oxide | 49,78 bismuth. |

et pour formule :

| | | Calcul. | Expérience. |
|----------------------|------------|---------|-------------|
| Cl^5 | $= 1106,5$ | 41,5 | 41,89 |
| Bi | $= 1330,3$ | 49,9 | 49,78 |
| H^2 | $= 12,48$ | 8,5 | 8,33 |
| $As^2 H^6$ | $= 214,44$ | | |
| <hr/> | | | |
| 2663,72 | | 99,9 | 100,00 |

Protochlorure d'antimoine et de chlorhydrate d'ammoniaque. — Il cristallise en dodécaèdre dérivé du prisme hexaèdre régulier à six faces.

Dans l'analyse des chlorosels d'antimoine que je présente, j'ai dosé le chlore à l'état de chlorure d'argent, ce sel ayant été préservé de sa décomposition par l'eau, à la faveur de l'acide tartrique.

D'autre part, j'ai traité une portion du sel par l'acide nitrique ajouté à plusieurs reprises. L'acide antimonieux et le nitrate d'ammoniaque produits ont été calcinés au rouge dans un creuset de platine, et j'ai pesé pour avoir l'acide antimonieux.

Quant au protochlorure d'antimoine et de potassium, après sa conversion par l'acide nitrique en acide antimonieux et nitrate de potasse, j'ai repris le tout par l'acide sulfurique, j'ai chauffé au rouge et pesé, ce qui devait me donner en poids le sulfate alcalin et l'acide antimonieux, correspondans à l'antimoine et au potassium du chlorure employé. Il ne s'agissait donc plus que d'en séparer, par un lavage à chaud, le produit insoluble. L'expérience, comme on va le voir, a été décisive sur ce point. J'établirai donc, en premier lieu, la formule suivante pour le chlorure d'antimoine et le chlorhydrate d'ammoniaque.

Matière employée.

0,812 0,380 acide antimonieux, 37,5 antimoine,
0,692 1,425 chlorure d'argent, 50,8 chlore.

D'où l'on a :

| | | Calcul. | Expérience. |
|----------------------|---------------|---------|-------------|
| Ch^5 | 1106,5 | 51,7 | 50,8 |
| Sb | 806,4 | 37,7 | 37,5 |
| H^2 | 12,48 | 10,5 | 11,7 |
| $Az^2 H^6$ | 212,44 | | |
| | <hr/> 2137,82 | 99,9 | 100,0 |

Chlorure d'antimoine et de potassium. — Il cristallise en prisme rhomboïdal oblique ; son analyse a fourni les nombres qui suivent :

| Matière. | Pour cent. |
|---|-----------------|
| 0,818 1,525 chlorure d'argent, | 46,3 chlore, |
| 3,318 6,600 | 46,2 |
| 1,478 0,630 sulfate de potasse, | 49,7 potassium, |
| 1,442 1,260 acide antimonieux et sulfate de potasse, | |

C'est-à-dire,

| | |
|---------------------------|-----------------|
| 0,590 acide antimonieux, | 52,8 antimoine, |
| 0,670 sulfate de potasse, | 20,8 potassium. |

D'où l'on extrait la formule :

| | | Calcul. | Expérience. |
|-----------------------------|--------|---------|-------------|
| <i>Ch⁵</i> | 1106,5 | 46,0 | 46,3 |
| <i>Sb</i> | 806,4 | 33,5 | 32,8 |
| <i>K</i> | 489,9 | 20,4 | 20,2 |
| | 2402,8 | 99,9 | 99,3 |

Deutochlorure d'étain et de potassium. — Il cristallise en rhomboèdre. Voici les valeurs numériques fournies par son analyse. Le chlorure de potassium a été isolé par l'hydrogène sulfuré ; le sulfure obtenu décomposé par l'acide nitrique, puis calciné pour avoir l'acide stannique.

| Matière. | | Pour cent. |
|--------------------------------|--|----------------|
| 1,01 0,368 acide stannique, | | 28,6 étain, |
| 1,00 0,37 | | 28,75 |
| 1,01 0,37 chlorure de potass., | | 36,9 chlorure, |
| 1,00 0,37 | | 37,0 id. |

et par suite :

| | | Calcul. | Expérience. |
|-----------------------------|--------|---------|-------------|
| <i>Ch⁶</i> | 1327,8 | 52,01 | 51,85 |
| <i>St</i> | 735,0 | 28,79 | 28,67 |
| <i>K</i> | 489,9 | 19,19 | 19,42 |
| | 2552,7 | 99,99 | 99,94 |

Chlorure de cuivre et de potassium. — Il cristallise en dodécaèdre dérivé du prisme rhomboïdal droit.

Conduite de l'analyse. — Précipitation du cuivre par une lame de zinc, conversion du métal en deutocide, reprise des liqueurs par l'hydrosulfate d'ammoniaque, filtration, évaporation à siccité, fusion du chlorure alca-

lin ; d'autre part enfin, dosage du chlore par un sel d'argent : ce qui donne

| Matière. | | Pour cent. |
|----------|--------------------------|----------------------|
| 1,117 | 1,985 chlorure d'argent, | 43,8 chlore, |
| 1,055 | 1,875 id., | 43,6 id., |
| 3,500 | 6,272 id., | 44,2 id., |
| 3,500 | 0,875 oxide de cuivre, | 19,95 cuivre, |
| 1,610 | 0,397 id., | 19,67 id., |
| 3,500 | 1,632 chlor. potassium, | 46,62 chlor. potass. |

d'où il suit :

| | | Calcul. | Expérience. |
|--|---------|---------|-------------|
| <i>Ch</i> ⁴ | 885,2 | 44,35 | 43,87 |
| <i>Cu</i> | 395,6 | 19,82 | 19,81 |
| <i>K</i> | 489,9 | 24,54 | 24,50 |
| 2 <i>H</i> ² <i>O</i> | 224,96 | 11,27 | 11,82 |
| | <hr/> | | |
| | 1995,65 | 99,98 | 100,00 |

Comme la densité de vapeur du chlorure de bismuth est un argument auquel il me faudra bientôt recourir, je vais consigner ici les données d'une expérience et les résultats auxquels je suis parvenu.

On s'est servi, dans cette opération, de trois thermomètres à air ; le premier a été fermé avant le ballon, le second en même temps que ce vase, et le troisième a été clos en dernier lieu.

| | |
|---|---|
| Pression durant l'expérience | 0 ^m ,7625 |
| 90 ^{gr} = ballon plein d'air | + 4,729 } différen. 0 ^{gr} ,6390 |
| 90 ^{gr} = ballon plein de vap. ap. + 4,090 | |
| Capacité du ballon | 168 ^{cc} ,5 |
| Air restant | 0 ^m |

| | | | |
|----------------------------------|---|------------------|-----------------------|
| Pendant la pesée | { | pression..... | 0 ^m ,762 |
| | | température..... | 8° C. |
| Température du bain..... | | | 49°0,4 |
| Poids du litre de la vapeur..... | | | 14 ^{gr} ,499 |
| Densité de la vapeur..... | | | 11,16 |

Premier thermomètre.

| | | |
|--|----------------------|----------------------------------|
| Pression..... | 0 ^m ,762 | |
| Température..... | 6° | |
| Plein de mercure..... | 86 ^{gr} ,55 | } différence 27 ^{gr} ,7 |
| Avec mercure rentré | 58 ^{gr} ,85 | |
| Vide..... | 5,70 | |
| Température calculée pour ce thermomètre | | 537°0,43 |

Deuxième thermomètre.

| | | |
|--|----------------------|-----------------------------------|
| Pression..... | 0 ^m ,749 | |
| Température..... | 14° | |
| Plein de mercure... | 83 ^{gr} ,48 | } différence 29 ^{gr} ,82 |
| Avec mercure rentré | 53 ^{gr} ,66 | |
| Vide..... | 5,51 | |
| Température calculée pour ce thermomètre | | 490°0,4 |

Troisième thermomètre.

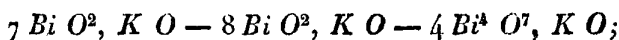
| | | |
|--|----------------------|-----------------------------------|
| Pression..... | 0 ^m ,7495 | |
| Température..... | 14° | |
| Plein de mercure... | 83 ^{gr} ,87 | } différence 30 ^{gr} ,37 |
| Avec mercure rentré | 53 ^{gr} ,50 | |
| Vide..... | 5,11 | |
| Température calculée pour ce thermomètre | | 483°0,5 |

Enfin les densités de vapeur qui se rapportent à chacune de ces températures se trouveraient exprimées par les nombres 11,83, 11,16, 11,06.

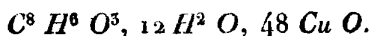
Je reviens maintenant sur les différens composés précédemment formulés comme des combinaisons d'oxide de bismuth et de potasse. La seule objection qu'on puisse faire à leur égard, c'est que des corps de cette nature s'offrant à nous pour la première fois, on ne saurait apporter trop de circonspection dans les conséquences tirées de l'analyse élémentaire.

Il est vrai qu'il faut être en garde contre les théories que l'apparition d'un seul fait nous forcerait de créer; mais l'expérience est de tous les temps; et presque toujours dans les sciences d'observation, on se résigne à l'exposition des faits, en attendant leur interprétation.

A mon avis, s'il répugnait à la science d'admettre les trois combinaisons suivantes :



on pourrait aussi, sans inconséquence, repousser, à cause de son étrangeté, l'acétate surbasique, auquel M. Berzélius assigne, dans son ouvrage, la composition suivante :



On me reprochera sans doute de n'avoir pu dégager ces oxides de la potasse à laquelle ils sont si obstinément unis. Je l'ai déjà fait observer, l'emploi des acides les plus faibles a été infructueux : peut-être y parviendrait-on en soumettant ces combinaisons à l'action de l'eau saturée d'acide carbonique. Quoi qu'il en soit, rien n'empêche de raisonner, à l'égard de ces oxides, comme on le fait pour les radicaux hypothétiques de certaines matières organiques.

Connaissant donc trois oxides présentant à l'analyse les proportions suivantes d'oxygène et de bismuth,

| | | |
|------------------|--------|------------|
| 100 bismuth pour | 11,275 | d'oxygène, |
| 100 id., | 13,416 | id., |
| 100 id., | 14,996 | id. |

on trouve que ces quantités d'oxygène sont entre elles comme les nombres (3), (3,5), (4).

Or, la composition du chlorure double de bismuth et de chlorhydrate d'ammoniaque nous avertit que les quantités respectives de chlore, appartenant au sel ammoniac, y sont représentées par le rapport 3 : 2.

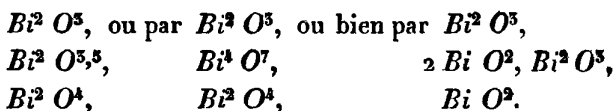
D'un autre côté, la forme cristalline de cette combinaison ayant été reconnue par M. Dufresnoy, tout-à-fait identique avec celle du protochlorure d'antimoine et de chlorhydrate d'ammoniaque, nous établirons les proportions suivantes, en nous appuyant toutefois de plusieurs analyses, je veux parler de celles du chlorure de bismuth et de chlorhydrate d'ammoniaque, du chlorure de bismuth et de sodium et du chlorure de bismuth et de potassium.

| <i>Ch</i> | <i>B</i> | |
|-------------------|----------|-----------------------------------|
| $\frac{41,89}{5}$ | 49,78 | :: 221,3 : $x = 1314,9$ |
| $\frac{35,8}{5}$ | 43,5 | :: 221,3 : $x = 1344,4$ |
| $\frac{34,84}{5}$ | 41,7 | :: 221,3 : $x = 1324,3$ |
| | | <hr/> |
| | | $\frac{3983,6}{3} = x = 1327,866$ |

Au lieu de ce nombre, servons-nous du poids d'atome corrigé de 1330,3 ; il viendra

$$\begin{array}{l}
 B \quad O \\
 100 : 11,275 :: 1330,3 : x = 149,9 \\
 100 : 13,416 :: 1330,3 : x = 178,4 \\
 100 : 14,996 :: 1330,3 : x = 199,4
 \end{array}
 \left. \vphantom{\begin{array}{l} B \\ O \end{array}} \right\} \times 2 = \begin{cases} 299,8 \\ 356,8 \\ 398,8 \end{cases}$$

Ainsi, en multipliant chacun des derniers rapports par 2, on arrive à cette conclusion, qu'il faut représenter les trois oxides de bismuth par



et le chlorure de bismuth correspondant au protoxide par $Bi Ch^3$.

Comment ne pas croire en effet que ce chlorure corresponde véritablement au protoxide du même métal, puisqu'il est entièrement transformé en sulfate de bismuth avec dégagement d'acide chlorhydrique, par le seul contact avec l'acide sulfurique à 1 atome d'eau.

Mais la coïncidence parfaite des poids atomiques tirés de la chaleur spécifique du bismuth et de la densité de vapeur du protochlorure de ce métal, densité fixée par expérience à 11,16, tandis que le calcul la porte à 10,99, sont, à n'en plus douter, des témoignages qui corroborent les expériences précédentes; et puisque le nombre 1330,3 répond assez exactement aux épreuves des théories actuelles, il faut admettre ce poids d'atome, non pas comme le véritable, mais comme celui qui réunit en sa faveur les plus grandes probabilités.

Recherches diverses de Chimie organique ;

PAR M. AUG. LAURENT.

J'avais espéré que les travaux publiés par moi jusqu'à ce jour, m'ouvriraient la porte d'un laboratoire, où j'aurais pu continuer mes recherches. Dans cette attente, j'avais préparé une foule de combinaisons pour les examiner plus tard, avec soin et avec de meilleurs instrumens que les miens. Mon espérance ayant été trompée, et ma position ne me permettant pas de garder mon laboratoire plus long-temps, je me suis hâté d'analyser quelques unes de ces combinaisons. On trouvera de grandes lacunes dans leurs descriptions, il m'eût été facile de les remplir avec le temps ; mais les motifs que je viens d'exposer seront, je l'espère, une excuse pour l'imperfection de ces recherches.

PREMIÈRE PARTIE.

Sur le chrysène, l'idrialène, le pyrène et sur les nitrates de chrysénase, d'idrialase et de pyrénase.

Chrysène.

En distillant certaines matières organiques, beaucoup de chimistes ont remarqué que, vers la fin de l'opération, il se condensait dans le col de la cornue une matière jaune rougeâtre plus ou moins solide.

MM. Robiquet, Collin et Drapiez l'ont signalée dans la distillation du succin ; MM. Bussy et Lecanu dans celle des corps gras ; M. Caillot dans celle de diverses térébenthines et du bitume de Pechbronn ; M. Guibourt dans celle du copal. Je l'ai également trouvée dans le goudron qui provient du gaz de l'éclairage par la houille.

M. Houzeau, directeur d'une usine où l'on fabrique le gaz de l'éclairage à l'aide de diverses huiles et graisses, m'ayant remis du goudron que l'on obtient dans cette opération, j'y ai encore reconnu, en le distillant, la présence de cette manière jaune rougeâtre ; j'ai soumis celle-ci à un examen attentif, et j'y ai découvert deux nouveaux carbures d'hydrogène que je nomme l'un chrysène, à cause de sa couleur qui est d'un beau jaune, et l'autre, pyrène, parce que je crois qu'il fait partie de beaucoup de produits qui proviennent de l'altération des matières organiques par le feu. Voici comment on prépare le premier.

On distille, dans une cornue de verre, 2 ou 3 litres de goudron ; dans le commencement il passe une huile très fluide, incolore, qui bout vers 140 à 150°. Le point d'ébullition s'élève peu à peu, et bientôt il se condense dans le col de la cornue, si l'opération marche lentement, un corps blanc cristallisé, qui est du naphthalène ; après, il vient une nouvelle huile dont le point d'ébullition est assez élevé. On arrête la distillation lorsque les $\frac{4}{5}$ du goudron ont passé par le récipient. On verse le reste dans une autre cornue plus petite, que l'on place dans un autre fourneau muni d'un dôme. On entoure peu à peu la cornue de charbon, puis on l'en recouvre complètement vers la fin. Le résidu ne se boursouffle pas,

il devient de plus en plus épais, enfin il se solidifie et ne renferme plus que du charbon caverneux. Il faut, dans cette dernière opération, changer souvent le récipient, et mettre à part les premières portions qui ne laisseraient déposer aucune matière solide par le refroidissement. Dans les dernières portions, il se forme des paillettes cristallines, en suspension dans une huile très épaisse : c'est un mélange d'huile, d'un peu de chrysène et de pyrène; on le met à part pour en retirer ce dernier corps.

Dans le col de la cornue et dans l'alonge, on trouve la matière rougeâtre plus ou moins molle; pour la retirer, on coupe le col de la cornue, et on la détache à l'aide d'une spatule et d'un peu d'éther. Il faut avoir soin que, dans cette opération, il ne se mêle aucune matière étrangère, telle que du verre, parce qu'il serait impossible d'en séparer le chrysène par des dissolvans. On triture dans un mortier la matière rougeâtre, puis on la fait bouillir à plusieurs reprises avec de l'éther; celui-ci s'empare du pyrène et d'une huile ou d'une matière visqueuse qui le colore en rouge, le chrysène reste sous la forme d'une poudre jaune, on le jette sur un filtre, on le lave encore et on le fait sécher.

Ce corps, lorsqu'il est pur, possède une belle couleur jaune, sans mélange de teinte orangée ou verdâtre; il est pulvérulent, cristallin, inodore, insipide, insoluble dans l'eau et dans l'alcool.

L'éther en dissout à peine; l'essence de térébenthine bouillante plus que le précédent, et par le refroidissement, elle laisse déposer des flocons jaunes cristallins.

L'acide nitrique l'attaque vivement à l'aide de la

chaleur, et le change en une nouvelle matière rouge.

Le brôme le décompose à froid, il se dégage de l'acide hydrobromique, et on obtient une matière brune qui renferme du brôme, et qui se décompose par la distillation.

L'acide sulfurique concentré exerce sur lui une action remarquable ; à froid, il le colore en rouge brun, nuancé çà et là de teintes violettes ; à chaud, on obtient une couleur verte, foncée et très belle. Il ne faut que de très petites quantités de chrysène pour colorer beaucoup d'acide.

Il entre en fusion vers 230 à 235°. Par le refroidissement, il se solidifie en une masse jaune plus foncée, formée d'aiguilles un peu lamelleuses. A une température plus élevée, il se distille, en s'altérant un peu, car il reste dans la cornue une petite quantité de charbon.

Jeté sur un charbon ardent, il brûle et se volatilise en partie, sans répandre d'odeur sensible.

Je pense que le goudron qui provient du gaz de l'éclairage par l'huile, donnerait plus de chrysène que celui que j'ai employé.

M. Caillot a décrit, sous le nom de chryséule, une substance jaune cristalline qu'il a retirée de la distillation de la térébenthine et de quelques autres corps. On pourrait croire que c'est la même que le chrysène. Mais les propriétés qu'il lui attribue sont dans certains cas si différentes, qu'il faut admettre, ou que ce ne sont pas les mêmes corps, ou que M. Caillot n'a pas obtenu le chryséule pur. Ainsi, suivant ce chimiste, ce dernier corps fond vers 100°, et il est inattaquable par l'acide sulfu-

rique ou nitrique, ce qui ne s'accorde nullement avec les propriétés correspondantes du chrysène.

D'après M. Drapiez, le succin donne par la distillation une matière jaune, cristalline, brillante, opaque, insipide et insoluble dans l'éther. Jusque là, elle est semblable au chrysène; mais elle fond entre 80 et 100°, et elle se sublime à cette dernière température. Elle renferme 80 parties de charbon, 15 d'hydrogène et 5 d'oxygène, tandis que le chrysène est un carbure d'hydrogène pur, comme le font voir les analyses suivantes.

0,200 de matière ont donné :

I. 0,686 d'acide carboniq. renfermant C... 0,18967
0,098 d'eau » H... 0,01088

0,200 de matière.

II. 0,682 d'acide carboniq. renfermant C... 0,1885
0,096 d'eau » H... 0,0106

Ce qui donne pour 100 parties

| | | Trouvé. | | |
|----------------------|--------|----------|--------|--------|
| | | Calculé. | I. | II. |
| C ^s | 114,64 | 94,82 | 94,83 | 94,25 |
| H..... | 6,24 | 5,18 | 5,44 | 5,30 |
| | | 120,88 | 100,00 | 100,27 |
| | | | 99,55 | |

Le chrysène est donc isomère avec l'idrialène.

Nitrite de chrysénase.

Lorsque l'on verse de l'acide nitrique sur le chrysène à froid, il ne se fait rien; mais si l'on élève légèrement la température, il se dégage des vapeurs nitreuses; le chry-

sène se tuméfié, et lorsque l'ébullition a été suffisamment prolongée, il se trouve changé en une matière rouge, pulvérulente, partiellement agglomérée, et plus pesante que la dissolution nitrique. Celle-ci est colorée en jaune rougeâtre; en l'étendant d'eau, il se précipite quelques flocons jaunes; on laisse déposer, on décante l'acide et on le remplace par de l'alcool, que l'on fait bouillir avec la poudre rouge, qui y est presque insoluble. L'alcool s'empare du reste de l'acide et d'une substance jaune particulière, peu abondante, précipitable par l'eau.

La poudre rouge est jetée sur un filtre; on la lave, puis on la dessèche. Elle ressemble alors au deutocide de mercure; elle est inodore, insipide et insoluble dans l'eau. L'alcool et l'éther n'en dissolvent que des traces.

L'acide sulfurique concentré la dissout à froid, et se colore en jaune brun.

La potasse en dissolution dans l'alcool, la colore en brun et la dissout en partie. Si on neutralise l'alcali par un acide, il se précipite des flocons bruns.

Jetée sur un charbon ardent, elle fuse à la manière des nitrates, et se décompose en répandant d'abondantes fumées jaunes et brunes.

Chauffée brusquement dans un tube bouché elle fond, se boursouffle et se décompose, en s'enflammant avec une sorte d'explosion qui produit une fumée brune et épaisse. Il se dégage en même temps une odeur semblable à celle que répandent, dans la même circonstance, la plupart des matières résinoïdes qui proviennent de l'action de l'acide nitrique sur les corps organiques.

Cette poudre rouge, soumise à l'analyse, m'a donné sur

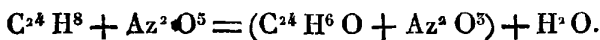
| | | | |
|-----|---|---------|--------------|
| | 0,200 | | |
| I. | 0,426 d'acide carboniq. renfermant C... | 0,11780 | |
| | 0,040 d'eau | » | H... 0,00444 |
| | 0,200 | | |
| II. | 0,429 d'acide carboniq. renfermant C... | 0,11862 | |
| | 0,042 d'eau | » | H... 0,00466 |

0^{sr},200 m'ont donné par l'oxide de cuivre 19 cent. cubes d'azote à 11° et 0^m,777; ce qui fait 18^{cc},4 à 0° et 0^m,760 pesant 0^{sr}02333, ou 11,66 pour cent.

D'où l'on tire la formule suivante :

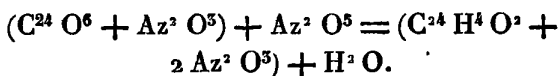
| | | Trouvé. | | |
|-----------------------|---------|----------|--------|--------|
| | | Calculé. | I. | II. |
| C ²⁴ | 917,00 | 59,8 | 58,90 | 59,31 |
| H ⁶ | 37,44 | 2,4 | 2,22 | 2,33 |
| O ⁴ | 400,00 | 26,1 | 27,22 | 26,70 |
| Az ² | 177,00 | 11,7 | 11,66 | 11,66 |
| <hr/> | | | | |
| | 1531,44 | 100,0 | 100,00 | 100,00 |

Cette formule donne pour l'équivalent du chrysène C²⁴ H⁶; elle fait voir que l'acide nitrique, en agissant sur lui, enlève deux atomes d'hydrogène, et les remplace par un équivalent d'oxygène pour former le radical dérivé C²⁴ H⁶ O, que je nomme chrysénase. L'eau formée se dégage, et le reste des élémens de l'acide nitrique se combine avec le nouveau radical pour former un nitrite, comme le fait voir cette équation.



La substance jaune, qui a été dissoute par l'alcool, puis

précipitée par l'eau, est pulvérulente, inodore, insipide, peu soluble dans l'alcool, l'éther et l'acide nitrique; elle fuse sur les charbons, se décompose à l'aide de la chaleur seule, avec un bruissement, comme le composé précédent. C'est donc probablement un nitrite analogue au nitrite de naphthalèse qui prendrait naissance par la réaction de l'acide nitrique sur le nitrite de chrysénase, comme le fait voir l'équation suivante :



Je n'ai fait cette réflexion qu'en rédigeant ce mémoire, de manière que je n'ai pu voir si le nitrite de chrysénase se changerait en cette substance jaune, par l'action prolongée de l'acide nitrique bouillant.

Idrialène.

L'isomérisie du chrysène avec l'idrialène m'a engagé à répéter l'analyse de ce dernier, qui n'a encore été faite qu'une seule fois. Comme je ne possédais que 5 ou 6 grammes de la mine d'Idria, je cherchai un autre moyen que la distillation pour en retirer le carbure, parce que dans cette opération les $\frac{2}{10}$ de l'idrialène se décomposent, et encore celui que l'on obtient ainsi n'est-il pas pur, car il est mêlé de globules microscopiques de mercure, dont on ne peut le séparer que par l'essence de térébenthine.

Je réduisis la mine en poudre très fine, puis je la fis bouillir avec 20 ou 30 fois son poids d'essence de térébenthine bouillante, et je décantai la dissolution sur un filtre. Par le refroidissement, il se déposa de l'idrialène.

Je remis l'essence sur le résidu, je fis bouillir, filtrer, et ainsi de suite, jusqu'à ce que la mine fût épuisée.

L'idrialène ainsi obtenu était légèrement coloré en jaune. J'en fis l'analyse, et j'obtins sur 100 parties

| | |
|----------------|------|
| Carbone..... | 93,6 |
| Hydrogène..... | 5,3 |
| | 98,9 |

Par ce procédé, on peut donc obtenir l'idrialène pur, ou à peu près, car la perte de 1 pour 100 peut fort bien être attribuée à l'analyse. Il serait inutile de le purifier davantage par la sublimation, si on voulait s'en servir pour préparer d'autres corps, parce qu'on en perdrait trop.

Nitrite d'idrialase.

L'action que l'acide nitrique exerce sur le chrysène me fit espérer que, par le même moyen, je pourrais obtenir le poids atomique de l'idrialène. En conséquence, je fis bouillir un peu de ce dernier avec de l'acide nitrique concentré, et j'obtins une poudre rouge, insoluble, semblable au nitrite de chrysénase; je l'ai purifiée de même, en la faisant bouillir avec de l'alcool, dans lequel elle est insoluble. Elle possède exactement les mêmes propriétés, et, sans l'analyse, on pourrait croire que l'on a affaire au même corps.

Comme lui, elle est inodore, insipide, insoluble dans l'eau, l'éther, soluble dans l'acide sulfurique qu'elle colore en rouge acajou; en partie soluble dans la potasse qu'elle colore en brun; fusant sur les charbons, et pro-

duisant une légère explosion, accompagnée de feu, lorsqu'on la chauffe dans un tube fermé; mais la composition, quoique analogue, est différente.

J'ai obtenu sur

0,200 de matière,

I. 0,460 d'acide carboniq. renfermant C.... 0,1272

0,058 d'eau » H.... 0,0064

0,200

II. 0,464 d'acide carboniq. renfermant C... 0,12829

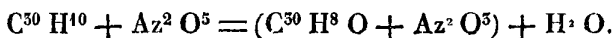
0,054 d'eau » H... 0,00599

0,200 m'ont donné 17^{cc},5 à 0^m,765 et à 12°, ce qui fait 16^{cc},6 à 0^m,760 et à 0° pesant 0,021, ou 10,5 sur cent.

On a donc :

| | | Calculé. | Trouvé. | |
|-----------------------|---------|----------|---------|---------|
| | | | I. | II. |
| C ³⁰ | 1146,30 | 64,50 | 63,60 | 64,145 |
| H ⁸ | 50,00 | 2,82 | 3,20 | 2,995 |
| O ⁴ | 400,00 | 22,70 | 22,70 | 22,360 |
| Az ² | 177,00 | 9,98 | 10,30 | 10,500 |
| 1773,30 | | 100,00 | 100,00 | 100,000 |

Ce qui donne pour le poids atomique de l'idrialène C³⁰ H¹⁰. L'acide nitrique, en agissant sur lui, enlève deux atomes d'hydrogène qui sont remplacés par l'oxygène. Le radical idrialase se combine avec le reste des élémens de l'acide nitrique pour former un nitrite.



L'eau versée dans l'alcool qui a servi à préparer le nitrite d'idrialase, en précipite une poudre jaune qui

fuse également sur les charbons. On peut y appliquer le raisonnement que j'ai fait sur la poudre analogue du chrysène.

Pyrène.

Pour préparer ce corps, on prend l'éther qui a servi à purifier le chrysène, on le mêle avec la matière à demi fluide qui était dans le récipient, et on introduit le tout dans une éprouvette que l'on place dans la glace. Par le repos, il se dépose des lamelles jaunâtres ; on décante le liquide surnageant qui, par une évaporation spontanée, peut encore en donner un peu ; on les jette sur un filtre qu'on laisse égoutter pendant deux ou trois jours ; on étale le filtre sur du papier-joseph, que l'on change tant qu'il s'imbibé d'huile. On soumet ce qui reste dessus à la presse, en serrant peu à peu, car autrement le papier se déchirerait et la matière solide s'échapperait. On distille ensuite celle-ci, en en laissant la dixième partie environ dans la cornue. On traite le produit distillé par un peu d'éther pour enlever l'huile restante, puis on le fait bouillir avec une assez grande quantité d'alcool, pour le dissoudre et le faire cristalliser. Le pyrène ainsi obtenu n'est pas parfaitement pur, il retient des traces de chrysène qui le colorent en jaune pâle et dont il est difficile de le séparer. Cependant, je crois que le pyrène doit être incolore, car en le faisant dissoudre et cristalliser une seconde fois, il devient presque blanc.

Ce corps ressemble beaucoup au paranaphtalène, avec lequel je l'ai d'abord confondu ; mais l'action que l'acide nitrique exerce sur lui le distingue facilement.

Le pyrène séparé d'une dissolution alcoolique, est

en paillettes rhomboïdales microscopiques, et lorsqu'il a été desséché, il ressemble au talc pulvérisé; il est inodore, insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool et l'éther. L'essence de térébenthine rectifiée et bouillante le dissout très bien. A l'aide de la chaleur, l'acide sulfurique le dissout, puis il le noircit; si le pyrène n'est pas pur, il se colore en vert, à cause de la présence du chrysène.

Il entre en fusion entre 170 et 180°, et il *crystallise* par le refroidissement en une masse à cassure lamelleuse. A une température plus élevée, il distille sans altération, et ses vapeurs se condensent en partie sous une forme pulvérulente. Jeté sur un charbon ardent, il répand des fumées inodores.

Ainsi qu'on le voit, ces caractères ressemblent considérablement à ceux du paranaphtalène. Comme il ne me restait pas même un échantillon de ce dernier, je n'ai pu faire d'autres recherches comparatives. Cependant voici quelques différences qui me paraissent suffisantes.

Le pyrène, par la sublimation, donne une poudre légère.

Le paranaphtalène donne des lames contournées sans forme régulière.

Le premier est sans odeur, à la température ordinaire ou en vapeurs. Le second, sent la suie dans les deux cas. Je crois le premier beaucoup plus soluble dans l'essence de térébenthine que le second; cependant c'est un fait à vérifier.

L'analyse fait voir que ces deux corps sont isomères; elle m'a donné sur

| | | |
|-------------------------------------|----------|---------|
| 0,200 de matière, | | |
| 0,674 d'acide carbonique renfermant | C..... | 0,18635 |
| 0,110 d'eau | » H..... | 0,01221 |

Ce qui donne pour cent :

| | | Calculé. | Trouvé. |
|----------------------|--------|----------|---------|
| C ⁵ | 191,05 | 93,88 | 93,175 |
| H ² | 12,48 | 6,12 | 6,105 |
| | <hr/> | | |
| | 203,53 | 100,00 | 99,280 |

Ce corps est donc isomère avec le naphthalène, le parannaphthalène et le métannaphthalène.

Nitrite de pyrénase.

L'acide nitrique, à l'aide de la chaleur, détruit promptement le pyrène; il se forme à la surface de l'acide une matière huileuse épaisse, d'un brun rougeâtre; pour la purifier, on décante l'acide, on la fait bouillir avec de l'eau, puis avec de l'alcool, et on la dessèche.

Elle se présente alors sous la forme d'une masse résineuse très cassante, semblable à la gomme gutte, cependant un peu plus rouge; elle est très fusible, car elle se liquéfie dans l'alcool bouillant.

Comme les composés analogues précédens, elle est insoluble ou presque insoluble dans l'alcool et l'éther; elle fuse un peu sur les charbons, et, chauffée en vase clos, elle se décompose en laissant un volumineux résidu de charbon; si l'on chauffe un peu brusquement, elle se décompose de suite en prenant feu, et en répandant d'épaisses fumées brunes.

L'acide sulfurique la dissout en se colorant en jaune brun.

Soumise à l'analyse, elle m'a donné sur

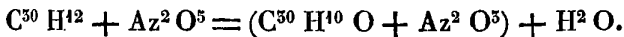
| | |
|--|-------------------|
| 0,200 de matière, | |
| 0,472 d'acide carbonique renfermant C. . . . | 0,1305 |
| 0,066 d'eau | » H. . . . 0,0073 |

0,200 de matière ont donné 15^{cc},5 à 10° et 0^m,762; ce qui fait 14^{cc},72 à 0° et 0^m,760, pesant 0,01864 ou 9,34 pour cent.

Ces nombres conduisent à la formule suivante :

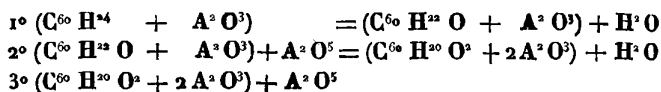
| | | Calculé. | Trouvé. |
|---------------------------|---------|----------|---------|
| C ⁵⁰ | 1146,30 | 64,20 | 65,25 |
| H ¹⁰ | 62,40 | 3,49 | 3,65 |
| O ⁴ | 400,00 | 22,51 | 21,76 |
| Az ² | 177,00 | 9,80 | 9,34 |
| | <hr/> | | |
| | 1785,70 | 100,00 | 100,00 |

L'équivalent du pyrène est donc C⁵⁰ H¹², ou la moitié de celui du naphthalène. Le nitrite de pyrénase se forme comme les précédens nitrites.



Le paranaphthalène, que je nommerai désormais *anthracène* (parce qu'il est impossible de faire dériver des noms du mot paranaphthalène, et parce qu'il n'est pas seul isomère avec le naphthalène), donne avec l'acide nitrique un composé dont la formule est C⁶⁰ H¹⁶ O⁴. Je le nommerai donc anthracénose. En décrivant la préparation de ce dernier, j'ai dit que, lorsqu'on chauffait

trop brusquement la matière brune qui provient de l'action de l'acide nitrique sur l'anthracène, afin de sublimer l'anthracénose, ● y avait une espèce d'explosion accompagnée d'une incandescence. L'anthracénose pur ne produit rien de semblable : chauffé aussi brusquement que possible, il fond et se sublime sans laisser la plus légère trace de charbon. Il faut donc nécessairement qu'il existe un nitrite d'anthracénose ou d'anthracénèse qui, par l'action prolongée de l'acide nitrique, se transforme en anthracénose. Il doit se former :



donne enfin $\text{C}^{60} \text{H}^{16} \text{O}^4$, qui ne retient plus l'acide nitreux. On peut même supposer que le premier terme donne le troisième par l'action prolongée de l'acide nitrique, sans passer par le second.

On voit que, dans la première hypothèse, le bininitrite d'anthracénèse serait isomère avec le nitrite de pyrénase, et on pourrait penser que le pyrène n'est que de l'anthracène; mais la confusion est impossible : j'ai répété quatre fois l'action de l'acide nitrique sur le pyrène, en variant la durée et les proportions; j'ai toujours obtenu, d'abord une résine orangée très fusible, puis, par un excès d'acide, tout s'est dissout; et, en évaporant lentement, il ne s'est jamais séparé de la dissolution aucune matière cristallisée en aiguilles, comme cela a lieu avec l'anthracène. De plus, en chauffant très lentement le résidu de l'évaporation de l'acide nitrique, presque tout se décompose; et dans le sommet du ballon

où l'on fait l'opération, il s'attache contre les parois une matière cristalline qui ne représente pas la centième partie du carbure employé, tandis qu'avec l'antracène, par l'action prolongée de l'acide nitrique, tout se transforme en anthracénose, et on peut sublimer entièrement celui-ci sans le décomposer. De plus, les aiguilles d'antracénose sont longues, droites et perpendiculaires à la surface du ballon, tandis que la quantité infiniment petite de matière cristallisée que l'on obtient par la décomposition du nitrite de pyrénase, est couchée sur les parois du ballon, en formant de petits filamens frisés.

L'action de l'acide nitrique sur les carbures d'hydrogène est donc bien nette, et elle rentre parfaitement dans la théorie que j'ai exposée. On a la série suivante :

| | |
|------------------------------|--------------------------------------|
| Anthracène | $C^{60} H^{24}$ |
| Nitrite d'antracénase . . | $C^{60} H^{22} O + Az^2 O^5$ |
| Anthracénose | $C^{60} H^{16} O^4$ |
| Naphtalène | $C^{40} H^{16}$ |
| Nitrite de naphtalase . . | $C^{40} H^{14} O + Az^2 O^5$ |
| Naphtalase | $C^{40} H^{14} O$ |
| Binitrite de naphtalase . . | $C^{40} H^{12} O^2 + 2 Az^2 O^5$ |
| Acide naphtalosique . . | $\frac{1}{2} (C^{40} H^8 O^4 + O^4)$ |
| Pyrène | $C^{50} H^{12}$ |
| Nitrite de pyrénase | $C^{50} H^{10} O + Az^2 O^5$ |
| Idrialène | $C^{50} H^{10}$ |
| Nitrite d'idrialase | $C^{50} H^8 O + Az^2 O^5$ |
| Chrysène | $C^{24} H^8$ |
| Nitrite de chrysénase . . | $C^{24} H^6 O + Az^2 O^5$ |
| Phène (benzine) | $C^{24} H^{12}$ |
| Nitrite de phénase | $C^{24} H^{10} O + Az^2 O^5$ |

Je sais que ma manière de voir n'est pas admise, et que l'on considère de préférence le nitrite de phénase, par exemple, comme une combinaison d'un corps inconnu $C^{24} H^{10}$ avec l'acide hypoazotique, acide qui ne forme cependant jamais de sel. Remarquons :

Premièrement, que mes formules se rattachent à une théorie générale, et qu'elles en sont une conséquence forcée, tandis que, pour les cas de ce genre, les chimistes font autant de théories particulières qu'ils ont de corps différens.

Deuxièmement. Je ne connais pas un seul exemple d'un hydrogène carboné qui ait perdu de l'hydrogène sans substitution.

Troisièmement. S'il était prouvé d'une manière incontestable que le nitrite de naphtalase a pour formule $C^{40} H^{14} + Az^2 O^4$, tout le monde conviendrait que les nitrites de pyrénase, idrialase, etc., devraient avoir une formule analogue; et réciproquement, si la formule du premier était $C^{40} H^{14} O + Az^2 O^5$, celle des autres nitrites serait analogue.

1° J'ai fait passer un courant de chlore dans le nitrite de naphtalase : quatre atomes d'hydrogène ont été enlevés et remplacés, non par quatre, mais par six atomes de chlore, et j'ai obtenu un nouveau composé que je nomme chloronaphtalise $C^{40} H^{10} Cl^6$; composé que l'on obtient également en faisant passer du chlore sur $C^{40} H^{16}$; je le ferai connaître plus loin. Puisque trois équivalens de chlore sont entrés dans le radical, ils ont donc chassé trois équivalens, dont deux d'hydrogène et un d'oxygène.

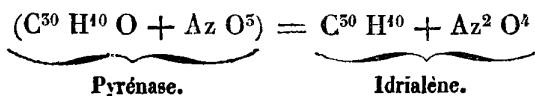
2° J'ai fait passer un courant de chlore dans le binitrite

de naphthalèse $C^{40} H^{12} O^3 + 2 Az^2 O^5$; deux atomes d'hydrogène ont été enlevés et remplacés, non par deux, mais par six de chlore ; il s'est encore formé du chloronaphthalise. Puisque trois équivalens de chlore sont entrés dans le radical, ils en ont chassé trois équivalens, dont un d'hydrogène et deux d'oxigène.

Donc il y avait un atome d'oxigène dans le radical du nitrite de naphtalase, et deux dans celui du binitrite de naphthalèse. Donc enfin il doit en être de même pour les autres nitrites.

Quatrièmement. Je puis présenter deux de ces radicaux neutres ; le naphtalase existe, l'anthracénose existe : qu'on me montre donc $C^{40} H^{14}$, $C^{40} H^{12}$, $C^{60} H^{22}$, etc.

Cinquièmement. Mais, me dira-t-on, on connaît le carbure qui existe dans le nitrite de pyrénase, qui est alors un hypoazotate d'idrialène. Car



Nous verrions alors l'idrialène, corps si facilement décomposé par l'acide nitrique, en combinaison avec l'acide hypoazotique, acide si oxidant ; et de plus, ce prétendu idrialène résisterait alors à l'action d'un excès d'acide nitrique.

Enfin, on m'objectera que l'acide sulfurique réduit évidemment le naphthalène et le phène sans substitution. C'est ce que nous verrons dans un autre mémoire. La seule remarque qui me reste à faire sur ce qui précède, c'est qu'il serait nécessaire de faire agir de nouveau l'acide nitrique sur l'anthracène, afin de voir si on n'obtiendrait

pas le nitrite d'anthracénase ou le binitrite d'anthracénase, et si celui-ci ne posséderait pas les propriétés du nitrite de pyrénase. Ce qui est certain, c'est qu'avec le pyrène je n'ai pu obtenir d'anthracénose, et que je ne me rappelle pas avoir obtenu de résine jaune rougeâtre fusible dans l'alcool avec l'anthracène.

DEUXIÈME PARTIE.

ACTION DE L'ACIDE NITRIQUE SUR L'ACIDE OLÉIQUE.

Acides œnanthique, azoléique, azélaïque, subérique, adipique, pimélique et lipique; subérates d'éthérène et de méthylène.

Les circonstances qui m'ont amené à entreprendre ce travail sont assez singulières, pour qu'il soit à propos que je les expose. C'est à mes yeux une des preuves les plus évidentes que ma théorie n'est pas aussi absurde que l'on a bien voulu le dire.

MM. Pelouze et Liebig venaient de découvrir l'éther œnanthique; M. Ch. Holmes, qui était occupé dans mon laboratoire à faire quelques recherches industrielles, présumant que la fabrication de cet éther pourrait être avantageuse, me proposa aussitôt d'en faire en m'appuyant sur ma théorie, et sans vin, bien entendu.

Je lui présentai le raisonnement suivant : « L'acide œnanthique a pour formule $C^{20} H^{36} O^2$. Comme tous les acides, il doit renfermer de l'oxygène en excès et de l'oxygène dans le radical; et de plus, dans ce der-

« nier , le nombre des atomes du carboné doit être à la
 « somme des atomes de l'hydrogène et de l'oxigène dans
 « un rapport simple : donc sa formule est $C^{28}H^{26}O + O$.
 « Le radical fondamental d'où il dérive est $C^{28}H^{28}$, ou
 « un de ses multiples. Je cherche jusqu'à ce que j'en
 « rencontre un connu , ou du moins dont on connaisse
 « des combinaisons dérivées. J'arrive sur 5 $C^{28}H^{28}$ ou
 « $C^{140}H^{140}$, dont je connais une combinaison dérivée,
 « l'acide oléique , qui a pour formule $C^{140}H^{132}O^4 + O$.
 « Multipliant l'acide œnanthique par 5 pour le comparer
 « à l'acide oléique , on a $C^{140}H^{130}O^8 + O^8$; cette for-
 « mule me fait voir que , si on enlevait par l'oxigène
 « deux atomes d'hydrogène à l'acide oléique en les rem-
 « plaçant par un équivalent d'oxigène , et si de plus on
 « suroxydait le nouveau radical, on obtiendrait un acide
 « qui , à cause du trop grand excès d'oxigène au delà du
 « radical , se diviserait peut-être en 5 pour former de
 « l'acide œnanthique. Maintenant , le moyen le plus
 « simple pour oxider l'acide oléique , c'est de faire réa-
 « gir sur lui l'acide nitrique. Essayez : il y a des proba-
 « bilités pour réussir. »

M. Ch. Holmes se mit aussitôt à l'ouvrage , et , vingt-
 quatre heures après , l'éther œnanthique était fait.

Par l'action de l'acide nitrique , il se forme peut-être
 vingt substances différentes. La difficulté était d'isoler
 l'acide œnanthique , qui lui-même est rapidement dé-
 truit par l'acide nitrique. Je fis digérer à une douce cha-
 leur pendant deux ou trois heures 200 ou 300 grammes
 d'acide oléique, retiré sans purification de l'huile d'olive,
 avec un poids égal environ d'acide nitrique ordinaire.
 Présument que l'acide œnanthique pourrait s'éthérifier

directement par l'alcool et l'acide sulfurique, et croyant, d'un autre côté, que les acides oléique et margarique ne pourraient former des éthers dans cette circonstance, je fis bouillir l'huile altérée par l'acide nitrique avec la moitié de son poids d'acide sulfurique et deux fois son poids d'alcool; je lavai le résultat de cette opération d'abord avec de l'eau, puis avec de la potasse faible pour dissoudre les acides oléique et margarique; mais je fus fort étonné de voir que le tout s'était éthérifié. Je n'avais pas encore fait les éthers oléique, élaïdique, etc., que j'ai publiés dans un mémoire précédent, et c'est cette circonstance qui m'a engagé à faire ceux-ci. Le mélange sentait l'éther œnanthique. Je le mêlai alors avec de l'alcool, et je le fis bouillir; l'éther œnanthique, plus volatil que les autres, fut entraîné en partie par les vapeurs alcooliques dans le récipient, puis précipité par l'eau. J'en retirai ainsi environ 1 gramme. Les éthers qui étaient restés dans la cornue sentaient encore l'éther œnanthique. Je me proposais de répéter plusieurs fois cette opération en variant les doses d'acide nitrique, son degré de concentration, la durée de l'opération, la température, etc.; mais les différens produits que j'obtins au milieu de ces recherches détournèrent mon attention de ce sujet, sur lequel je me proposais de revenir.

Lorsqu'on fait bouillir l'acide nitrique avec l'acide oléique, il arrive quelquefois que l'action est très tumultueuse; l'acide oléique devient jaune, épais, résinoïde, et se boursouffle considérablement; ce qu'il faut éviter. D'autres fois, au contraire, l'acide reste très fluide; le boursoufflement est très considérable seulement dans les premiers momens, puis il s'affaisse peu à peu, malgré

qu'on entretienne le mélange en ébullition. Alors, au bout de six, douze ou vingt-quatre heures, toute l'huile se solidifie par le refroidissement en une masse cristalline remplie de belles écailles. En purifiant celles-ci par des cristallisations réitérées dans l'alcool, on obtient de l'acide élaïdique.

Acide subérique.

M. Chevreul a indiqué que lorsque l'on faisait bouillir deux grammes d'acide oléique, ou stéarique, ou margarique, avec cent fois leur poids d'acide nitrique concentré, jusqu'à ce que tout le corps gras disparaisse, on obtenait par l'évaporation de la dissolution un mélange d'un acide huileux insoluble, avec un autre acide solide, soluble dans vingt fois son poids d'eau. M. Chevreul a donné les principales propriétés de cet acide, mais il ne l'a pas analysé. En répétant la même opération, mais en prenant 200 ou 300 grammes d'acide oléique et seulement six à sept fois son poids d'acide nitrique que j'ajoutai peu à peu, et en arrêtant l'opération lorsque les trois-quarts de l'huile eurent disparu, j'obtins par l'évaporation de la dissolution nitrique une matière blanche solide qui renfermait six ou sept acides différens, lesquels ont beaucoup d'analogie entre eux. Celui qui s'y trouve en plus grande abondance est l'acide subérique. Je vais d'abord décrire sa préparation.

L'acide subérique étant altéré par une longue ébullition avec l'acide nitrique, je versai celui-ci à six ou sept reprises différentes sur l'acide oléique; à chaque addition, je faisais bouillir le mélange pendant douze heu-

res en cohobant de temps en temps ; puis j'enlevais la dissolution, que je remplaçais par une nouvelle quantité d'acide concentré ; je faisais bouillir, et ainsi de suite. Ayant réuni toutes les dissolutions nitriques, je les fis évaporer aux trois-quarts, et je les laissai refroidir. Au bout de douze heures, le tout fut presque entièrement solidifié ; je le versai dans un grand verre à pied, et à l'aide d'une grande pipette dont le bec touchait le fond du verre, j'enlevai la dissolution. Je mis sur le résidu, à plusieurs reprises, de l'eau froide que j'enlevai par le même moyen. Je parlerai des eaux-mères acides plus loin. L'acide blanc obtenu ainsi n'est pas de l'acide subérique pur ; il renferme encore une huile particulière soluble dans l'acide nitrique, et un autre acide, soluble dans l'eau, que je nomme *azélaïque*. Pour séparer la première, on dissout l'acide subérique dans dix à vingt fois son poids d'eau chaude ; l'huile se trouve disséminée en petits globules dans toute la dissolution ; on place le vase qui la renferme dans un endroit tranquille, où sa température puisse se maintenir long temps à 50° ou 60°. Les globules d'huile se réunissent peu à peu, et se précipitent presque en totalité au fond du vase ; le reste vient former une couche à la surface. On enlève alors l'huile qui est au fond à l'aide d'une pipette, puis on laisse refroidir la dissolution. L'acide subérique cristallise, et l'huile qui est restée à la surface, et qui retient de cet acide, se solidifie à son tour ; on l'enlève avec une carte. On filtre l'acide subérique, on le lave et on le fait sécher, soit à l'air, soit en l'évaporant dans une capsule. Pour le séparer de l'acide azélaïque, on le pulvérise, on l'introduit dans un flacon, et l'on y verse deux ou trois

fois son volume d'éther , qui dissout tout l'acide azélaïque et une assez grande quantité d'acide subérique.

Ce dernier, ainsi préparé , n'est peut-être pas parfaitement pur ; mais , en le faisant bouillir pendant deux ou trois heures avec deux fois son poids d'acide nitrique pur , laissant cristalliser pendant vingt-quatre heures , lavant , rejetant les eaux-mères , et faisant cristalliser une seconde fois dans l'eau , on finit par l'obtenir tout-à-fait pur.

Il faut alors que , lorsqu'on en fond 1 décigramme ou 2 sur une feuille de verre , il puisse cristalliser par le refroidissement en une masse formée de belles et longues aiguilles brillantes et transparentes. Avant de l'avoir ainsi purifié , j'en ai peut-être fait vingt analyses différentes , sans pouvoir les faire accorder , surtout avec la capacité de saturation qui était très variable.

Et même après l'avoir obtenu pur , je le regardai longtemps comme un acide nouveau , isomère avec l'acide subérique , parce que dans les traités de chimie , on indique que cet acide peut se sublimer en longues aiguilles ; et avec le mien je ne pouvais en faire autant. Cela tient à ce que réellement l'acide subérique ne se sublime pas comme l'acide benzoïque ; mais il se condense sur la voûte de la cornue en formant une couche de liquide qui se solidifie en longues aiguilles par le refroidissement.

Au reste , voici les dernières analyses que j'en ai faites , et qui ne peuvent point laisser de doutes sur sa nature.

0^{gr},400 d'acide subérique sec ont donné :

| | | | |
|----|--------------------------|--------|---------|
| I. | 0,811 d'acide carbonique | C..... | 0,22415 |
| | 0,299 d'eau | H.... | 0,03319 |

0,400

| | | | |
|-----|--------------------------|--------|---------|
| II. | 0,805 d'acide carbonique | C..... | 0,22258 |
| | 0,292 d'eau | H.... | 0,03241 |

0,400

| | | | |
|------|--------------------------|-------|---------|
| III. | 0,806 d'acide carbonique | C.... | 0,22286 |
| | 0,295 d'eau | H.... | 0,03274 |

Ce qui fait pour cent :

| | | Trouvé. | | | |
|---------------------------|--------|----------|--------|--------|--------|
| | | Calculé. | I. | II. | III. |
| C ¹⁶ | 611,41 | 55,64 | 56,04 | 55,55 | 55,71 |
| H ¹⁴ | 87,36 | 8,03 | 8,30 | 8,10 | 8,19 |
| O ⁴ | 400,00 | 36,33 | 35,66 | 36,35 | 36,10 |
| | | 1098,70 | 100,00 | 100,00 | 100,00 |

Subérate d'éthérée.

J'ai préparé cet éther en faisant bouillir 2 parties d'acide subérique avec 1 partie d'acide sulfurique et 4 parties d'alcool. L'éther reste dans la cornue. Pour le purifier on le lave d'abord avec de l'eau, puis avec une dissolution faible de potasse caustique; on le met ensuite avec du chlorure de calcium pour le dessécher, puis on le distille.

Ainsi préparé, cet éther est très fluide, incolore; il possède une odeur très faible, et une saveur qui rappelle celle de la noisette rance. Il est soluble en toutes pro-

portions dans l'alcool et l'éther. Sa densité est de 1,003 à 18°; il entre en ébullition à 260° environ et distille sans altération. L'acide nitrique à froid ne paraît pas l'attaquer; mais, à l'aide de la chaleur, il le décompose facilement, et par le refroidissement on obtient de l'acide subérique. L'acide sulfurique concentré le dissout à froid. A l'aide d'une douce chaleur, il le décompose, car si on étend un peu d'eau, l'éther ne se sépare pas, et par le refroidissement, il se précipite de l'acide subérique.

La potasse caustique en dissolution dans l'eau ne lui fait presque pas subir d'altération. Mais si la potasse est en dissolution dans l'alcool, l'éther se décompose rapidement, et en neutralisant l'alcali par un acide, il se précipite de l'acide subérique.

0,357 d'éther brûlé par l'oxide de cuivre ont donné :

0,814 d'acide carbonique C..... 0,2251

0,315 d'eau H..... 0,0349

Ce qui donne pour cent :

| | | Calculé. | Trouvé. |
|-----------------------|--------|----------|---------|
| C ²⁴ | 916,8 | 63,05 | 63,05 |
| H ²² | 137,2 | 9,43 | 9,77 |
| O ⁴ | 400,0 | 27,52 | 27,18 |
| | <hr/> | | |
| | 1454,0 | 100,00 | 100,00 |

Ou bien :



Ether chlorosubérique.

En faisant passer du chlore à froid dans l'éther subérique, l'action est très lente. Au bout de 12 heures, en agissant sur 4 ou 5 grammes, j'ai obtenu un liquide

dans lequel il y avait tout au plus un demi-atome d'hydrogène, substitué par du chlore. Attaqué une seconde fois, mais à l'aide de la chaleur, il m'a donné :

| | |
|----------------|--------|
| Carbone..... | 49,30 |
| Hydrogène..... | 6,96 |
| Chlore } | 43,74 |
| Oxigène } | |
| | 100,00 |

On peut en tirer la formule suivante :



qui donne sur cent :

| | |
|-----------------|-------|
| Carbone..... | 48,30 |
| Hydrogène..... | 7,20 |
| Oxigène } | 44,50 |
| Chlore } | |

Probablement l'action du chlore n'était pas épuisée. Je me proposais de la continuer ; mais le temps m'a manqué.

En tous cas cette analyse prouve que l'hydrogène enlevé a été substitué.

Subérate de méthylène.

Cet éther se prépare avec 2 parties d'acide subérique, 1 d'acide sulfurique et 4 d'esprit de bois. On le purifie comme l'éther subérique dont il possède les mêmes propriétés. Sa densité est de 1,014 à 18°.

L'éther qui avait été fait avec l'acide subérique non purifié par l'acide nitrique, m'a donné sur

| | | | |
|----|---------------------------|-------|---------|
| | 0,3715 | | |
| I. | 0,8070 d'acide carbonique | C.... | 0,22314 |
| | 0,3130 d'eau | H.... | 0,03474 |

et l'éther préparé par l'acide subérique purifié :

| | | | |
|-----|--------------------------|--------|---------|
| | 0,37 | | |
| II. | 0,815 d'acide carbonique | C..... | 0,22260 |
| | 0,305 d'eau | H..... | 0,03385 |

Ce qui donne pour cent :

| | | Trouvé. | |
|----------------------|---------|----------|---------------|
| | | Calculé. | |
| | | | I. II. |
| C ²⁰ | 764,10 | 59,86 | 60,06 59,25 |
| H ¹⁸ | 112,50 | 8,82 | 9,35 9,05 |
| O ⁴ | 400,00 | 31,32 | 30,59 31,70 |
| <hr/> | | | |
| | 1276,60 | 100,00 | 100,00 100,00 |

Ou $C^{16} H^{12} O^5 + C^4 H^4 + H^2 O.$

Acide pimélique.

Pour préparer cet acide, on réunit les eaux-mères acides d'où l'acide subérique s'est déposé, on les concentre peu à peu en les laissant refroidir de temps en temps pour les faire cristalliser. Il se dépose encore de l'acide subérique ; on le sépare, on concentre de nouveau, etc., jusqu'à ce qu'il dépose une matière cristalline blanche semblable au premier coup d'œil à l'acide subérique. Cette matière blanche qui constitue l'acide pimélique, se reconnaît à ce qu'elle est rude au toucher, formée de grains cristallins groupés. Il suffit de plonger une baguette de verre dans la dissolution où ils sont déposés

pour les distinguer, à la résistance qu'ils offrent, de l'acide subérique, qui est formé de paillettes microscopiques, presque grasses au toucher. Il faut attendre deux ou trois jours pour que la cristallisation de l'acide pimélique s'achève; si on voulait évaporer la liqueur pour en obtenir davantage, on risquerait de le mêler avec un autre acide, que je nomme adipique, et qui lui ressemble beaucoup.

Pour purifier l'acide pimélique, on décante l'eau-mère acide; on le lave d'abord avec un peu d'eau froide, puis rapidement avec un peu d'alcool froid, qui dissout les paillettes infiniment petites d'acide subérique, plus vite que les grains d'acide pimélique.

On dissout ce dernier dans l'eau bouillante pour le faire cristalliser une seconde fois.

Cet acide ainsi préparé est blanc, formé de grains de la grosseur d'une tête d'épingle, et qui, vus à la loupe, se présentent comme un agglomérat de plusieurs cristaux, dont il est impossible de reconnaître la forme. Il est inodore, il possède une saveur acide qui se manifeste bien plus vite et bien plus fortement que celle de l'acide subérique. Il est inaltérable à l'air; il fond vers 114°. Par le refroidissement il se solidifie en une masse opaque, formée de groupes rayonnés, tandis que l'acide subérique donne de grandes aiguilles dirigées dans tous les sens et très brillantes; à une température plus élevée, il distille sans altération. Il est très soluble dans l'eau bouillante; à 18°, une partie d'acide se dissout dans 35 d'eau. Une partie d'acide subérique en exige 38 à 60°. L'alcool, l'éther et l'acide sulfurique le dissolvent facilement à l'aide de la chaleur. Le pimélate d'ammoniaque

neutre, versé dans les dissolutions salines suivantes, ne donne pas de précipité : chlorures de barium, de strontium, de manganèse et de zinc. On obtient des précipités avec les sels suivans :

| | |
|-----------------------------|------------------------|
| Perchlorure de fer | précipité rouge-clair, |
| Sulfate de cuivre | » vert, |
| Nitrate de plomb | } » blanc. |
| Nitrate d'argent | |
| Bichlorure de mercure) | |

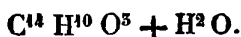
0,3485 d'acide fondu ont donné :

| | | |
|------------------------------|-------------|---------|
| I. 0,6620 d'acide carbonique | C. | 0,18305 |
| 0,2365 d'eau | H. | 0,02625 |
| 0,300 | | |
| II. 0,569 d'acide carbonique | C. | 0,1573 |
| 0,205 d'eau | H | 0,0228 |

D'où l'on déduit pour cent :

| | | Trouvé. | |
|---------------------------|----------|---------|--------|
| | | I. | II. |
| | Calculé. | | |
| C ¹⁴ | 534,9 | 52,52 | 52,44 |
| H ¹² | 75,0 | 7,50 | 7,60 |
| O ⁴ | 400,0 | 39,98 | 39,96 |
| | 1009,9 | 100,00 | 100,00 |

0,357 de pimélate de baryte préparé en faisant bouillir l'acide avec du carbonate, ont donné par la calcination un résidu de 0,235 de carbonate de baryte, renfermant 0,1823 de base. Ce qui donne, pour le poids atomique de l'acide pimélique anhydre, 916,00, et pour formule de l'acide hydraté :



La composition de l'acide anhydre est donc :

| | | |
|-----------------------|-------|--------|
| C ¹⁴ | 535,0 | 59,62 |
| H ¹⁰ | 62,5 | 6,96 |
| O ⁵ | 300,0 | 33,42 |
| | <hr/> | |
| | 897,5 | 100,00 |

Acide adipique.

Les eaux-mères acides, d'où les composés précédens ont été retirés, renferment encore d'autres acides solides et solubles dans l'eau. Pour les obtenir, il faut d'abord chasser le reste de l'acide nitrique autant que possible à l'aide de l'évaporation ; ce qui est assez difficile, car si on veut aller un peu trop loin, toute la masse se décompose violemment en devenant noire. Il faut donc, à chaque évaporation ménagée, laisser cristalliser pendant deux ou trois jours, séparer à l'aide d'une pipette l'eau-mère, laver un peu les cristaux avec de l'eau froide, évaporer de nouveau les eaux-mères, jusqu'à ce qu'elles refusent de cristalliser.

On réunit tous les produits des cristallisations, on les fait dissoudre dans l'eau pure, qui en sépare toujours un peu de cette huile qui est soluble dans l'acide nitrique ; puis on fait cristalliser de nouveau à plusieurs reprises. On met à part les eaux-mères qui renferment un acide solide très soluble dans l'eau, mais que je n'ai pas eu le temps d'examiner.

Les cristaux qui se sont déposés de la dissolution

aqueuse sont un peu colorés en brun ; ils renferment les acides adipique et lipique, et probablement aussi un peu de l'acide très soluble dont je viens de parler. Pour les séparer, on les sèche ; puis on les dissout à chaud dans l'éther qui laisse insoluble quelques matières étrangères brunes. On laisse la dissolution s'évaporer à moitié spontanément. On décante le liquide qui surnage les cristaux, et on le fait évaporer. On reprend séparément les deux produits de l'évaporation de l'éther, par l'alcool bouillant qu'on laisse à son tour évaporer à l'air : on répète deux ou trois fois ces dissolutions et cristallisations, et on obtient, d'un côté, un acide cristallisé en grains arrondis, tuberculeux et groupés : c'est l'acide adipique ; et d'autre part, un acide très bien cristallisé en lamelles un peu alongées : c'est l'acide lipique. Les eaux-mères, aqueuses, alcooliques ou éthérées retiennent un peu de l'acide très soluble dans l'eau.

On répète encore les cristallisations des acides adipique et lipique pour les obtenir purs.

L'acide adipique ainsi préparé, est cristallisé en tubercules rayonnés, agglomérés, et souvent hémisphériques, parce que la plupart du temps, cristallisant à la surface de la liqueur, la partie supérieure de chaque tubercule reste aplatie, tandis que l'inférieure s'arrondit.

Un caractère qui n'a peut-être pas grande valeur, mais qui cependant m'a toujours servi pour le distinguer au premier coup d'œil de l'acide pimélique, avec lequel on peut le confondre ; c'est qu'il est presque toujours légèrement coloré en brun, tandis que l'acide pimélique s'obtient blanc du premier coup.

L'acide adipique est très soluble dans l'eau bouil-

lante, et probablement plus soluble dans l'eau froide que l'acide pimélique; sa saveur est cependant bien moins forte que celle de ce dernier : l'alcool et l'éther le dissolvent bien à chaud.

Il fond à 130°; lorsqu'on le distille, il ne se décompose pas, et cristallise par le refroidissement en une masse formée d'aiguilles aplaties et assez grandes.

L'adipate d'ammoniaque cristallise en aiguilles; lorsqu'il est neutre, il ne donne pas de précipité dans les sels suivans :

Chlorures de barium, de strontium et de calcium; sulfates de magnésie, de manganèse, de nickel et de cadmium; nitrates de cuivre et de plomb.

Il précipite le perchlorure de fer en rouge briqueté pâle.

Le nitrate d'argent versé peu à peu dans l'adipate d'ammoniaque, ne donne d'abord pas de précipité, mais une quantité suffisante de nitrate d'argent forme un précipité blanc.

Les sels de cuivre et de plomb peuvent donc distinguer l'acide adipique de l'acide pimélique, puisqu'ils sont précipités par celui-ci, et non par le premier.

0,250 d'acide adipique brûlé par l'oxide de cuivre ont donné :

| | |
|-----------------------------|--------------------|
| I. 0,453 d'acide carbonique | C. 0,12526 |
| 0,157 d'eau | H. 0,01743 |

| | |
|------------------------------|--------------------|
| 0,200 | |
| II. 0,360 d'acide carbonique | C. 0,09954 |
| 0,124 d'eau | H. 0,01376 |

0,500 d'adipate de baryte sec ont donné par la calcination 0,350 de carbonate de baryte, renfermant 0,2715 de baryte; ce qui fait pour le poids atomique de l'acide adipique anhydre, 806.

Et ce qui donne pour l'acide hydraté :

| | | Trouvé. | | |
|-----------------------|--------|----------|--------|--------|
| | | Calculé. | I. | II. |
| C ¹² | 458,52 | 49,78 | 50,10 | 49,77 |
| H ¹⁰ | 62,40 | 6,77 | 6,97 | 6,88 |
| O ⁴ | 400,00 | 43,45 | 42,93 | 43,35 |
| <hr/> | | | | |
| | 920,92 | 100,00 | 100,00 | 100,00 |

La formule est C¹² H⁸ O³ + H² O. Il est isomère avec l'éther oxalique.

La composition de l'acide anhydre est :

| | Calculé. | Trouvé. |
|-----------------------|----------|---------|
| C ¹² | 458,52 | 56,71 |
| H ⁸ | 50,00 | 6,18 |
| O ³ | 300,00 | 37,11 |
| <hr/> | | |
| | 808,52 | 100,00 |

Acide lipique.

Cet acide se distingue de tous les précédens par sa cristallisation qui est bien distincte ; il forme des lamelles un peu allongées, terminées par deux lignes qui se coupent sous un angle obtus; elles sont ordinairement réunies en groupes au milieu desquels on rencontre quelques cristaux beaucoup plus épais, irréguliers, ar-

rondis, unguiformes. Quoiqu'ils m'aient paru avoir toutes les propriétés des cristaux lamelleux, cependant je les ai triés et mis à part.

L'acide lipique est plus soluble dans l'eau froide que tous les précédens. L'alcool et l'éther le dissolvent bien. C'est la dissolution alcoolique qui donne les plus beaux cristaux.

Lorsqu'on en chauffe quelques décigrammes sur une feuille de verre, mais de manière à ne pas fondre le tout, l'acide en se refroidissant, cristallise en masse fibreuse, pendant qu'une partie se volatilise et se condense sur la partie non fondue, sous la forme de belles aiguilles qui sont des prismes à bases rectangulaires.

Chauffé dans une cornue, il distille sans altération, et se sublime en longues aiguilles; si on chauffe lentement dans cette opération, il perd de l'eau, et donne un acide anhydre, qui fond vers 140 à 145°. Sa vapeur répandue dans l'air est très suffocante; elle excite fortement la toux comme presque tous les acides précédens.

Le lipate d'ammoniaque cristallise en longs prismes; versé dans une dissolution de chlorure de barium, il n'y fait rien d'abord; mais, au bout de quelques minutes il donne des cristaux de lipate de baryte, dont la forme paraît être un prisme à bases carrées, qui passe à l'octaèdre; 24 heures après, il ne reste presque plus de lipate de baryte dans la dissolution.

Le chlorure de calcium se comporte comme celui de barium, il donne peu à peu de petits prismes quadrangulaires.

Le chlorure de strontium donne des espèces de couronnes.

Les lipates secs chauffés avec de l'acide sulfurique laissent dégager l'acide lipique en aiguilles.

Le lipate neutre d'ammoniaque ne donne pas de précipité dans les sels de manganèse et de magnésie. Il précipite les sels de fer, de cuivre et d'argent.

| | |
|---------------------------|-------------------|
| 0,260 d'acide lipique sec | ont donné : |
| 0,387 d'acide carbonique | C. 0,1070 |
| 0,129 d'eau | H. 0,0143 |

Ce qui fait pour cent :

| | | Calculé. | Trouvé. |
|---------------------------|--------|----------|---------|
| C ¹⁰ | 382,10 | 41,00 | 41,15 |
| H ⁸ | 50,00 | 5,36 | 5,50 |
| O ⁵ | 500,00 | 53,64 | 53,35 |
| | <hr/> | | |
| | 932,10 | 100,00 | 100,00 |

| | |
|--------------------------|--------------------|
| 0,200 d'acide anhydre | ont donné : |
| 0,337 d'acide carbonique | C. 0,09318 |
| 0,079 d'eau | H. 0,00877 |

Ce qui fait pour cent :

| | | Calculé. | Trouvé. |
|---------------------------|--------|----------|---------|
| C ¹⁰ | 382,10 | 46,64 | 46,59 |
| H ⁶ | 37,40 | 4,56 | 4,39 |
| O ⁴ | 400,00 | 48,80 | 49,12 |
| | <hr/> | | |
| | 819,50 | 100,00 | 100,00 |

Le poids atomique a été déterminé, comme on le voit, dans la supposition que l'acide sublimé était anhydre : supposition appuyée en partie sur ce que tous les acides gras, et ceux qui proviennent de l'action de l'acide nitrique sur eux, ne renferment qu'un équivalent d'eau.

Acide azélaïque.

Je n'ai aucune certitude d'avoir obtenu cet acide pur ; cependant, par des raisons que j'indiquerai plus loin, sa composition est intéressante.

J'ai dit que, pour purifier l'acide subérique, on l'agitait avec de l'éther, qui dissout l'acide azélaïque ; j'ai fait évaporer cette dissolution qui pouvait renfermer une dizaine de grammes ; j'ai remis le résidu en contact avec l'éther à froid, de manière à en dissoudre environ 5 grammes. J'ai laissé évaporer la dissolution, et je l'ai décantée lorsqu'elle ne renfermait plus environ que 2 grammes à 2 grammes et demi ; j'ai achevé l'évaporation et je n'ai recueilli que l'acide azélaïque donné par cette dernière. Ainsi préparé, ce corps est plus fusible que l'acide subérique ; par le refroidissement, il cristallise en une masse opaque qui présente une cassure mate dans laquelle on distingue difficilement de petites sphères rayonnées. Il distille sans altération.

L'azélaïate d'ammoniaque ne donne pas de précipité dans les chlorures de barium, de strontium et de magnésie ; et si ensuite on y verse de l'alcool, il ne se forme pas de précipité non plus ; tandis que si on mêle de l'alcool dans une dissolution de subérate de ces bases, il se forme de suite un précipité qui paraît presque transparent dans le commencement. Le chlorure de calcium très concentré donne un précipité ; étendu, il ne se fait rien.

Les sels de plomb, d'argent et de mercure donnent des précipités blancs.

0,300 de cet acide sec et fondu m'ont donné :
 0,604 d'acide carbonique C..... 0,167
 0,219 d'eau H..... 0,243

Ce qui fait pour cent :

| | | Calculé. | Trouvé. |
|-----------------------|--------|----------|---------|
| C ²⁰ | 764,0 | 55,5 | 55,7 |
| H ¹⁸ | 112,0 | 8,1 | 8,1 |
| O ⁵ | 500,0 | 36,4 | 36,2 |
| | <hr/> | | |
| | 1376,0 | 100,0 | 100,0 |

Si de la formule on retranche un équivalent d'eau, on aura pour le poids de l'atome de l'acide anhydre 1264. L'azélaïate d'argent m'a donné 1202.

Malgré l'accord en centièmes qui existe entre le calcul et l'expérience, rien, je le répète, ne m'assure que j'aie opéré sur un acide exempt d'acide subérique.

Acide azoléique.

Je dirai sur la pureté de cet acide ce que j'ai dit du précédent : pour le préparer, j'ai pris l'huile qui restait à la surface de l'acide nitrique ; elle pouvait former le cinquième de l'huile d'olive employée.

Ayant essayé d'en distiller une partie, les premières portions ont passé sans accident ; mais, vers le tiers de l'opération, la masse a noirci subitement, s'est boursoufflée et a passé dans le récipient. Vers la fin, il s'est sublimé dans l'alonge une matière pulvérulente blanche peu fusible.

J'ai alors éthérifié le reste de l'huile par l'alcool et l'acide sulfurique ; j'ai distillé l'éther et je n'ai recueilli

à part que le premier cinquième. En poussant la distillation plus loin, l'éther s'est décomposé comme l'acide.

J'ai décomposé l'éther huileux par une dissolution de potasse dans l'alcool ; j'ai neutralisé l'alcali par l'acide hydrochlorique, qui en a séparé l'acide azoté liquide et insoluble dans l'eau. J'ai desséché celui-ci après l'avoir lavé, puis je l'ai analysé.

Il m'a donné sur

| | | |
|--------------------------|------------|--------|
| 0,310 | | |
| 0,714 d'acide carbonique | C. | 0,1974 |
| 0,298 d'eau | H. | 0,0330 |

Ce qui donne pour cent :

| | | Calculé. | Trouvé. |
|---------------------------|---------|----------|---------|
| C ²⁶ | 993,46 | 63,86 | 63,68 |
| H ²⁶ | 162,00 | 10,30 | 10,71 |
| O ⁴ | 400,00 | 25,84 | 25,61 |
| | <hr/> | | |
| | 1555,46 | 100,00 | 100,00 |

Le poids atomique n'a été déterminé que par probabilité, et en considérant que presque tous les acides gras hydratés renferment 4 atomes d'oxygène.

Cet acide huileux, bouilli avec l'acide nitrique, finit par disparaître ; mais si on verse de l'eau dans l'acide nitrique, l'huile se sépare et se redissout de nouveau dans l'acide nitrique concentré. Par une très longue ébullition dans cet acide, l'huile s'altère en partie et donne un acide solide soluble dans l'eau.

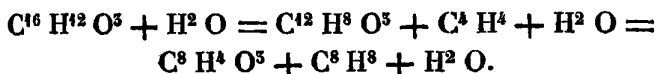
En terminant, je ferai observer qu'il m'est arrivé plusieurs fois, en essayant de séparer divers mélanges des acides précédens, à l'aide de l'alcool, d'obtenir des éthers.

Sans en être parfaitement sûr, je présume que l'acide subérique peut, dans certaines circonstances, s'éthérifier par une simple dissolution dans l'alcool, et un contact prolongé pendant deux ou trois jours.

On peut remarquer que l'acide adipique est isomère avec l'éther oxalique :



L'acide subérique avec l'adipate de méthylène, ou l'éther succinique :



L'acide pimélique avec le pyrotartrate de méthylène :



Théorie des acides gras.

En rangeant dans une même série tous les acides gras, ainsi que ceux qui proviennent de l'action de l'acide nitrique sur eux, j'ai vu que tous ces corps rentreraient dans la théorie générale que j'ai exposée sur les combinaisons organiques. Chacun d'eux pris isolément ne serait pas une grande preuve en faveur de la justesse de ma théorie, mais leur ensemble lui fournit un appui qui n'est pas sans valeur.

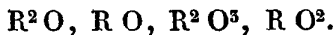
Voici cette théorie :

1° Dans tous les acides gras, si on compare la somme des équivalens du carbone à celle des équivalens de l'hydrogène, on trouve qu'elle est comme un est à un,

moins quelques fractions. Le nombre des atomes de l'hydrogène approche considérablement du nombre des atomes du carbone, mais il ne le touche et ne le dépasse jamais.

2° Si on compare la somme des équivalens du carbone à la somme des équivalens de l'hydrogène et de l'oxygène, on trouve qu'elle est comme un est à un, plus quelques fractions.

3° Si on ajoute à l'hydrogène ce qu'il faut d'oxygène pour former une somme d'équivalens égale à celle des équivalens du carbone, on trouve toujours $\frac{1}{2}$, 1, $\frac{2}{3}$ et 2 équivalens d'oxygène en excès. De sorte que si on appelle R le radical dans lequel le nombre des atomes du carbone est à celui de l'hydrogène et de l'oxygène comme un est à un, tous les acides gras peuvent se représenter par les formules suivantes :



4° Lorsque, parmi les corps neutres qui dépendent des corps gras proprement dits (je ne parle pas des éthers ni des sels), on compare le nombre des atomes du carbone à celui des atomes de l'hydrogène, s'il n'y a pas d'oxygène, ou à la somme des atomes de l'hydrogène et de l'oxygène, s'il y en a; on trouve que ces nombres sont entre eux comme un est à un, sans oxygène en excès.

Le tableau suivant rendra ces propositions évidentes; il comprend tous les corps gras qui ont été découverts par M. Chevreul; j'ai adopté toutes les analyses de cet habile chimiste, sauf celle de l'acide oléique, auquel j'ai trouvé une autre composition.

Série C^r H^a.

| | | |
|--------------------------------|--|---------------------------------|
| Cétène | C ⁶⁴ H ⁶⁴ | |
| Hydrate | C ⁶⁴ H ⁶⁴ | + H ² O |
| Bihydrate | C ⁶⁴ H ⁶⁴ | + ₂ H ² O |
| Acide margarique | C ⁷⁰ H ⁶⁷ O ^{5/2} | + O ^{5/2} |
| » stéarique | C ⁷⁰ H ⁶⁷ O ^{5/2} | + O |
| » oléique | C ⁷⁰ H ⁶⁶ O ² | + O ^{1/2} |
| » élaïdique | C ⁷⁰ H ⁶⁶ O ² | + O |
| » ricinique | C ⁷⁰ H ⁶² O ⁴ | + O |
| » margaritique | C ⁷⁰ H ⁶² O ⁴ | + O ² |
| » caprique | C ⁵⁶ H ⁵⁴ O ^{5/2} | + O ^{1/2} |
| » rocellique | C ⁵⁴ H ⁵⁰ O ² | + O |
| » œnanthique | C ²⁸ H ²⁶ O | + O |
| » azoléique | C ²⁶ H ²⁴ O | + O ² |
| » caproïque | C ²⁴ H ¹⁹ O ^{5/2} | + O ^{1/2} |
| » valérique | { C ²⁰ H ¹⁸ O | + O ² |
| Essence de valériane | { C ²⁰ H ¹⁸ O | + H ² O |
| Acide sébique | C ²⁰ H ¹⁶ O ² | + O |
| » azélaïque | C ²⁰ H ¹⁶ O ² | + O ² |
| » phocénique | C ²⁰ H ¹⁵ O ^{5/2} | + O ^{1/2} |
| » subérique | C ¹⁶ H ¹² O ² | + O |
| » butyrique | C ¹⁶ H ¹¹ O ^{5/2} | + O ^{1/2} |
| » chlorœnanthique | C ¹⁴ H ¹¹ Cl ² O ^{1/2} | + O ^{1/2} |
| » pimélique | C ¹⁴ H ¹⁰ O | + O |
| » adipique | C ¹² H ⁸ O | + O |
| » lipique | C ¹⁰ H ⁶ O | + O ² |

Remarques diverses sur le tableau précédent.

L'acide chlorœnanthique est un nouveau corps découvert par M. Malaguti.

L'essence de valériane, qui ne renferme pas d'oxygène en excès, est neutre. En comparant sa formule à celle de l'acide valérique, on voit que l'essence n'a besoin que d'absorber deux atomes d'oxygène pour former l'acide valérique hydraté.

Les acides azoléique et azélaïque ne sont peut-être pas bien à leur place, puisque le poids atomique du premier n'a pas été déterminé, et que je n'ai pas la certitude d'avoir obtenu le second pur. Quoiqu'il en soit, cela ne fait rien à la théorie que je viens d'exposer, car quels que soient leurs poids atomiques, il est certain que le nombre des atomes de l'hydrogène est inférieur à celui des atomes du carbone, et que la somme des atomes de l'hydrogène et de l'oxygène est supérieure à celle du carbone. Voilà pourquoi j'ai fait l'analyse de ces corps, et sans cela je n'en aurais pas parlé.

J'ai supposé que l'acide caprique renfermait six millièmes d'hydrogène de plus que M. Chevreul n'en a trouvé. En ouvrant son traité des corps gras, on trouvera une note qui m'excusera d'avoir fait cette supposition. M. Chevreul dit qu'il n'avait que deux grammes de cet acide pour l'étudier. On concevra donc sans peine que j'aie osé admettre une autre analyse. Voici, du reste, les résultats trouvés, et ceux calculés d'après mon hypothèse :

| | Supposé. | Trouvé. |
|--------|----------|---------|
| C..... | 73,60 | 74,00 |
| H..... | 10,37 | 9,75 |
| O..... | 16,03 | 16,25 |
| | <hr/> | <hr/> |
| | 100,00 | 100,00 |

M. Liebig a trouvé que l'acide roccellique libre avait pour formule $C^{34} H^{32} O^4$, et, partant d'une idée de simplicité dans les formules, il suppose que son analyse est fautive, et que l'acide roccellique doit plutôt être représenté par $C^{32} H^{32} + O_4$, ce qui en ferait un oxide d'hydrogène carboné. Cette dernière serait contraire à ma théorie qui veut qu'un hydrogène carboné perde toujours de l'hydrogène avant de se combiner avec l'oxygène. Du reste, je m'en tiens à l'analyse. Je ferai seulement remarquer que l'acide roccellique ayant pour formule $C^{34} H^{32} O + O^3$, serait le seul qui aurait trois atomes d'oxygène en excès, et de plus ce serait le seul anhydre, tandis que tous les acides gras libres connus, renferment un équivalent d'eau. J'ai retranché celui-ci de la formule que j'ai donnée.

Il faut encore remarquer que MM. Bussy et Lecanu, en donnant l'analyse des acides ricinique et margaritique, ne nous ont pas fait connaître leur poids atomique. Mais ces chimistes indiquent qu'ils saturent la même quantité de glycérine que les acides stéarique et margarique. Partant de là, j'ai donné aux acides ricinique et margaritique, 70 atomes de carbone. D'après cette hypothèse, voici les résultats des analyses des acides hydratés.

| Margaritique. | Trouvé. | Supposé. |
|----------------|---------|----------|
| C^{70} | 70,5 | 70,6 |
| H^{64} | 10,9 | 10,9 |
| O^7 | 18,6 | 18,5 |
| | 100,0 | 100,0 |

| Ricinique. | Trouvé. | Supposé. |
|-----------------------|---------|----------|
| C ⁷⁰ | 73,5 | 72,8 |
| H ⁶⁴ | 10,0 | 10,8 |
| O ⁶ | 16,5 | 16,4 |
| | 100,0 | 100,0 |

Enfin j'ajouterai que l'acide nitrique donne, avec l'huile de ricin, naissance au même acide impur (subérique) que l'acide oléique, élaïdique, margarique et stéarique. Je dis acide impur, parce que lorsque j'ai fait ces essais je n'étais pas encore parvenu à en démêler la nature. J'ai seulement constaté que les produits de l'acide nitrique sur ces divers acides se ressemblaient.

Il est une autre manière de comparer ces acides, et principalement ceux qui s'obtiennent les uns par les autres à l'aide de l'acide nitrique. Si on suppose que tous renferment 70 atomes de carbone, on verra que l'hydrogène va toujours en diminuant, pendant qu'il est remplacé par son équivalent d'oxygène, et qu'il s'ajoute en excès une quantité d'oxygène de plus en plus grande, pendant que la capacité de saturation augmente. Il en résulte aussi que le nombre entier ou fractionnaire des atomes de l'oxygène de la base est toujours égal, ou un multiple par 1/2, 3/2, 2, du nombre des atomes de l'oxygène en excès dans l'acide.

Ou bien encore on peut dire que le radical C⁷⁰ est exactement divisible par le nombre entier ou fractionnaire qui représente la capacité de saturation, ou le nombre des atomes de la base.

Ex. Acide subérique = C⁷⁰ (H^{52/50} O^{8/73})⁷⁰ + O^{4/55} + (K O)^{4/55}.

Le radical fondamental des acides stéarique, margarique, etc., serait $C^{70} H^{70}$. Je me suis souvent demandé si ce radical ne serait pas le cétène; et si le volume de celui-ci ne serait pas $C^{17} \frac{1}{2} H^{17} \frac{1}{2}$ au lieu de $C^{16} H^{16}$. Je ferai observer 1° que la densité trouvée par M. Dumas est à peu près la moyenne entre 16 et 17 1/2. 2° Que les analyses des combinaisons du cétène s'accordent presque aussi bien avec cette hypothèse qu'avec l'expérience.

C'était une question que je me proposais d'examiner si j'en avais eu le temps; j'aurais voulu essayer de faire avec l'éthyl les acides margarique, stéarique, oléique, ou bien de faire l'acide subérique, etc.

Pour me faire pardonner ces suppositions, je dirai que j'en avais fait d'analogues sur un carbure d'hydrogène $C^{28} H^{16}$ trouvé par M. Pelletier, et qui, suivant lui, se transformait en acide benzoïque par l'acide nitrique. J'ai dit que cela ne se pouvait pas, et que pour obtenir un pareil résultat, il faudrait que le carbure eût pour formule $C^{28} H^{14}$. Eh bien! mes prévisions se sont réalisées, car M. Pelletier m'a dit plus tard que l'acide obtenu n'était pas de l'acide benzoïque, mais qu'il lui ressemblait beaucoup; c'est ce qui l'avait, au premier coup d'œil, induit en erreur.

TROISIÈME PARTIE.

Sur diverses combinaisons azotées du benzoïle.

J'ai long-temps cru que les corps qui font le sujet de ce mémoire serviraient à renverser ma théorie; mais, depuis que M. A. Bineau nous a fait connaître le vérita-

ble équivalent de l'azote, j'ai vu au contraire qu'ils venaient lui prêter un nouvel appui.

Dans un mémoire que j'ai publié sur l'hydrobenzamide, j'ai fait voir que lorsqu'on mettait en contact de l'hydrure de benzoïle pur avec de l'ammoniaque liquide, le benzoïle perdait tout son oxygène qui était remplacé par de l'azote, et qu'on obtenait un corps dont la formule était $C^{28} H^{10} Az^{4/3} + H^2$. Or, ici, en comparant le nombre des atomes du carbone à la somme des atomes de l'hydrogène et de l'azote, on ne retrouve plus le rapport de 2 à 1 qui existe dans le benzoïle.

Les opinions de M. Bineau n'étaient pas arrêtées définitivement lorsque mon mémoire parut. L'hydrobenzamide lui fit voir d'une manière évidente que Az ou Az² ne représentait pas l'équivalent de l'azote, mais que celui-ci était Az^{2/5}; partant de là, il vit que dans tous les cas où l'azote remplaçait un équivalent soit d'oxygène, soit d'hydrogène, etc., il fallait toujours employer 2/3 d'atome d'azote ou 54,33. Si l'on représente ce nombre par N, en réservant le signe Az pour le volume ou l'atome = 88,5, l'hydrobenzamide devient $C^{28} H^{10} N^2 + H^2$ analogue à l'hydrure $C^{28} H^{10} O^2 + H^2$.

Dans le même mémoire que je viens de citer, j'ai dit que, lorsqu'on se servait d'essence d'amandes amères, au lieu d'hydrure pur, on obtenait un mélange de deux ou trois substances différentes. Ce sont celles-ci que je vais faire connaître.

Pour les préparer, j'ai introduit dans un flacon 20 à 25 grammes d'essence d'amandes amères; par dessus j'ai versé un volume égal d'ammoniaque liquide concentrée, et j'ai abandonné le tout au repos pendant un mois. Au bout de ce

temps, l'essence se trouva prise en une masse solide jaune résineuse. J'ai enlevé l'ammoniaque et lavé la matière solide avec un peu d'éther, qui dissout l'essence non solidifiée, puis je l'ai fait bouillir avec de l'éther ou de l'alcool à plusieurs reprises ; en décantant successivement les dissolutions j'ai obtenu diverses cristallisations qui ne se ressemblaient pas. Il est impossible de se reconnaître au milieu de ce mélange sans un microscope qui grossisse au moins 300 fois. Faute de cet instrument, dans le commencement de mes essais, j'avais fait diverses analyses sans pouvoir comprendre le résultat que j'obtenais.

J'ai examiné au microscope toutes les cristallisations que j'ai obtenues, et j'ai mis ensemble les corps dont les formes étaient semblables ; j'ai repris successivement chaque produit, je l'ai fait dissoudre dans l'alcool, cristalliser et ainsi de suite, jusqu'à ce que j'aie obtenu un produit dont tous les cristaux fussent semblables.

On obtient ainsi quatre corps différens :

1° L'hydrobenzamide, mais en petite quantité, et qui finit par disparaître entièrement après une ou deux dissolutions, parce que ce corps est décomposé par l'alcool bouillant en hydrure et en ammoniaque. C'est le plus soluble, soit dans l'alcool, soit dans l'éther ;

2° La benzhydramide assez soluble dans l'éther et moins dans l'alcool ;

3° Un corps que je n'ai pas eu assez pur pour l'examiner, un peu moins soluble ;

4° L'azobenzoïle, peu soluble dans l'éther et très peu dans l'alcool ;

5° L'azotide benzoïlique, presque insoluble dans l'é-

ther et dans l'alcool. Ce dernier en dissout à l'aide de l'ébullition au plus $\frac{1}{400}$ de son poids.

Par la première ébullition dans l'éther, on dissout entièrement l'hydrobenzamide, presque toute l'hydrobenzamide, avec très peu du troisième corps et de l'azobenzole. Le reste renferme l'azobenzole et l'azotide benzoïque. On dissout le premier à l'aide de l'alcool bouillant qui laisse l'azotide benzoïque, et l'on répète cette opération jusqu'à ce qu'on ne voie plus les cristaux de ce dernier se mêler à ceux du précédent.

Benzhydramide.

Ce corps est incolore, inodore, insipide et insoluble dans l'eau. Il cristallise en prismes à bases rectangulaires, trois ou quatre fois plus hauts que larges. Les bases sont remplacées par deux facettes. Quelquefois les arêtes verticales sont modifiées, et l'on a un prisme à bases hexagonales. Il est assez difficile de le séparer du troisième corps que je n'ai pas examiné; ce dernier cristallise en prismes assez longs, qui vont en s'aplatissant depuis le milieu jusqu'aux extrémités, et qui sont terminés par deux lignes se coupant à angle obtus. Je crois que ce corps est décomposé par une longue ébullition avec l'alcool, car il se dégage de l'ammoniaque, et toutes les fois que je le faisais cristalliser, je le trouvais toujours mêlé avec un peu d'huile qui se solidifiait promptement par le contact de l'ammoniaque liquide.

La benzhydramide fond sans se décomposer, et reste ordinairement par le refroidissement transparente comme la gomme, sans apparence cristalline. A une tempéra-

ture plus élevée elle se décompose, en donnant une légère odeur d'acide hydrocyanique, une huile, un corps cristallin et un résidu de charbon. L'acide hydrochlorique à froid ne la décompose pas.

0,350 de ce corps, soumis à l'analyse, m'ont donné :

| | | |
|--------------------------|--------|--------|
| 1,076 d'acide carbonique | C..... | 0,2975 |
| 0,195 d'eau | H..... | 0,0216 |

0,200 ont donné 14 centimètres cubes à 0° et 0,760 ; ce qui donne 8,9 d'azote sur cent.

Ces nombres conduisent à la formule suivante :

| | | Calculé. | Trouvé. |
|-------------------------|--------|----------|---------|
| C ²⁸ | 1071,3 | 84,75 | 85,00 |
| H ¹² | 75,0 | 5,94 | 6,16 |
| Az ^{4/5} | 117,3 | 9,31 | 8,90 |
| | <hr/> | | |
| | 1263,6 | 100,00 | 100,06 |

qu'on peut représenter par C²⁸ H¹⁰ N² + H², et qui fait voir que la benhydramide est isomère avec l'hydrobenzamide. Il est impossible de confondre ces deux corps à la simple vue. La cristallisation n'est pas la même ; le premier est instantanément décomposé par l'acide hydrochlorique en hydrure de benzoïle et en ammoniacque, tandis que le second ne l'est pas.

Azobenzoïle.

Ce corps a l'apparence d'une poudre blanche, brillante comme l'amidon, il est inodore et insoluble dans l'eau. Il ne se dissout certainement pas dans cent fois son poids

d'alcool bouillant. L'éther le dissout beaucoup mieux. Ses cristaux sont tous semblables, pas plus gros qu'un grain de fécule; ils ont la forme d'un prisme aplati oblique, ou plutôt d'une table hexagonale, irrégulière et allongée. Si le microscope ne les grossit pas assez ils sont semblables à des *O*, plus obscurs sur les côtés que vers les extrémités. Par la chaleur, ils fondent en une matière épaisse, qui reste transparente comme de la gomme après le refroidissement; à une température plus élevée ils se décomposent en donnant une huile, une matière solide et un dépôt de charbon.

0,200 d'azobenzole m'ont donné:

| | | | | |
|----|-------|--------------------|-------|--------|
| I. | 0,618 | d'acide carbonique | C.... | 0,1709 |
| | 0,095 | d'eau | H.... | 0,0105 |

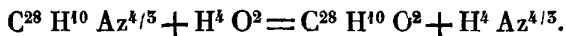
| | | | | |
|-----|-------|--------------------|-------|--------|
| II. | 0,617 | d'acide carbonique | C.... | 0,1706 |
| | 0,094 | d'eau | H.... | 0,0104 |

Il ne me restait plus assez de substance pour déterminer la quantité d'azote, mais on ne peut douter que ce dernier corps ne fasse la différence.

Les nombres précédens donnent pour cent :

| | | Trouvé. | | |
|------------------------|---------|----------|--------|--------|
| | | Calculé. | I. | II. |
| C ²⁸ | 1071,30 | 85,58 | 85,45 | 85,30 |
| H ¹⁰ | 62,40 | 4,99 | 5,25 | 5,21 |
| Az ^{4/5} | 118,00 | 9,43 | 9,30 | 9,49 |
| <hr/> | | | | |
| | 1251,70 | 100,00 | 100,00 | 100,00 |

Si à l'azobenzoïle on ajoute la quantité d'eau nécessaire pour former¹ avec l'azote de l'ammoniaque on a :



Cette équation fait voir que l'essence d'amandes amères renferme du benzoïle ou un isomère, qui, mis en contact avec l'ammoniaque, lui cède tout son oxygène en prenant en échange son équivalent d'azote.

Les deux équivalens sont :



. Azotide benzoïlique.

Après avoir fait bouillir long-temps le produit de l'action de l'ammoniaque sur l'essence d'amandes amères, on obtient un résidu blanc pulvérulent, sans apparence cristalline, et qui ne renferme que de l'azotide benzoïlique.

Celui-ci est inodore, insipide, insoluble dans l'eau. Il se dissout dans 350 à 400 fois son poids d'alcool bouillant. Par le refroidissement il donne une poudre blanche, qui, vue au microscope, offre des prismes droits à bases rhombes, à peu près aussi haut que larges, tous de la même grandeur et très réguliers. Rarement les arêtes verticales aiguës sont remplacées par des facettes. Ces cristaux ont environ 1 à 2 centièmes de millimètre de largeur, on ne peut bien distinguer leur forme qu'avec un grossissement de 300.

Après avoir été fondus, ils se solidifient en une masse transparente comme la gomme, et si on chauffe plus fortement, ils se décomposent en dégageant une huile, une

matière cristalline, et en laissant un résidu de charbon.

Mis en contact pendant 2 mois avec une dissolution de potasse caustique, ils se sont changés en d'autres cristaux de même grosseur, aussi peu solubles, et dont la forme était un prisme droit à bases rhombes très aiguës; ils se présentent presque tous couchés, de sorte qu'ils ont l'apparence de petits rectangles.

L'azotide benzoïlique obtenu d'une cristallisation et soumis à l'analyse m'a donné sur

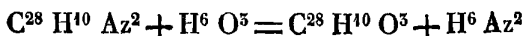
| | | | |
|-----|--------------------------|------|---------|
| | 0,400 | | |
| I. | 1,183 d'acide carbonique | C. ∴ | 0,3271 |
| | 0,192 d'eau | H... | 0,0213 |
| | 0,300 | | |
| II. | 0,890 d'acide carbonique | C... | 0,24609 |
| | 0,132 d'eau | H... | 0,01465 |

0,400 ont donné 42^{cc},5 d'azote à 12°, ce qui fait pour cent 13,08.

Ces nombres conduisent à la formule suivante :

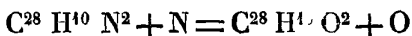
| | | Trouvé. | | |
|-----------------------|---------|----------|--------|-------|
| | | Calculé. | I. | II. |
| C ²⁸ | 1071,30 | 81,72 | 81,77 | 82,03 |
| H ¹⁰ | 62,40 | 4,70 | 5,32 | 4,88 |
| Az ² | 177,00 | 13,58 | 13,08 | 13,08 |
| | 1310,70 | 100,00 | 100,17 | 99,99 |

Si à l'azotide benzoïlique on ajoute assez d'eau pour former avec son azote de l'ammoniaque, on aura un benzoate neutre.



Cette équation fait voir qu'il existe dans l'essence d'amandes amères de l'acide benzoïque, ou une combinaison d'acide benzoïque qui, par le contact de l'ammoniaque, se transforme en azotide benzoïque, en changeant son oxygène contre son équivalent d'azote.

Les deux équivalens sont :



Benzoïnamide.

J'avais pensé que l'hydrobenzamide était à l'hydrure de benzoïle ce que la benzhydramide est à la benzoïne ; c'est-à-dire que l'essence d'amandes amères, mise en contact avec l'ammoniaque, tendait à passer, comme au contact de la potasse, en benzoïne, et que celle-ci se transformait en benzhydramide. Pour m'en assurer, j'ai mis de la benzoïne dans un flacon, j'y ai versé de l'ammoniaque, puis je l'ai fermé. Au bout de deux mois, j'ai trouvé une poudre blanche, presque insoluble dans l'alcool et l'éther bouillant : la benzoïne y est au contraire assez soluble. Après avoir enlevé l'ammoniaque, j'ai fait bouillir le résidu avec de l'alcool pour enlever la benzoïne, s'il y en avait eu de non transformée, puis je l'ai traité par une grande quantité d'éther bouillant qui a donné, par le refroidissement, de la benzoïnamide.

Celle-ci est blanche, inodore, insipide, insoluble dans l'eau et très peu soluble dans l'alcool et l'éther. Vue au microscope elle offre des aiguilles soyeuses excessivement fines. Ce caractère seul suffirait pour la distinguer de tous les précédens ; mais le suivant établit une différence beaucoup plus tranchée : après avoir été fondue, elle se

prend en masse fibreuse par le refroidissement, et de plus elle distille sans altération:

0,200 de benzoïnamide, soumise à l'analyse, ont donné

| | | |
|--------------------------|--------|--------|
| 0,612 d'acide carbonique | C..... | 0,1692 |
| 0,100 d'eau | H..... | 0,0111 |

0,200 ont donné 14^{cc},5 d'azote à 10° et 0,775, ce qui fait 8,94 sur cent parties.

On a donc :

| | | |
|-------------------------|--------|-------|
| C ²⁸ | 84,75 | 84,60 |
| H ¹² | 5,94 | 5,55 |
| Az ^{4/3} | 9,31 | 8,94 |
| | <hr/> | <hr/> |
| | 100,00 | 99,09 |

La benzoïne, isomère avec l'hydrure de benzoïle, donne donc, avec l'ammoniaque, un composé isomère avec l'hydrobenzamide.

Azobenzoïde.

Les singulières différences que présentent l'hydrure de benzoïle, l'essence d'amandes amères et la benzoïne dans toutes leurs réactions, ne sont encore rien en comparaison de ce qui me reste à dire.

Qui eût pensé qu'en faisant passer de la vapeur d'eau de haut en bas, sur de la pâte d'amandes amères, on dût obtenir des produits différens de ceux qui se forment lorsqu'on la fait arriver en sens contraire.

Il faut l'avouer, les anciens chimistes avaient raison d'établir une différence entre la distillation *per ascensum*

et *per descensum*. On prépare ordinairement l'essence d'amandes amères en faisant arriver de la vapeur d'eau dans un réservoir qui renferme des amandes amères exprimées et pulvérisées, d'où elle s'échappe ensuite par la partie supérieure en entraînant l'essence.

Par ce moyen, on obtient pour résidu une bouillie qui, desséchée à l'étuve, devient dure et ne peut plus être vendue pour laver les mains.

J'avais conseillé à M. Laugier de granuler la pâte d'amandes avec un peu d'eau et à l'aide d'un tamis, puis de la mettre dans un cylindre et de la faire traverser par la vapeur de haut en bas, espérant par là que le résidu n'ayant pas barboté avec de l'eau, pourrait ensuite être facilement desséché et livré au commerce, comme pâte d'amandes de seconde qualité.

D'un côté, on obtint les résultats que j'avais prévus ; mais de l'autre, on recueillit moins d'essence ; et de plus elle était jaune, et brunissait avec le temps.

Je pris une partie de cette essence, je la mis en contact avec de l'ammoniaque ; au bout d'un mois, elle était devenue brune et visqueuse ; je la traitai d'abord par l'éther, qui s'empara d'une huile brune, mais ne laissa déposer ni benzhydramide, ni hydrobenzamide. Je repris le résidu non dissous par l'éther, et j'essayai inutilement de le dissoudre, soit avec l'alcool, soit avec l'éther bouillans. Examiné au microscope, avec un grossissement de 300, il ne se présente encore que sous la forme d'une poudre non cristalline. Ce caractère, joint au suivant, suffit pour le distinguer des précédens. Après avoir été fondu, il se solidifie rapidement en grains cristallisés ; à une tem-

pérature élevée, il se décompose en donnant une huile et une matière solide.

0,200 d'azobenzéide ont donné :

I. 0,600 d'acide carbonique C..... 0,1659
0,102 d'eau H..... 0,0113

0,200

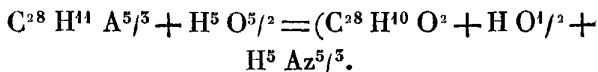
II. 0,602 d'acide carbonique C..... 0,16645
0,100 d'eau H..... 0,01110

Ayant opéré sur un décigramme pour rechercher l'azote, j'en ai obtenu 9 millièmes de plus qu'il ne fallait pour compléter 100 parties. Je ne puis attribuer cette erreur qu'à la petite quantité de matière que j'ai employée. D'ailleurs, les deux analyses pour le carbone et l'hydrogène s'accordent parfaitement.

De ces résultats on peut tirer la composition suivante :

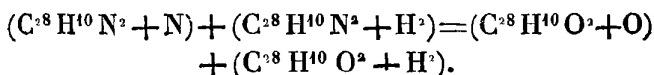
| | Calculé. | Trouvé. | |
|------------------------|----------|---------|--------|
| | | I. | II. |
| C ²⁸ | 1071,3 | 82,95 | 83,22 |
| H ¹¹ | 68,6 | 5,65 | 5,55 |
| Az ^{5/5} | 147,5 | 12,30 | 11,23 |
| | 1287,4 | 100,90 | 100,00 |

Si on ajoute à l'azobenzéide ce qu'il faut d'eau pour transformer son azote en ammoniacque, on aura



Cette équation tendrait à faire voir qu'il existait dans l'essence *per descensum* un hydrate de benzoïle. Mais

il est impossible que l'hydrogène de l'ammoniaque ait enlevé à l'eau son oxygène pour refaire de l'eau. Il faut donc doubler ces formules et représenter l'hydrate de benzoïle comme un benzoate d'hydrure, différent du benzoate d'hydrure dont la formule est $Bz O + 2 Bz H^2$. Alors l'azobenzoïde en est l'équivalent, comme le fait voir cette équation :



Note sur la benzoïne et la benzimide.

L'on sait qu'en mettant en contact l'essence d'amandes amères avec une dissolution faible de potasse, la première se change en benzoïne au bout d'un mois environ.

J'ai souvent fait cette transformation dans l'espace de 24 heures ; pour cela, j'ai mis dans un flacon 1 volume d'essence non distillée, 2 volumes d'alcool et 1 volume d'une dissolution étendue de potasse, j'ai agité et laissé en repos. C'est un bon moyen pour voir si l'essence n'a pas été falsifiée ; cependant, comme épreuve, il conviendrait d'attendre plus longtemps. Il m'est arrivé une fois de voir l'essence rester liquide après 48 heures de contact, puis se solidifier dans l'espace de quelques minutes, après l'avoir agitée.

Je ferai encore remarquer que ces essais ont été faits en été.

Ayant voulu voir si l'essence *per descensum* donnerait de la benzoïne, je l'ai mêlée avec de l'alcool et de la potasse ; mais après deux mois de contact, il s'était

formé une matière brune, épaisse, dans laquelle je n'ai pu reconnaître la présence de la benzoïne. Après avoir lavé cette matière brune avec de l'éther, il m'est resté un corps très peu soluble dans l'alcool et l'éther, c'était de la benzimide.

Une autre fois, ayant distillé de l'essence d'amandes amères, je mis le dernier tiers du produit distillé en contact avec de la potasse, il ne se forma pas de benzoïne, mais l'essence devint brune et un peu épaisse. Par l'alcool et l'éther, j'en séparai une petite quantité de benzimide et un autre corps insoluble, ou du moins très peu soluble dans l'éther.

Je passe sous silence dix autres combinaisons de carbone, d'hydrogène et d'azote que je n'ai examinées que trop superficiellement pour en faire mention.

Je réunis dans un même tableau toutes les combinaisons azotées du benzoïle, en mettant en regard les combinaisons correspondantes oxigénées.

| | | | |
|-------------------------|--|---------------------------------|--|
| Azobenzoïle. | $C^{28} H^{10} N^2$ | Benzoïle. | $C^{28} H^{10} O^2$ |
| Azotide benzoïlique | $C^{28} H^{10} N^2 + N$ | Ac. benzoïque | $C^{28} H^{10} O^2 + O$ |
| Hydrobenzamide. | $C^{28} H^{10} N^2 + H^2$ | Hydrure pur. | $C^{28} H^{10} O^2 + H^2$ |
| Benzhydramide. | $C^{28} H^{10} N^2 + H^2$ | Essence. | <i>id.</i> |
| Benzoïnamide. | $C^{28} H^{10} N^2 + H^2$ | Benzoïne. | <i>id.</i> |
| Azobenzoïde. | $(C^{28} H^{10} N^2 + N) +$ $(C^{28} H^{10} N^2 + H^2)$ | Benzoate. | $(C^{28} H^{10} O^2 + O) +$ $(C^{28} H^{10} O^2 + H^2)$ |
| Benzamide. | $C^{28} H^{10} O^2 + H^4 A^2$ | Benzoate d'am. | $C^{28} H^{10} O^3 + H^6 Az^2$ |
| Benzimide. | $C^{28} H^{10} O^2 + HAz$ | Bibenzoate <i>id.</i> | $C^{28} H^{10} O^3 + H^3 Az$ |

1° Ce tableau démontre évidemment que N ou 54,33 est l'équivalent de l'azote $= O = H^2$;

2° Que l'azote et l'hydrogène sont dans ces combinaisons, en partie dans le radical, et en partie au delà ;

3° Que le radical conserve toujours ses caractères,

quels que soient les corps substituans qui le forment, oxygène, hydrogène, azote, chlore ou brôme.

En voyant l'azote entrer dans tant de combinaisons par fractions $\frac{4}{3}$, $\frac{5}{3}$ on peut se demander si les chimistes ont raison de se baser, pour prendre le poids atomique de certaines substances, sur l'équivalent ordinaire de l'azote représenté par Az^3 ou 177; et si le peu de lumière qui a été répandue sur ces sortes de combinaisons ne provient pas de ce préjugé.

Dans un ancien mémoire, j'avais supposé, pour expliquer l'isomérisme de l'hydrure de benzoïle avec le benzoïne, que celle-ci était un hydrate de la formule suivante. $C^{28} H^{10} O + H^2 O$; l'action de l'ammoniaque sur elle rend cette hypothèse peu probable. Il faut donc chercher une autre explication de cette isomérisme de ce genre, et revoir l'action de la potasse sur le benzoïle. Croyant que l'acide en aiguilles que j'ai obtenu dans cette circonstance était de l'acide benzoïque, j'en avais conclu que le benzoïle était le vrai radical des combinaisons benzoïques. Il paraît, d'après M. Liebig, que c'est un acide différent.

J'aurais voulu faire des combinaisons correspondant aux précédentes, mais sulfurées avec le sulfure d'ammonium, comme M. Liebig me l'avait conseillé; j'aurais voulu traiter ces sulfures par le chlore, pour obtenir les chlorures correspondans. Il me semble que dans toutes ces réactions j'aurais obtenu ce que je m'efforce depuis long-temps de démontrer : c'est que les radicaux sont essentiellement variables; qu'une seule chose est fixe, c'est le carbone et le rapport.

QUATRIÈME PARTIE.

Sur de nouvelles combinaisons chlorurées de naphthalène, de camphène et de citrène.

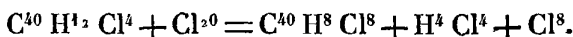
Je crois avoir fait connaître d'une manière bien nette l'action du chlore sur les carbures d'hydrogène, et sur diverses combinaisons chlorurées qui dérivent de ces derniers. J'ai fait voir que, dans tous ces cas, le chlore en enlevant de l'hydrogène se substituait, et qu'il se formait en même temps de l'acide hydrochlorique, qui ou se dégagait ou se combinait avec le nouveau radical formé. J'ai fait voir que, dans le premier cas, le corps formé était indécomposable par la potasse, à moins qu'il n'y ait substitution; et que, dans le second, cet alcali enlevait toujours le chlore qui était au delà du radical.

A cette règle on ne trouve qu'une seule anomalie, qui saute aux yeux lorsqu'on parcourt le tableau suivant.

| | | | |
|------------------------------|------------------------|---------------------|--|
| Naphtalène. | $C^{40} H^{16}$ | | |
| Hyd. ch. de chloronaphtalase | $C^{40} H^{14} Cl^2$ | + $H^2 Cl^2$ | |
| Chloronaphtalase. | $C^{40} H^{14} Cl^2$ | | |
| Hyd. ch. de chloronaphtalèse | $C^{40} H^{12} Cl^4$ | + $H^4 Cl^4$ | |
| Chloronaphtalèse. | $C^{40} H^{12} Cl^4$ | | |
| Hyd. ch. de chlorobromonaph. | $C^{40} H^8 Cl^4 Br^4$ | + $H^4 Br^4$ | |
| Perchlorure. | $C^{40} H^8 Cl^8$ | + $H^4 Cl^4 + Cl^8$ | |
| Chloronaphtalose. | $C^{40} H^8 Cl^8$ | | |

On le voit, c'est le perchlorure. Rappelons en peu de mots sa préparation, ses réactions, et cherchons, en appliquant ma théorie, quelle devrait être sa composition.

On le prépare avec le chloronaphtalèse et le chlore à froid; on a

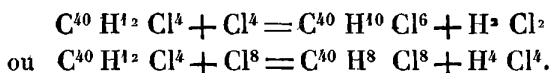


J'ai dit qu'il était volatil sans décomposition ; on remarquera d'abord que c'est le seul qui , renfermant du chlore ou de l'acide hydrochlorique en excès, n'est pas décomposé par la distillation.

J'ai dit que la potasse le convertissait en chloronaphtalose. Comme il ne se forme pas de chlorite ou chlorate de potasse , et comme il n'y a pas de dégagement d'oxygène , cette réaction ne se conçoit pas.

J'ai dit que par le chlore à chaud il se transformait en chloronaphtalose ; cela ne se conçoit pas davantage.

Que devrait-il donc se faire , en faisant passer du chlore à froid sur le chloronaphtalèse ? De l'hydrogène devrait être enlevé et substitué par son équivalent de chlore , et l'acide hydrochlorique formé devrait se dégager , ou rester combiné avec le nouveau radical. On devrait avoir :



D'après la dernière formule , le perchlorure devrait renfermer 10 pour 100 de carbone de plus que je n'en ai trouvé.

Je ferai remarquer que , parmi toutes ces combinaisons , c'est la seule qui n'a été analysée qu'une fois , et que par conséquent rien ne me prouve que je n'ai pas fait d'erreur , soit de calcul , soit de pesée , ou que dans l'opération il n'y a pas eu de perte d'acide carbonique par accident. De plus , l'analyse donnait 1 pour 100 de

carbone de plus que le calcul, et l'on sait que c'est le contraire que l'on obtient ordinairement.

J'ai donc recommencé la préparation du perchlorure et son analyse; la netteté de ses cristaux permet de reconnaître si l'on opère sur un produit absolument pur. Voici les résultats que j'ai obtenus sur

| | | | | |
|-----|--------------------------|--------|---------|--|
| | 0,300 | | | |
| I. | 0,387 d'acide carbonique | C..... | 0,1070 | |
| | 0,051 d'eau | H..... | 0,0051 | |
| | 0,365 | | | |
| II. | 0,472 d'acide carbonique | C..... | 0,13050 | |
| | 0,063 d'eau | H..... | 0,00566 | |

Ce qui donne pour cent :

| | | Trouvé. | | |
|-----------------------|---------------|----------|--------|--------|
| | | Calculé. | I. | II. |
| C ⁴⁰ | 1528,40 | 35,80 | 35,66 | 35,78 |
| H ¹² | 75,00 | 1,76 | 1,88 | 1,91 |
| Cl ¹² | 2655,84 | 62,44 | 62,46 | 62,31 |
| | <hr/> 4259,24 | 100,00 | 100,00 | 100,00 |

C'est-à-dire ce que la théorie indiquait.

Il reste à expliquer les réactions.

Il est vrai que l'hydrochlorate de chloronaphtalose peut se sublimer sans se décomposer, si on opère, comme je l'ai fait la première fois, sur quelques centigrammes. Mais, si l'on distille quelques décigrammes, il est décomposé, il se dégage de l'acide hydrochlorique, et l'on obtient le radical chloronaphtalose, mêlé d'un peu d'hydrochlorate non décomposé. En répétant cette opération

deux ou trois fois, on l'obtient presque pur. L'action de la potasse se conçoit facilement : elle enlève l'acide hydrochlorique en excès ; il en est de même de l'action du chlore à chaud ; il suffit d'observer qu'il y a deux agens, le chlore et la chaleur. Le premier est inutile, c'est le second seul qui agit.

Chloronaphtalise.

Dans la série des combinaisons naphtaliques on a des radicaux qui renferment successivement H^{16} , H^{14} , H^{12} , H^8 . Le terme H^{10} manque. Je suis parvenu à le préparer ; je l'avais même obtenu autrefois dans beaucoup de circonstances, mais je l'avais toujours regardé comme du chloronaphtalose impur, parce que ses cristaux sont mous comme de la cire, et que j'attribuais cet état à la présence d'une matière huileuse. J'en avais même fait plusieurs analyses très exactes dont je n'ai pas tenu compte.

Je dois donc ajouter que, toutes les fois que j'ai dit qu'il se faisait du chloronaphtalose avec le chlore et les divers nitrates, chlorures et bromures de naphtalène, il est possible que je n'aie réellement obtenu que le chloronaphtalise, sauf lorsqu'on traite l'hydrochlorate de chloronaphtalose par la potasse, ou lorsqu'on le distille.

Le chloronaphtalise peut se préparer de plusieurs manières ; voici la plus simple : On fait passer du chlore sur du naphtalène ; il se forme un chlorure solide et un chlorure huileux. On sépare le premier avec de l'éther ; on continue le courant de chlore sur la partie huileuse,

soit en chauffant légèrement, soit en exposant au soleil le flacon qui le renferme. On obtient ainsi une huile épaisse qui renferme de l'hydrochlorate de chloronaphtalise huileux, mêlé avec des hydrochlorates de chloronaphtalèse, de chloronaphtalose et d'autres composés solides. On verse de l'éther sur cette huile, qui s'y dissout en toutes proportions, et il se précipite divers chlorures solides. Pour séparer plus complètement ces derniers, on refroidit pendant quelques heures le tout à zéro; on enlève ensuite l'huile, et on la fait bouillir avec une dissolution de potasse caustique dans l'alcool; on change deux ou trois fois la dissolution de potasse, et l'on obtient un corps solide cristallisé, très fusible. On peut encore distiller l'hydrochlorate de chloronaphtalise; il se dégage de l'acide hydrochlorique, et on obtient le radical. Celui-ci ainsi préparé n'est pas pur; il renferme un peu d'huile. Pour l'en séparer, on dissout le tout à chaud dans un mélange de 3 à 4 parties d'éther et une d'alcool; puis on laisse refroidir. Le chloronaphtalise cristallise en longues aiguilles cannelées de 1 à 2 pouces de longueur, on décante la dissolution surnageante, et on la laisse évaporer à l'air. On obtient ainsi encore de nouveaux cristaux. On les fait dissoudre encore une ou deux fois dans des mélanges d'alcool et d'éther, et on les obtient alors parfaitement purs. Ils offrent cependant encore une légère teinte ambrée, qu'on ne peut détruire qu'en la faisant cristalliser de nouveau dans un mélange renfermant autant d'éther que d'alcool, et même une plus grande quantité de ce dernier.

Le chloronaphtalise est incolore, inodore, insoluble dans l'eau, très soluble dans l'éther, et très peu dans

l'alcool bouillant, qui l'abandonne par le refroidissement sous la forme d'aigrettes semblables aux barbes de plumes. Une dissolution, conservée dans un flacon à moitié bouché, m'a donné au bout de quelques mois des prismes irréguliers à six pans.

Sa grande solubilité dans l'éther, et son peu de solubilité dans l'alcool suffisent pour les distinguer de tous les autres chlorures.

Il est mou comme de la cire, et, lorsqu'on le comprime, ses cristaux se soudent en donnant une masse translucide. Il fond à 75°, et par le refroidissement il cristallise, en formant des rectangles traversés par deux diagonales, dont l'une est hérissée de filets parallèles à l'autre, tandis que les filets eux-mêmes sont hérissés de plus petits filets parallèles à la première diagonale. A une température plus élevée, il distille sans altération comme tous les radicaux du naphthalène.

La potasse et l'acide nitrique sont sans action sur lui.

L'acide sulfurique concentré le dissout à l'aide de la chaleur; il se forme un nouveau composé insoluble dans l'eau.

Le potassium le décompose avec dégagement de lumière.

Le chlore à chaud forme un nouveau composé, probablement un hydrochlorate de chloronaphtalose ayant pour formule $C_{40} H^8 Cl^8 + H_2 Cl_2$.

On peut encore préparer le chloronaphtalise avec le nitrite de naphthalase, ou avec le nitrite de naphtalèse, en y faisant passer un courant de chlore à chaud.

Dans mes anciennes notes, j'ai retrouvé les deux ana-

lyses suivantes, dont l'une a été faite sur le chloronaphtalène préparé avec le nitrite de naphthalène.

| | I. | II. |
|----------------|-------|-------|
| Carbone..... | 51,8 | 53,6 |
| Hydrogène..... | 2,4 | 2,3 |
| | 45,8 | 44,7 |
| | <hr/> | <hr/> |
| | 100,0 | 100,0 |

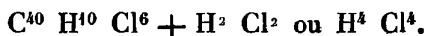
Voici la dernière faite sur une matière bien pure et blanche.

| | | |
|-------------------------------|------|--------|
| 0,400 | | |
| III. 0,757 d'acide carbonique | C... | 0,2093 |
| 0,081 d'eau | H... | 0,0090 |

Ces nombres conduisent à la formule suivante :

| | | Calculé. | Trouvé. |
|-----------------------|---------|----------|---------|
| C ⁴⁰ | 1528,40 | 52,30 | 52,32 |
| H ¹⁰ | 62,40 | 2,14 | 2,25 |
| Cl ⁶ | 1327,92 | 45,56 | 45,43 |
| | <hr/> | <hr/> | <hr/> |
| | 2918,72 | 100,00 | 100,00 |

Ce corps s'obtient, comme je l'ai dit, en faisant bouillir un chlorure huileux avec de la potasse, ou bien en le distillant; la composition de ce dernier doit évidemment se représenter par une des deux formules suivantes :



Parmi les corps solides qui n'ont pas été dissous par l'éther j'ai reconnu un nouveau chlorure qui cristallise en prismes droits à bases rectangulaires. Parmi la série des chlorures du naphthalène, c'est le seul qui ait cette

forme. Je n'ai pu l'isoler qu'en faisant cristalliser lentement le mélange au milieu duquel il se trouvait, et en triant ses cristaux avec le secours d'une loupe; je n'ai pas eu le temps de l'analyser.

Divers chlorures isomériques de naphthalène.

Lorsqu'on distille l'hydrochlorate de chloronaphthalèse il se dégage de l'acide hydrochlorique, et l'on obtient du chloronaphthalèse solide, en partie dissous dans une huile particulière. La proportion relative de ces deux corps varie singulièrement, probablement suivant le temps que l'on emploie pour faire la distillation et suivant la quantité de matière sur laquelle on opère. J'ai fait voir que ces deux corps avaient la même composition; ayant obtenu dans une préparation beaucoup de chlorure huileux, j'en séparai par le froid, le chlorure solide, puis j'y fis passer long-temps à froid, un courant de chlore; la liqueur devint épaisse comme du miel, je la réchauffai alors suffisamment pour la rendre liquide, en continuant le courant de chlore. Le liquide abandonné à lui-même pendant quatre jours ne laissa rien déposer; mais en l'agitant avec la moitié de son volume d'éther, il se précipita aussitôt une poudre cristalline pesante, qui était de l'hydrochlorate de chloronaphthalose provenant de ce que l'huile dans laquelle j'avais fait passer un courant de chlore pouvait renfermer encore un dixième à un vingtième de chloronaphthalèse solide.

L'huile étherée fut évaporée, puis mise en ébullition pendant quelques heures avec une dissolution de potasse dans l'alcool, qui fut renouvelée quatre ou cinq fois.

Elle donna alors une matière solide cristalline ; rendue impure par la présence d'un peu d'huile brune. Je soumis la matière solide à la presse entre plusieurs doubles de papier-joseph , je la fis chauffer ensuite avec un mélange d'alcool et d'éther pour dissoudre le reste de la matière brune , enfin je la distillai ; dans cette dernière opération il ne se dégagèa ni chlore ni acide et il ne resta dans la cornue qu'une trace de charbon.

Le produit distillé est incolore , inodore , insoluble dans l'eau , infiniment peu soluble dans l'alcool bouillant ; l'éther à chaud n'en dissout guère davantage (mêlé avec l'huile brune il se dissout assez bien) , par le refroidissement il l'abandonne sous la forme d'aiguilles microscopiques soyeuses disséminées dans le dissolvant.

Le chloronaphtalose est plus soluble dans les deux réactifs précédens , et il donne , tantôt des aiguilles longues et très brillantes , tantôt deux ou trois cristaux gros , un peu plus hauts que larges , qui sont des prismes obliques (à bases obliques) sans modifications. Cette différence ne vient pas de ce que j'ai opéré sur des produits qui n'étaient pas semblables , car c'est en dissolvant les mêmes cristaux que j'ai eu tantôt des prismes , tantôt des aiguilles , mais non un mélange des deux.

Le produit distillé se distingue encore du chloronaphtalose par son point de fusion. Le premier fond à 160° et le second à 126° . Le premier en se refroidissant donne des aiguilles entrelacées , le second une masse opaque à peine cristalline.

Cependant ces deux corps ont la même composition , comme le font voir les analyses suivantes :

0,300 de matière

I. 0,498 d'acide carbonique C..... 0,13769
 0,045 d'eau H..... 0,00500

0,400

II. 0,661 d'acide carbonique C..... 0,18275
 0,061 d'eau H..... 0,00667

Ce qui donne pour cent :

| | | Trouvé. | | |
|---------------------------|---------|----------|--------|--------|
| | | Calculé. | I. | II. |
| C ⁴⁰ | 1528,40 | 45,64 | 45,89 | 45,68 |
| H ⁸ | 50,00 | 1,49 | 1,66 | 1,69 |
| Cl ⁸ | 1770,60 | 52,87 | 52,45 | 52,63 |
| 3349,00 | | 100,00 | 100,00 | 100,00 |

Le parachloronaphtalose a été préparé avec une huile et de la potasse qui a enlevé à celle-ci de l'acide hydrochlorique.

Cette huile doit donc être isomère avec l'hydrochlorate de chloronaphtalose.

Les formules suivantes indiquent les réactions.

Le chloronaphtalèse huileux isomérique donne avec le chlore l'hydrochlorate huileux isomérique.



Le second membre avec la potasse donne le radical isomérique.

Pour bien se rendre compte de la formation des chlorures de naphtalène, il est nécessaire d'admettre que le chlore donne immédiatement naissance à deux chlorures, l'un solide, l'autre liquide, et que chaque chlorure se place en tête d'une série qui renferme des

termes différens , comme le fait voir le tableau suivant. Il faut seulement observer que le premier chlorure huileux retenant en dissolution du chlorure solide , il peut donner , dans ses transformations , naissance à des combinaisons mêlées d'une quantité variable de corps qui proviennent de l'altération du premier chlorure solide.

Je marque d'un signe (*) les termes qui appartiennent à la série du premier chlorure huileux.

| | |
|-------------------------------|-----------------------------------|
| Naphtalène | $C^{40} H^{16}$ |
| * H. ch. de chloronaphtalase | $C^{40} H^{14} Cl^2 + H^2 Cl^2$ |
| * Chloronaphtalase | $C^{40} H^{14} Cl^2$ |
| H. ch. de chloronaphtalèse | $C^{40} H^{12} Cl^4 + H^4 Cl^4$ |
| Chloronaphtalèse par dist. . | $C^{40} H^{12} Cl^4$ |
| <i>id.</i> par KO. | $C^{40} H^{12} Cl^4$ |
| <i>id.</i> huileux | $C^{40} H^{12} Cl^4$ |
| * H. ch. de chloronaphtalise. | $C^{40} H^{10} Cl^6 + H^4 Cl^4 ?$ |
| * Chloronaphtalise | $C^{40} H^{10} Cl^6$ |
| H. ch. de chloronaphtalose | $C^{40} H^8 Cl^8 + H^4 Cl^4$ |
| <i>id.</i> huileux | $C^{40} H^8 Cl^8 + H^4 Cl^4 ?$ |
| Chloronaphtalose | $C^{40} H^8 Cl^8$ |
| <i>id.</i> isomérique . . | $C^{40} H^8 Cl^8$ |
| Bromonaphtalase | $C^{40} H^{14} Br^2$ |
| Bromonaphtalose | $C^{40} H^{12} Br^4$ |
| H. br. de chlorobromonaph. | $C^{40} H^8 Cl^4 Br^4 + H^4 Br^4$ |
| Chlorobromonaphtalose . . . | $C^{40} H^8 Cl^4 Br^4$ |

Ces combinaisons , en apparence compliquées , sont très simples ; il suffit de se rappeler que les radicaux renferment tous le même nombre d'équivalens , et que la terminaison des noms indique la composition des

corps. Si à cela l'on ajoute que tout ce qui est au delà des radicaux s'enlève, soit par la distillation, soit par la potasse, et que tous les radicaux sont inaltérables dans ces deux cas, on conviendra, je l'espère, que deux minutes suffisent pour retenir les formules et les propriétés de toutes ces combinaisons. J'en dirai autant des nitrites de naphthalase et de naphthalèse.

Je rappellerai que les terminaisons a, e, i, o, u, indiquent 1, 2, 3, 4, 5 équivalens d'hydrogène de moins remplacés par 1, 2, 3, 4, 5 équivalens d'oxygène, de chlore, etc., et que, par conséquent, les noms font connaître la composition atomique.

Rien n'est donc plus net que ces réactions, cependant je dois répondre à une objection qui m'a été faite : c'est que l'acide sulfurique donne avec la benzine, le naphthalène et l'éthérène des combinaisons qui ne renferment plus le même nombre d'équivalens que le radical fondamental. Je dirai :

1° Jamais je n'ai prétendu que les carbures d'hydrogène suivraient ma loi avec l'acide sulfurique.

2° Je ne crois pas, jusqu'à présent, qu'on puisse démontrer que ces combinaisons ne sont pas soumises à ma théorie, et je vais même donner des preuves assez positives du contraire.

L'acide benzosulfurique, que je prendrai comme exemple, a pour formule $C^{24} H^{10} + S^2 O^5$ dérivant irrégulièrement de $C^{24} H^{12}$. Je ferai remarquer :

1° Que cet acide, comme l'acide sulfovinique, saturerait deux équivalens de base, quoiqu'il ne renferme qu'un équivalent d'acide hyposulfurique ;

2° Je ne crois pas que les réactions puissent y démontrer la présence de l'acide hyposulfurique ;

3° Si ma théorie était applicable à ce cas et aux analogues, la formule devrait être $C^{24} H^{10} O + 2 SO^2$. Alors l'acide benzosulfurique renfermant deux équivalens d'acide, on concevrait qu'il puisse saturer deux équivalens de base, le radical comptant pour un, comme dans l'acide sulfovinique ;

4° Les réactions ne prouvent pas plus que c'est un hyposulfate qu'un sulfite. Les deux manières de voir ont donc autant de probabilité l'une que l'autre ; la seconde a même plus de chances en sa faveur, puisque la capacité de saturation est régulière ;

5° Voici une preuve qui, selon moi, est décisive en faveur de la seconde hypothèse :

L'acide nitrique, en agissant sur la benzine, donne $C^{24} H^{10} + Az^2 O^4$. Dans le mémoire sur le chrysène, etc., je crois avoir mis hors de doute, par l'action du chlore sur les nitrites de naphthalase et de naphtalèse, que le nitrobenzide ou le nitrite de phénase devait avoir pour formule $C^{24} H^{10} O + Az^2 O^5$. Les chimistes ont admis que l'acide benzosulfurique et la nitrobenzide renfermaient le même radical, c'est-à-dire $C^{24} H^{10}$. S'ils sont conséquens, ils conviendront que puisque la nitrobenzide a pour radical $C^{24} H^{10} O$, l'acide benzosulfurique doit également l'avoir.

Si on nie l'analogie, je dirai que M. Mitscherlich a fait passer un courant de chlore sur le sulfobenside et qu'il a obtenu le chlorure de benzine, que j'ai nommé hydrochlorate de chlorophénise = $C^{24} H^6 Cl^6 + H^6 Cl^6$. Ce radical a perdu quatre atomes d'hydrogène

qui ont été remplacés, non par 4, mais par 6 atomes de chlore. Donc six atomes ou trois équivalens ont été chassés du radical, savoir, deux équivalens d'hydrogène et un d'oxigène. Cette réaction est semblable à celle du chlore sur le nitrite de naphtalase.

Si l'on m'objecte que rien n'empêche que quatre atomes d'hydrogène soient remplacés par six de chlore, je demanderai qu'on me cite un exemple de telle substitution; je n'en demande qu'un seul.

L'acide sulfurique anhydre se combine avec l'hydrogène bicarboné, et le composé qui en résulte, mis en présence de l'eau, donne de l'acide éthérosulfurique. M. Liebig a fait voir que l'éthérosulfate de potasse, chauffé avec un excès de base, laissait dégager de l'hydrogène pur. Dans le résidu, on trouve 1 atome d'acide sulfurique et 1 atome d'acide sulfureux. D'où vient l'hydrogène? Probablement d'un équivalent d'eau qui a été décomposé, sous l'influence de la potasse, par l'acide sulfureux combiné avec le radical; de là la formation de 1 atome d'acide sulfurique. L'acide sulfurique anhydre a dû donner $C^8 H^8 2 SO^5 = 2 SO^2 + C^8 H^6 O + H^2 O$. Il faut donc voir si l'acide éthérosulfurique ne renferme pas de l'aldéhyde.

Chlorures de Camphène.

Le camphène, préparé en décomposant le camphre artificiel de térébenthine par la chaux, soumis alternativement à l'action du chlore et de la potasse, ne donne que des combinaisons liquides; il est donc impossible de faire des analyses sur des matières pures. Cependant il est très facile de faire voir, malgré les mélanges en toutes proportions, qu'il se forme des combinaisons conformes

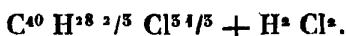
à ma théorie ; et même, sans celle-ci, je n'aurais rien pu comprendre dans mes analyses.

Appliquons-la donc au camphène, et cherchons ce qui doit se faire ; les formules suivantes n'ont pas besoin d'explication.

| | | | | |
|----------------------|--------------------|----------------------|----------------------|-------------------------------------|
| $C^{40} H^{32}$ | Cl^4 doit donner | $C^{40} H^{30} Cl^2$ | $H^2 Cl^2$ | |
| $C^{40} H^{30} Cl^2$ | Cl^4 | <i>id.</i> | $C^{40} H^{28} Cl^4$ | $H^2 Cl^2$ $H^2 Cl^2$ qui se dégage |
| $C^{40} H^{28} Cl^4$ | Cl^4 | <i>id.</i> | $C^{40} H^{26} Cl^6$ | $H^2 Cl^2$ <i>id.</i> |
| $C^{40} H^{26} Cl^6$ | Cl^4 | <i>id.</i> | $C^{40} H^{24} Cl^8$ | $H^2 Cl^2$ <i>id.</i> |

Et ainsi de suite.

Supposons que l'on ait un mélange de 1 atome du premier hydrochlorate avec 2 du second, il donnera à l'analyse la formule suivante :



C'est-à-dire que si l'on en retranche d'abord $H^2 Cl^2$, le reste de l'hydrogène et du chlore devra donner une somme égale à 32 ; et on devra, en faisant bouillir l'hydrochlorate avec la potasse, obtenir le radical, dans lequel le nombre des atomes du carbone sera à la somme des atomes du chlore et de l'hydrogène comme 40 est à 32.

Si on avait un mélange des quatre hydrochlorates, un atome de chaque, à l'analyse et par la potasse, il devrait donner la même chose que précédemment, c'est-à-dire $C^{40} H^{27} Cl^6 + H^2 Cl^2$.

J'ai vu que les choses se passaient ainsi ; en voici la preuve :

En faisant passer du chlore dans le camphène, il est entièrement absorbé dans le commencement sans dégagement sensible d'acide hydrochlorique, ce qui est conforme à la première équation ; car, à mesure que cet acide se forme, il sature le nouveau radical.

On pourrait croire qu'en faisant agir pendant cinq à six heures le chlore sur une dizaine de grammes de camphène placés dans un tube, il est difficile de juger s'il ne se dégage pas d'acide hydrochlorique ; cependant la réaction se passe comme je l'ai indiqué ; car si l'acide hydrochlorique ne se combinait pas avec le nouveau radical formé, il serait absorbé par le camphène non attaqué, et il se formerait du camphre artificiel : or, je n'ai pu en découvrir dans les produits que j'ai obtenus ; et je me suis assuré directement que le camphre artificiel n'était pas détruit par un excès de chlore à froid.

Ayant arrêté l'opération, je fis l'analyse du produit après l'avoir légèrement chauffé pour en chasser le chlore et l'acide hydrochlorique non combinés. Il m'a donné sur cent parties :

| | Trouvé. | Calculé. |
|---------------------|---------|----------|
| Carbone | 58,0 | 57,0 |
| Hydrogène | 7,5 | 7,3 |
| Chlore | 34,5 | 35,7 |
| | <hr/> | <hr/> |
| | 100,0 | 100,0 |

Le calcul a été fait sur cette formule $C^{40} H^{29} Cl^{12}$, qui représente un mélange de cinq atomes d'hydrochlorate de chlorocamphénase, et de un atome d'hydrochlorate de chlorocamphénèse. Ayant fait bouillir ce mélange avec une dissolution de potasse dans l'alcool, en renouvelant celle-ci trois fois, j'ai obtenu une huile qui m'a donné sur cent parties :

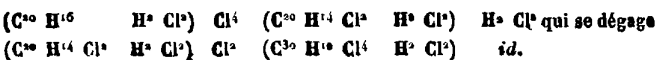
| | Trouvé. | Calculé. |
|---------------------|---------|----------|
| Carbone | 69,2 | 68,5 |
| Hydrogène | 8,6 | 8,3 |
| Chlore | 22,2 | 23,2 |
| | <hr/> | <hr/> |
| | 100,0 | 100,0 |

Le calcul a été fait sur cette formule $C^{10} H^{20} Cl^{15}$, ce qui est le radical de la combinaison précédente, c'est-à-dire un mélange de cinq atomes de chlorocamphénase avec un atome de chlorocamphénèse. Ayant voulu continuer l'action du chlore sur l'hydrochlorate, et voyant qu'à froid l'attaque était très lente, je fis chauffer la liqueur ; mais la température s'étant trop élevée, l'hydrochlorate fut décomposé, et j'obtins une huile noire et épaisse.

Chlorures de Citrène.

Les réactions du chlore sur le citrène devaient être analogues à celles du camphène, du naphthalène, etc. Comme je ne possédais qu'une petite quantité de camphre artificiel de citron, je craignis d'obtenir trop peu de citrène en le décomposant par la chaux. Je fis alors passer directement le chlore sur le camphre artificiel de citron, espérant ainsi obtenir les mêmes produits qu'avec le citrène.

J'ai fait voir que par le chlore on donnait naissance aux mêmes corps en se servant soit d'éthérène, soit d'éther hydrochlorique. Il devait en être de même du camphre artificiel de citron, et on devait produire les réactions indiquées dans le tableau suivant :



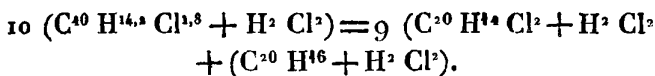
Et ainsi de suite.

Je fis donc chauffer légèrement du camphre artificiel de citron pendant que j'y faisais passer un courant de chlore. L'action fut assez longue ; il se dégagait de l'acide hydrochlorique. J'arrêtai l'opération lorsque le produit liquide ne donna plus de cristaux de camphre artificiel

par le refroidissement ; je le fis légèrement chauffer pour en chasser le chlore et l'acide hydrochlorique non combinés, puis je le soumis à l'analyse, qui m'a donné sur cent parties :

| | Trouvé. | Calculé. |
|----------------|---------|----------|
| Carbone..... | 44,6 | 44,8 |
| Hydrogène..... | 6,0 | 5,9 |
| Chlore..... | 49,4 | 49,3 |
| | <hr/> | <hr/> |
| | 100,0 | 100,0 |

Cette analyse peut se représenter par un mélange de 9 atomes d'hydrochlorate de chlorocitrénase avec 1 atome d'hydrochlorate de citrène, ou par la formule.



Ce mélange, qui n'est presque composé que d'hydrochlorate de chlorocitrénase, est l'analogue de la liqueur des Hollandais, ou bien le chlorure de citrène, suivant la manière de voir de quelques chimistes.

Sur une nouvelle Série des Combinaisons volatiles du Chlore ;

PAR HENRI ROSE.

(Traduit de l'allemand par PHILIPPE WALTER.)

Jusqu'à présent, pour déterminer la composition des combinaisons volatiles du chlore, on ne croyait pas avoir besoin de les soumettre à l'analyse quantitative. Presque généralement, on se contentait de les décomposer

par l'eau dans le but de les transformer en acide chlorhydrique et en oxide du second radical de la combinaison. De la composition connue de l'oxide obtenu on déduisait (théoriquement) la composition du chlorure.

Depuis la découverte du chromate de perchlorure de chrome, combinaison volatile du chlore, qui, en se décomposant au moyen de l'eau, se comporte comme un chlorure de chrome pur (1), qui correspond à l'acide chromique, cette manière d'envisager la composition des combinaisons volatiles du chlore ne peut plus être généralement admise. Il me paraît, à présent, absolument nécessaire d'analyser quantitativement les combinaisons volatiles du chlore dans la préparation desquelles on emploie un corps oxigéné, si on veut éviter une erreur dans la détermination de leur composition.

C'est pourquoi j'ai soumis quelques unes de ces combinaisons volatiles du chlore déjà connues à une analyse quantitative, et je les ai trouvées en effet d'une composition différente de celle admise jusqu'à présent.

Chloride de tungstène.

Ce chloride a été découvert par Wœhler, qui le prépare en chauffant de l'oxide de tungstène dans un courant de chlore. L'oxide se change alors en acide tungstique, qui, après l'opération, reste dans l'appareil, et en chloride de tungstène qui se volatilise et qui est recueilli à part (2). Ce chloride a la propriété de se décomposer dans l'eau, en acide chlorhydrique et en acide tungstique; et c'est cette propriété même qui l'avait fait considérer

(1) *Annales de Poggendorff*, XXVII, p. 570.

(2) *Idem*, II, p. 356.

comme un chlorure de tungstène qui, par sa composition, correspondait à l'acide tungstique. M. Malaguti croit avoir confirmé par une analyse cette composition, ayant trouvé par des expériences quantitatives que le chlorure de tungstène obtenu par l'action du chlore sur l'oxide de tungstène, était composé en centièmes de 47,4 de tungstène et 54,89 de chlore (1). J'ai retiré l'oxide de tungstène qui m'a servi à la préparation du chlorure, de l'acide tungstique par une réduction au moyen de l'hydrogène, en ménageant la chaleur pour éviter une réduction complète d'une partie de l'acide en métal.

Si sur l'oxide ainsi préparé on fait passer un courant de chlore sec, on obtient un chlorure mêlé de chlorure rouge de tungstène, qui correspond à l'oxide de ce métal ; à la partie supérieure de la boule de verre, dans laquelle on chauffe l'oxide de tungstène ; et pendant que l'on y fait passer le courant de chlore, il se dépose une matière qu'on ne pourrait volatiliser même en chauffant la boule de verre aussi fortement qu'elle pourrait le supporter. En chauffant légèrement le chlorure obtenu, on le sépare du chlorure rouge beaucoup moins volatil. Si l'on chauffe le chlorure trop fortement et d'une manière brusque, il se formerait du chlorure rouge et il resterait un résidu non volatil, semblable à la matière obtenue pendant la préparation du chlorure. Ces deux produits sont de l'acide tungstique.

Cette décomposition nous fait déjà présumer que le chlorure n'est pas composé seulement de chlore et de tungstène, mais qu'il doit *contenir de l'oxygène*. On voit aussi ensuite qu'il est impossible d'obtenir le chlorure

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, t. LX, p. 278.

exempt de tout mélange d'acide tungstique, quand on veut le débarrasser par une légère chaleur du chlorure qui l'accompagne. Enfin, on ne peut préparer que de petites quantités de chlorure, surtout si les tubes de verre, soudés à la boule dans laquelle on chauffe l'oxide de tungstène, ne sont pas d'un diamètre assez grand; car le chlorure de tungstène formé, qui se rassemble près de l'ouverture du tube, dans la boule chauffée par la lampe à esprit de vin, dépose bientôt, par sa décomposition, tant d'acide tungstique que le tube s'obstrue, ce qui fait éclater la boule chauffée.

0^{gr},2375 de chlorure furent dissous dans l'ammoniaque aqueuse, l'acide tungstique, mélangé au chlorure, est resté insoluble; la dissolution évaporée presque à siccité et la masse desséchée et calcinée, a donné 0^{gr},1985 d'acide tungstique, ce qui correspond à 66,67 de tungstène dans la combinaison analysée. Cette quantité de tungstène est de beaucoup trop considérable et n'est pas applicable à aucune combinaison formée seulement de chlore et de tungstène.

Mais comme le chlorure contient évidemment de l'oxygène, et en outre une petite quantité d'acide tungstique qui se forme dans la préparation, et principalement dans la purification du chlorure, quand on veut le débarrasser du chlorure rouge qui l'accompagne, la quantité de tungstène obtenu correspond évidemment à une composition formée de 2 atomes d'acide tungstique et 1 atome de chlorure de tungstène, correspondant à l'acide tungstique, dont la formule est $2 \ddot{W} + \underline{W} \underline{Cl}^s$, et qui, d'après cette formule, contient en centièmes 64,80 de tungstène, 24,25 de chlore. 10,95 d'oxygène.

La combinaison qu'on regardait donc comme un chlorure de tungstène est un tungstate de chlorure de tungstène, dont la composition est analogue à celle du chromate de chlorure de chrome $2 \ddot{Cr} + Cr \underline{Cl^5}$. Cette combinaison me paraît d'autant plus remarquable que l'acide tungstique, qui seul est une des substances les plus fixes, s'y trouve à l'état volatil.

En chauffant subitement le tungstate de chlorure de tungstène, il se décompose en acide tungstique, en chlorure de tungstène rouge et en chlore. L'acide tungstique se dépose sous forme d'une masse jaune claire, dont la teinte passe quelquefois au vert. Le sublimé apparent qui se forme à la partie supérieure de la boule de verre fortement chauffée, provient de la décomposition partielle du tungstate de chlorure de tungstène qui s'y est déposé au moment de l'action du chlore sur l'oxide de tungstène. Cet acide tungstique est très difficilement soluble, ou, pour ainsi dire, insoluble dans l'ammoniaque. Il est possible que l'acide tungstique qui reste insoluble dans l'ammoniaque aqueuse, quand on y dissout la combinaison volatile du chlore, doive cette propriété et son origine à une décomposition au moyen d'une forte chaleur.

J'ai préparé l'oxide de tungstène pour d'autres expériences, en chauffant ensemble un mélange de tungstate de soude et de chlorhydrate d'ammoniaque. Cet oxide, soumis à l'action du chlore, m'a fourni une plus grande quantité de chlorure de tungstène rouge que l'oxide obtenu par la réduction, au moyen de l'hydrogène, probablement parce qu'il contenait du tungstène métallique. Comme j'étais obligé de chauffer ce tungstate de chlorure

de tungstène plus long-temps et plus souvent pour le débarrasser du chlorure de tungstène rouge que celui obtenu par le premier procédé : il contenait , par cette raison , plus d'acide tungstique mélangé ; 0^{gr}581 traités par l'ammoniaque aqueuse, ont laissé de l'acide tungstique qui ne s'est pas dissous. La dissolution évaporée jusqu'à siccité, desséchée et calcinée, a fourni 0^{gr}502 d'acide tungstique correspondant à 68,92 de tungstène.

Je ne peux , du reste , m'expliquer la différence qui existe entre les résultats de mes expériences et ceux obtenus par M. Malaguti , chimiste connu par son exactitude.

Perchloride de molybdène.

Ce chloride a été obtenu pour la première fois par Berzélius, en traitant l'oxide de molybdène par le chlore gazeux.

Comme traité par l'eau il se décompose en acide molybdique et en acide chlorhydrique, il pouvait , à juste titre, être regardé comme un chloride qui , par sa composition, correspondait à l'acide molybdique.

J'ai préparé cette combinaison avec de l'oxide de molybdène brun obtenu par une réduction de l'acide molybdique à une douce chaleur. J'ai pensé que par ce moyen, et surtout en prenant la précaution de ne pas changer tout l'acide en oxide, j'obtiendrais ce dernier plus facilement exempt de molybdène métallique : ce qui est impossible en chauffant ensemble un mélange de molybdène, de soude et de chlorhydrate d'ammoniaque. L'oxide préparé par ce dernier procédé, est d'un noir foncé et donne toujours, traité par le chlore, outre le perchloride de molybdène, un chlorure de molybdène

rouge, qui correspond à l'oxide de molybdène, chlorure qui ne se forme que par l'action du chlore sur le molybdène métallique. Le perchloride de molybdène ne se dissout pas parfaitement bien dans l'eau, la dissolution est légèrement laiteuse, à cause d'un peu d'acide molybdique qui se sépare ; mais en y ajoutant de l'ammoniaque, elle devient claire et transparente.

1^{er} 010 de perchloride de molybdène furent dissous dans de l'eau chargée d'ammoniaque, la dissolution rendue très acide par une addition d'acide azotique, fut traitée par une solution d'azotate d'argent, le précipité considérable qui s'était d'abord formé a diminué de beaucoup en chauffant la liqueur. Par le refroidissement, il s'était déposé beaucoup de molybdate d'argent, quoique la dissolution contint un grand excès d'acide azotique, c'est pourquoi je fus obligé de laver continuellement le chlorure d'argent avec de l'acide azotique chaud, pour en éloigner le molybdate d'argent ; mais quelques traces de chlorure d'argent furent entraînées en même temps. Quoique le lavage fût répété plusieurs fois, le chlorure d'argent ne paraissait pas être parfaitement pur, parce qu'il ne noircissait pas, exposé à la lumière solaire. Fondu, il pesait 1,401 : ce qui correspond en centièmes à 34,22 de chlore. Le chlorure d'argent fut fondu avec le carbonate de soude, la masse refroidie fut traitée par l'eau ; l'argent métallique séparé par un filtre et la dissolution rendue acide par l'acide chlorhydrique, fut traitée par un courant d'hydrogène sulfuré, il s'y forma alors un léger précipité brun, du sulfure de molybdène. Cette expérience nous démontre que pour faire une analyse exacte de cette combinaison, il faut d'abord éloigner de la dissolution l'acide molybdique, avant de procéder à

la détermination du chlore par la voie ordinaire, l'azotate d'argent.

0^{gr},866 de la combinaison furent dissous dans l'ammoniaque, la dissolution rendue acide par l'acide azotique fut traitée par un courant d'hydrogène sulfuré. Le sulfure de molybdène brun obtenu fut recueilli sur un filtre pesé d'avance; mais la précipitation parfaite du sulfure de molybdène présente beaucoup de difficulté. On sait généralement qu'une dissolution d'acide molybdique dans les acides se change, par la première action de l'hydrogène sulfuré, en une dissolution bleue: ce n'est que par un excès d'hydrogène sulfuré que l'acide molybdique est précipité assez complètement sous la forme de sulfure de molybdène brun. Mais la dissolution séparée du précipité et les eaux de lavage sont ordinairement encore colorées en bleu; je les ai chauffées et je les ai traitées par de l'eau chargée d'hydrogène sulfuré; par ce moyen, j'en ai séparé une petite quantité de sulfure de molybdène brun. Cette opération fut répétée à plusieurs reprises et les petites quantités de sulfure de molybdène obtenu furent ajoutées au premier précipité obtenu. Enfin, après beaucoup de peine, j'ai obtenu une dissolution non incolore, mais colorée faiblement en vert qui, chauffée après une nouvelle addition d'eau chargée d'hydrogène sulfuré, ne donnait plus de précipité de sulfure de molybdène.

Cette dissolution, traitée par une dissolution de sulfate de deutroxyde de cuivre, pour la débarrasser de l'hydrogène sulfuré à l'état de sulfure de cuivre, et ensuite par une dissolution d'azotate d'argent, a donné 1^{gr},226 de chlorure d'argent qui, essayé, a été reconnu être parfaitement exempt d'acide molybdique. La quantité de chlorure d'argent obtenu correspond, en centièmes,

à 34,93 de chlore, qui se trouvent dans la combinaison.

Le sulfure de molybdène, desséché avec précaution, fut pesé, et une certaine quantité fut ensuite chauffée dans un courant d'hydrogène sec, jusqu'à ce qu'on eût remarqué que le dégagement de soufre avait complètement cessé, et que tout fût changé en sulfure de molybdène gris ($Mo S^2$). Une expérience préalable m'avait appris que le sulfure de molybdène gris qui se rencontre dans la nature, à l'état de pureté, n'éprouve aucun changement, quand on le chauffe dans un courant d'hydrogène. La quantité du sulfure de molybdène gris, qui se trouvait dans la masse totale du sulfure de molybdène brun obtenu était de 0,6729, qui correspondent, en centièmes, à 46,47 de molybdène, dans la combinaison analysée.

Le résultat de ces pénibles recherches est donc 46,47 de molybdène et 34,93 de chlore. On voit, par la marche de l'analyse, que le résultat ne peut qu'approcher de la vérité; il est impossible d'éviter une petite perte tant en molybdène qu'en chlore.

Cependant le résultat obtenu s'approche plus qu'on ne serait porté à le présumer de celui que donnerait le calcul d'une combinaison correspondante au chromate de chlorure de chrome et au tungstate de chlorure de tungstène, c'est-à-dire 2 atomes d'acide molybdique et 1 atome de chlorure de molybdène qui correspond, dans sa composition, à l'acide molybdique. La composition calculée en centièmes d'une combinaison, représentée par la formule $2 Mo + Mo Cl^3$, est celle-ci : 48,22 de molybdène, 35,66 de chlore, 16,12 d'oxygène.

J'ai essayé en vain de préparer le molybdate de chlorure de molybdène par un autre procédé que par le moyen du chlore et de l'oxide de molybdène ; je fis dissoudre l'acide molybdique dans l'acide sulfurique concentré ; si on soumet cette dissolution, mêlée de chlorure de sodium, à la distillation, il ne se dégage que du gaz chlorhydrique, sur la fin l'excès d'acide sulfurique passe entraînant un peu d'acide molybdique.

La préparation de cette combinaison réussit mieux en mêlant de l'acide molybdique avec du sulfate de potasse, ajoutant de l'acide sulfurique concentré, et en évaporant ce mélange au point que, placé dans une cornue de verre, il ne se dégage plus d'acide sulfurique. Si on ajoute alors au mélange, et dans la cornue, du chlorure de sodium, et qu'on chauffe de nouveau, on obtient du molybdate de chlorure de molybdène, mais dont la teinte est brunâtre. A la fin de l'opération, on voit paraître une petite quantité d'un sublimé rouge : c'est du chlorure de molybdène. La combinaison obtenue par ce procédé n'est pas aussi pure que celle préparée au moyen de l'oxide de molybdène et du chlore, surtout si le premier est exempt de tout molybdène métallique.

Les combinaisons volatiles de l'acide chrômique, de l'acide tungstique et de l'acide molybdique, avec les chlorides de leurs métaux, ont toutes une composition analogue, aussi bien que les acides et les chlorides mêmes dont elles sont composées. Il paraît qu'il n'y a que les acides composés de 1 atome de radical et de 3 atomes d'oxigène qui soient capables de former des combinaisons avec les chlorides dont la composition correspond à la leur, et qui probablement ne peuvent pas exis-

ter isolées. Je n'ai pas réussi à produire des combinaisons analogues avec les acides et les chlorides d'une composition différente de celle que je viens d'indiquer.

Le chlorure de manganèse vert, découvert par Dumas, qui correspond à l'acide manganique et qui, dans ses propriétés, montre beaucoup d'analogie avec le chromate de chlorure de chrome, appartient probablement à cette même classe de combinaisons de chlore volatiles : opinion que j'ai énoncée, il y a déjà quelque temps (1) : j'en ai obtenu trop peu pour pouvoir en faire une analyse quantitative.

Dans un autre Mémoire, j'ai déjà fait connaître que je n'ai pu obtenir un séléniate de chlorure de sélénium (2); cependant j'ai réussi à préparer un sulfate de chlorure de soufre, dont le chlorure correspond à l'acide sulfurique. Cette combinaison diffère, par son mode de composition, de celles que nous venons de décrire. Les propriétés et le procédé pour l'obtenir seront l'objet d'un autre Mémoire.

Annales de Poggendorff.

(1) Annales de Poggendorff, XI, p. 165.

(2) Idem, XXVII, p. 574.



OBSERVATIONS METEOROLOGIQUES — OCTOBRE 1897.

| 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 0°. | Therm. exter. | Hg ⁷⁵ | Barom. à 0°. | Therm. exter. | Hg ⁷⁵ | Barom. à 0°. | Therm. exter. | Hg ⁷⁵ | Barom. à 0°. | Therm. exter. | Hg ⁷⁵ | Maxim. | Minim. | | |
| 1 | 757,00 | +16,0 | | 757,16 | +19,9 | | 757,23 | +17,9 | | 758,82 | +15,9 | | 21,5 | +11,5 | Couvert. | S. O. |
| 2 | 761,79 | +16,6 | | 761,85 | +19,6 | | 761,44 | +20,9 | | 769,57 | +14,4 | | 21,8 | +14,4 | Couvert. | S. S. O. |
| 3 | 762,42 | +12,5 | | 761,61 | +18,4 | | 760,22 | +21,6 | | 760,02 | +16,0 | | 21,9 | +9,9 | Très vapoureux. | S. S. O. |
| 4 | 759,71 | +13,8 | | 759,65 | +19,4 | | 759,70 | +20,4 | | 761,16 | +18,2 | | 21,5 | +10,9 | Couvert. | S. S. E. |
| 5 | 765,92 | +14,2 | | 763,01 | +16,9 | | 763,64 | +17,2 | | 764,14 | +18,1 | | 18,0 | +12,4 | Nuageux. | N. O. |
| 6 | 765,57 | +17,6 | | 762,89 | +18,6 | | 762,06 | +16,4 | | 761,54 | +14,6 | | 18,6 | +11,9 | Couvert. | S. O. |
| 7 | 763,49 | +15,2 | | 762,55 | +13,8 | | 761,98 | +17,6 | | 765,06 | +17,6 | | 17,5 | +11,8 | Nuageux. | N. |
| 8 | 765,48 | +12,2 | | 762,79 | +16,4 | | 762,07 | +16,8 | | 761,55 | +14,6 | | 17,5 | +8,5 | Nuageux. | N. O. |
| 9 | 765,43 | +12,1 | | 765,76 | +13,5 | | 765,76 | +18,5 | | 765,56 | +9,2 | | 15,9 | +9,6 | Nuageux. | N. |
| 10 | 766,92 | +10,0 | | 766,76 | +14,4 | | 766,08 | +15,4 | | 766,96 | +11,5 | | 15,9 | +5,7 | Serein. | N. N. O. |
| 11 | 767,89 | +8,9 | | 767,61 | +13,1 | | 767,61 | +16,2 | | 767,51 | +11,5 | | 16,6 | +5,2 | Serein. | N. E. |
| 12 | 767,47 | +10,5 | | 767,09 | +14,6 | | 766,87 | +16,6 | | 766,81 | +12,4 | | 16,7 | +7,9 | Serein. | N. N. E. |
| 13 | 768,08 | +10,9 | | 768,04 | +15,0 | | 767,77 | +15,2 | | 769,65 | +11,0 | | 14,0 | +7,5 | Couvert, brouillard. | N. E. |
| 14 | 771,90 | +8,5 | | 771,84 | +12,9 | | 771,44 | +13,6 | | 772,41 | +9,4 | | 15,5 | +8,7 | Beau. | N. E. |
| 15 | 772,15 | +7,8 | | 771,76 | +11,5 | | 770,58 | +13,5 | | 770,07 | +8,5 | | 15,5 | +5,9 | Beau. | N. E. |
| 16 | 768,54 | +8,5 | | 767,73 | +12,6 | | 766,92 | +13,3 | | 766,02 | +7,4 | | 15,7 | +8,5 | Beau. | N. O. |
| 17 | 767,55 | +7,7 | | 765,60 | +12,3 | | 762,48 | +15,3 | | 762,07 | +10,3 | | 15,7 | +4,2 | Couvert. | N. O. |
| 18 | 761,87 | +10,6 | | 761,89 | +15,4 | | 761,66 | +14,5 | | 765,15 | +19,5 | | 14,5 | +9,5 | Couvert. | N. O. |
| 19 | 766,44 | +12,6 | | 766,90 | +14,0 | | 766,99 | +13,4 | | 768,47 | +10,6 | | 15,9 | +10,7 | Couvert. | N. O. |
| 20 | 771,57 | +11,7 | | 771,08 | +14,7 | | 770,89 | +13,5 | | 772,05 | +11,2 | | 15,2 | +7,8 | Beau. | N. O. |
| 21 | 772,54 | +11,1 | | 772,01 | +14,3 | | 771,41 | +14,9 | | 770,71 | +10,6 | | 15,2 | +8,2 | Couvert. | N. O. |
| 22 | 767,79 | +9,0 | | 768,25 | +10,4 | | 767,97 | +11,8 | | 766,67 | +7,2 | | 19,1 | +5,7 | Brouillard épais. | O. N. O. |
| 23 | 762,41 | +7,0 | | 761,12 | +12,5 | | 758,82 | +15,2 | | 757,49 | +10,4 | | 15,9 | +4,0 | Eclaircies. | S. S. O. |
| 24 | 753,28 | +10,1 | | 753,90 | +11,9 | | 749,27 | +15,4 | | 747,04 | +12,9 | | 15,7 | +8,0 | Couvert. | S. O. |
| 25 | 749,47 | +7,7 | | 750,54 | +9,5 | | 751,11 | +9,5 | | 755,55 | +5,0 | | 14,0 | +6,5 | Très nuageux. | S. O. |
| 26 | 760,12 | +8,3 | | 760,64 | +9,4 | | 760,01 | +10,4 | | 759,65 | +5,0 | | 11,0 | +2,0 | Nuageux. | N. O. |
| 27 | 753,07 | +8,5 | | 752,54 | +10,3 | | 750,52 | +11,3 | | 751,71 | +8,0 | | 11,0 | +3,9 | Couvert. | S. O. |
| 28 | 752,82 | +5,1 | | 751,05 | +7,8 | | 748,05 | +10,3 | | 744,04 | +7,7 | | 10,6 | +2,9 | Vapoureux. | S. S. E. |
| 29 | 746,24 | +8,2 | | 746,95 | +11,5 | | 747,21 | +10,7 | | 747,45 | +7,0 | | 11,7 | +5,8 | Très nuageux. | O. S. O. |
| 30 | 747,58 | +12,6 | | 747,92 | +15,6 | | 746,97 | +15,5 | | 745,90 | +15,4 | | 11,5 | +3,7 | Couvert. | S. O. |
| 31 | 746,72 | +10,7 | | 746,60 | +11,5 | | 746,97 | +9,4 | | 750,05 | +6,0 | | 11,5 | +3,1 | Couvert. | O. S. O. |
| 1 | 762,47 | +14,0 | | 762,30 | +17,3 | | 761,82 | +17,9 | | 762,30 | +15,9 | | 19,0 | +10,5 | Moyenne du 1 ^{er} au 10. | Puie en centimèr. 65 |
| 2 | 768,02 | +9,7 | | 767,76 | +15,4 | | 767,85 | +14,5 | | 767,82 | +10,5 | | 14,7 | +6,7 | Moyenne du 11 au 20. | Cour. 2,838 |
| 3 | 755,79 | +8,7 | | 755,54 | +11,1 | | 754,54 | +11,7 | | 754,16 | +8,4 | | 12,4 | +5,5 | Moyenne du 21 au 31. | Terrasse. 2,189 |
| | 761,39 | +10,7 | | 761,39 | +15,9 | | 761,11 | +14,6 | | 761,25 | +10,8 | | 15,5 | +7,4 | Moyennes du mois | 11,5 |

*Sur la Propagation du Courant Electrique dans
les Liquides ;* •

PAR M. CHARLES MATTEUCCI.

La propagation du courant électrique, dans les corps conducteurs solides et liquides, a été depuis long-temps le sujet de recherches profondes et étendues, et la célébrité des plus grands physiciens de notre époque, Arago, Ampère, Becquerel, Faraday, de La Rive, etc., est attachée à plusieurs découvertes sur cette partie de la science électrique. Cette mine est pourtant bien loin d'être entièrement exploitée, et les efforts des physiciens, sur ce sujet, ne cessent jamais d'être couronnés de quelques découvertes importantes.

Ce travail est le fruit de recherches commencées depuis trois ans, et poursuivies constamment : j'ai tâché, dans l'exactitude de mes expériences, d'apporter quelque remède au défaut de mes moyens expérimentaux, et de le rendre par là le moins indigne qu'il fût possible de la considération des savans. Je vais expliquer plus clairement l'objet de mon travail.

Toutes les fois que le courant d'une pile est transmis par un arc conducteur en partie métallique, en partie liquide, nous pouvons modifier de plusieurs manières son intensité (j'entends dans tout ce Mémoire, par intensité du courant électrique, son action sur l'aiguille aimantée du galvanomètre, sans attacher à ce mot aucune

valeur théorique). Nous en connaissons de deux ordres différens ; les premiers se rapportent à la puissance de la pile, les autres à la nature du réophore (j'entends par réophore l'ensemble des électrodes et du liquide conducteur). Les élémens qui constituent la force de la pile sont : les nombres de couples, l'étendue ou la surface de ces couples, et enfin, la nature du liquide interposé entre les couples et celle-ci, regardée sous le point de vue de l'action chimique qu'il exerce sur les deux métaux et sur celui de sa conductibilité. Quant aux élémens du réophore, nous avons, 1° la nature ou composition chimique du liquide ; 2° sa température ; 3° le volume du liquide considéré dans ses trois dimensions ; 4° l'étendue et la nature des électrodes. C'est l'influence à la fois séparée et réunie de ces derniers élémens du réophore sur l'intensité du courant, que je me suis proposé d'étudier en modifiant en même temps la force de la pile, et par là l'intensité originaire du courant. Après, je me suis occupé de déterminer l'influence des diaphragmes métalliques et liquides placés sur la route du courant, sur son intensité. Enfin, j'ai achevé ce travail par des recherches sur les modifications apportées sur l'intensité du courant, suivant la direction dans laquelle ce courant marche à travers le réophore.

Avant de commencer l'exposition de mes recherches, je dirai quelques mots sur mes appareils et sur ma méthode d'observation. Les piles que j'ai employées sont faites de lames de zinc et de cuivre ; j'en ai employé de dimensions différentes et disposées quelquefois en colonnes, quelquefois en auges. J'aurai soin de rappeler, toutes les fois que je décrirai les phénomènes observés,

laquelle de ces piles le courant a été produit. J'ai
 ay^r fait usage, depuis mes premières recherches,
 e^r une pile que j'appellerai à *force constante*. La con-
 struction est à peu près la même que celle employée par
 M. Daniel, et comme ce savant m'a devancé dans la pu-
 blication, je n'en dirai que peu de mots. Ce n'est, en
 dernière analyse, que l'exécution d'une idée publiée dans
 le temps par M. Becquerel ; cette pile à force constante
 se compose d'une série de petites boîtes rectangulaires
 en bois verni, dont chacune est coupée en deux, de
 manière à en faire trois cavités ; deux lames de cuivre
 sont logées dans les deux cavités extrêmes ; celles-ci sont
 séparées de la moyenne par un morceau de membrane.
 La cavité du milieu a au fond un trou dans lequel passe
 un tube de verre qui arrive au dessous de la boîte et
 se termine par un tube presque capillaire. Une autre
 boîte rectangulaire, également en bois et très longue, est
 fermée à trois centimètres au dessus des boîtes de la
 pile ; elle a au fond une série de trous qui correspondent
 aux cavités moyennes de la pile, et ces trous se termi-
 nent encore par des tubes de verre semblables à ceux des
 boîtes de la pile. Les cavités extrêmes de chaque boîte
 sont pleines d'une solution de sulfate de cuivre saturée.
 Dans celle du milieu, se trouve la lame de zinc amal-
 gamée sur sa surface, plongée dans une solution nitro-
 sulfurique. Cette même solution est versée dans la cavité
 supérieure, et comme l'écoulement est égal ou presque
 égal pour tous les tubes, on conçoit très aisément de
 quelle manière le liquide qui mouille ce zinc se trouve
 renouvelé. Les lames de cuivre ne souffrent aucune ac-
 tion chimique de la part de la solution saturée du sulfate

de cuivre où elles plongent. L'intensité du courant déterminée par des galvanomètres, et j'ai dû quelquefois tenir compte de la déviation primitive. Quand on opère avec des arcs en partie liquides et très bons conducteurs, l'intensité des courans secondaires est si grande qu'on ne peut pas toujours attendre de déviation fixe (1); on finirait par n'avoir rien, et même par avoir un courant inverse à celui de la pile. Ces instrumens avaient une sensibilité plus ou moins grande, et étaient construits de la manière ordinaire. Lorsque j'ai voulu étudier la conductibilité relative d'un certain réophore, j'ai employé le galvanomètre à fil double. La table des intensités était déterminée par la méthode décrite par M. Becquerel. Les électrodes étaient en général des lames ou des fils de platine; il faut avoir le plus grand soin de tenir ces lames très polies : on les mouille pour cela dans une solution d'acide sulfurique un peu chaude, et ensuite on les lave plusieurs fois dans l'eau distillée. Il est encore nécessaire de se mettre à l'abri des polarités secondaires qui se dé-

(1) Cette déviation *primitive* devant être regardée comme l'effet du mouvement impulsif, par lequel la vitesse communiquée à l'aiguille est proportionnelle à son intensité depuis 0° jusqu'à la fin de l'arc parcouru, ne peut certainement s'exprimer de la même manière que la force qui produit la déviation *fixe*; tandis qu'en effet, dans ce dernier cas, le courant s'exprime par la tangente de l'arc de déviation fixe : dans l'autre, il ne peut s'exprimer que par la corde de l'angle de déviation primitive comme pour le mouvement d'un pendule. Toutefois, m'étant assuré par un grand nombre d'expériences qu'on a toujours la même déviation primitive lorsque la force de la pile est constante et que rien n'est changé dans l'arc intermédiaire, on peut bien se servir de cette déviation primitive pour comparer entre eux des courans d'intensité différente.

eloppent si aisément sur le platine. J'ai employé pour cela plusieurs moyens qui m'ont réussi également ; d'abord on n'a qu'à laisser écouler quatre à cinq minutes entre chaque expérience pour voir disparaître presque complètement ces courans secondaires, surtout lorsqu'il s'agit de courans originaires faibles, et de liquides réopores très peu conducteurs. On y réussit encore plus vite en réunissant par un fil métallique les deux électrodes après les passages du courant primitif. La circulation des courans secondaires s'établit, et la polarité disparaît par là plus aisément. On peut encore, et cette méthode m'a très bien réussi, faire passer le même courant originaire dans une direction opposée relativement aux électrodes et pour le même temps ; les polarités secondaires sont par là détruites à l'instant. En général, je n'ai jamais fait un second passage de courans sans m'être assuré d'avance que les polarités secondaires avaient disparu. Avec les autres piles, qui n'étaient pas à force constante, j'avais toujours soin de m'assurer que la force de la pile n'avait pas sensiblement changé. J'ai encore étudié quel était l'effet des membranes que j'ai dû employer très souvent dans le cours de ces expériences : lorsqu'elles sont fraîches et plongées dans le liquide pendant une demi-heure, elles cessent d'affaiblir les courans qu'on fait passer à travers ; elles s'opposent encore aux mélanges de liquides pendant un temps assez long pour servir très bien dans les expériences de ce genre. Je crois inutile de décrire tous les autres moyens pratiqués dans ces expériences ; ils sont connus de tous les physiciens habitués à ce genre de recherches.

M'étant proposé d'étudier de quelle manière le cou-

rant électrique , mesuré par son action sur l'aiguille aimantée , se trouve modifié dans son passage à travers des liquides , par la force différente de la pile et par la nature variable du réophore ; j'ai dû revenir sur l'examen de la nature même du courant électrique : je rappellerai en peu de mots l'état actuel de nos connaissances. Nous savons définitivement que la force électrolytique d'un courant dépend, dans une couple élémentaire , de l'intensité de l'action chimique qui l'a développée ; tandis que la quantité de cette action dérive de la quantité du métal dissous ou de la quantité d'action chimique électro-générante. C'est ainsi que , si un courant n'a pas par défaut d'action chimique un certain degré de force électrolytique , on ne parvient pas à le lui donner en augmentant sa quantité. M. de La Rive admet de plus que toute action chimique donne au courant qu'elle développe un caractère électro-chimique individuel ; nous savons encore qu'en accroissant le nombre des couples d'une pile, on n'ajoute rien à la quantité d'électricité développée. C'est ainsi que l'action magnétique du courant d'une pile ne diffère pas de celle d'une seule de ces couples, la plus faible, si le courant de la pile se trouve entièrement déchargé par un conducteur métallique et assez gros pour que la charge électrique y passe tout entière. Lorsque l'arc n'est pas parfait, comme une portion du courant de la pile prend la route de l'arc et que l'autre se décharge par la pile elle-même , il arrive qu'en accroissant le nombre des couples , et en rendant par là plus mauvais le premier moyen de circulation, une plus grande partie du courant passe par l'arc extérieur , et que son action sur l'aiguille aimantée et sa force électrolytique se trouvent par là

augmentées. Le rapport entre ces deux quantités complémentaires dépend de la conductibilité relative de la pile et de l'arc, et en même temps, par conséquence, de la force et de la construction de cette pile. Nous savons aussi que toute électricité développée par une action chimique ne circule pas : il y en a une partie qui se re-compose sur la surface même du métal positif, et cette partie varie suivant la conductibilité de l'arc intermédiaire ; c'est à elle qu'est dû l'hydrogène développé sur la surface du zinc, tandis que, au courant circulant, est dû l'hydrogène développé sur le métal électro-négatif. Je commencerai par exposer un fait qui peut jeter quelques lumières sur la nature de la force électrolytique. Je suis parvenu à obtenir la décomposition électrolytique, lorsque le courant passait dans les liquides par des électrodes très étroites, tandis que ce même courant ne donnait lieu à aucune décomposition, si les électrodes étaient très étendus (1). Ces expériences me semblent assez intéressantes pour qu'elles méritent d'être décrites avec la plus grande précision : mes couples se composaient d'une lame carrée de zinc amalgamée, qui avait 0^m,03 de côté ; la surface cuivre était double et pliée comme dans la pile de Wollaston : le liquide de la pile était une solution d'acide sulfurique dans de l'eau de puits, dans la proportion d'une partie d'acide et de cent à cent cinquante d'eau. Aux deux plaques étaient soudés

(1) Ce travail était achevé depuis long-temps, lorsque j'ai lu que M. de La Rive, pour les seuls courans électro-magnétiques, était parvenu aux mêmes résultats, et que M. Sturgeon s'était occupé du même sujet.

deux fils de cuivre qui portaient des électrodes en platine ; les plus étendus avaient 5 c. c. , les petites étaient larges $0^m,003$ et découverts pour 8 à 10 millimètres. J'ai préparé encore une solution d'iodure de potassium dans l'eau distillée, faite dans la proportion d'une partie d'iodure et 25 à 50 d'eau distillée. J'ai fait passer le courant d'une seule couple à travers l'iodure de potassium contenu dans deux capsules séparées ; dans une de ces capsules , le courant est transmis par les électrodes plus larges ; dans l'autre , par les étroits. Avant que le passage du courant commence , je verse dans l'iodure quelques gouttes d'une solution d'amidon ; quelques secondes après que le courant circule , les électrodes étroits sont couverts d'une couche bleu-foncé. Sur les électrodes étendus , on n'aperçoit rien de cela , même après avoir prolongé pendant dix heures le passage du courant. Je fais observer que , si le courant n'a qu'un seul passage à faire , la décomposition arrive également avec les électrodes étroits et les larges. J'ai essayé encore à électrolyser un autre liquide ; c'était une solution de sulfate de cuivre saturée à $+ 20^{\circ}$ R. Le courant d'une seule couple , même après un passage long-temps prolongé , ne donne lieu à aucune décomposition , quand même il n'aurait qu'un seul passage à faire à travers les liquides. Deux couples semblables réunies donnent la décomposition avec les électrodes étendus et avec les étroits , lorsqu'un seul passage a lieu. Si le courant passe dans les deux liquides à la fois , il n'y a plus de décomposition que sur les électrodes étroits. J'ai encore électrolysé la solution d'acide sulfurique , celle même qui excitait le courant. Avec une seule couple , je n'ai obtenu trace de

décomposition dans aucun cas; avec deux couples, je n'ai rien observé avec les deux passages; la décomposition arrive si le courant passe par les seuls électrodes étroits, rien avec les larges. Avec trois couples, la décomposition n'a pas lieu encore si les deux passages sont réunis; elle arrive pourtant avec les électrodes étroits et les larges, employés séparément. Enfin, quatre couples donnent la décomposition sur les petits électrodes et rien avec les larges. Je fais observer que toutes ces expériences ont été prolongées long-temps en renouvelant l'acide de la pile de la manière que je l'ai décrit.

Les observations que j'ai rapportées suffisent pour établir que le courant électrique, déchargé dans un liquide, lorsqu'il est transmis par de petits électrodes, est doué d'une intensité électrolytique bien plus grande que celle qu'il aurait s'il était transmis par des électrodes plus étendus. Ce qui mérite encore d'être rapporté, c'est que, toutes les fois qu'on mesure son action sur l'aiguille aimantée, on la trouve plus forte pour le courant qui se décharge par les électrodes étendus; c'est ainsi que, dans la solution d'iodure de potassium, on a 10° avec les électrodes étroits et 50° avec les grands électrodes: il faut pourtant observer que cette différence de déviation ne se prolonge que pour les premiers instans du passage du courant. J'ai voulu encore déterminer quelle était la quantité de zinc qui se dissolvait en produisant ces différens courans. Les passages du courant étaient prolongés dans chaque expérience pour un temps égal: le poids du zinc était pris avant et après l'expérience. Je crois inutile de rapporter ici le grand nombre d'expériences

que j'ai tentées pour en tirer des conclusions générales ; j'observerai seulement que, toutes les fois que le courant élémentaire est obligé de passer à travers un liquide, les bulles d'hydrogène se montrent presque uniquement sur le zinc, et ces bulles croissent en nombre lorsque le liquide, traversé par le courant, vient à s'électroliser. On n'a qu'à mettre en communication métallique le zinc et le platine de la pile pour voir apparaître à l'instant un torrent de bulles d'hydrogène sur la surface de platine, et celles du zinc disparaître complètement. Je résumerai ces résultats dans les conclusions suivantes :

1° Lorsque le courant d'une pile élémentaire, composée d'une lame de zinc amalgamée à sa surface, et d'une lame double de platine, circule par un arc tout métallique, l'hydrogène n'est dégagé que sur la surface de platine, et la quantité de zinc qui se dissout dans ce cas, est bien plus grande que celle qu'on trouve, lorsque le courant développé dans des circonstances identiques circule par un arc partie métallique et partie liquide. C'est ainsi que 135 millig. de zinc se sont dissous dans le même temps que 12 millig. : le liquide de la pile était de l'eau acidulée par l'acide sulfurique dans la proportion de trois cents parties d'eau et cinq d'acide en volumes. Dans le premier cas, l'arc était tout métallique ; dans le second, il y avait une couche d'eau de puits à traverser.

2° Lorsque le courant élémentaire passe à travers un liquide, la quantité d'action chimique électro-générante, mesurée par la quantité de zinc qui est dissoute, dépend principalement du degré d'électrolisation dont elle est douée ; cela arrivant, soit par l'étendue variable des

électrodes, soit par la nature même du liquide traversé. C'est ainsi que, lorsqu'il y a électrolyse produite ou par la petite étendue des électrodes, ou par la facile électrolyse du liquide, on trouve dans ces deux cas la quantité de zinc dissous, plus grande que celle qu'on aurait en faisant passer le même courant, soit par des électrodes plus larges, soit par un liquide plus difficile à électrolyser, dans lesquels cas il n'y aurait pas eu de décomposition. J'ai fait dix expériences successives avec la même disposition dans l'appareil, toujours des lames de zinc égales en étendue, également amalgamées et très peu différentes en poids l'une de l'autre : le liquide acide était toujours le même que celui que nous avons déjà décrit. Dans cinq de ces expériences, le courant a circulé par des électrodes vingt fois plus étendus que ceux des cinq autres expériences. Dans la première, le liquide conducteur était de l'eau de puits, et le galvanomètre marquait 90° de première déviation ; dans les autres, le liquide était une solution d'iodure de potassium dans l'eau distillée ($\frac{1}{800}$), et le galvanomètre a marqué 10° . La circulation du courant fut maintenue pour 30 minutes, et la moyenne du zinc dissous, a été pour les premières de 4 milligrammes, et de 10 millig. pour les autres.

3° Si on fait circuler le courant dans un cas par des électrodes étendus, et dans l'autre par des électrodes très petits, en employant un liquide conducteur électrolysable, dans les deux cas on trouve que la quantité de zinc dissous est plus grande, comme l'est encore l'action magnétique, lorsque le courant circule par les électrodes étendus.

4° Ce même résultat se vérifie lorsque le courant électrique est transmis par des électrodes d'une étendue variable, sans qu'il y ait électrolyse au moins apparente. Ainsi, si on fait passer le courant d'une pile élémentaire dans l'eau de puits par des électrodes très étendus, et un autre courant également développé par des électrodes très petits et dans le même liquide, on n'a électrolyse dans aucun des deux cas, et la quantité de zinc dissous est plus grande pour le courant qui passe par les électrodes étendus. En général, lorsqu'il n'y a pas électrolyse, la quantité de zinc dissous en générant le courant, diminue dans toutes les circonstances qui affaiblissent son action magnétique ; cela arrive par une longueur variable de la couche du liquide ou par la nature différente de ce liquide, pourvu qu'il ne soit pas rendu électrolyse.

5° Lorsqu'au lieu d'une pile élémentaire on en réunit plusieurs couples ensemble, il est bien vrai que la quantité de zinc dissous par chaque lame de zinc, lorsqu'elle est réunie à d'autres, est égale à celle qu'on obtiendrait si chaque couple était employée séparément : il faut pourtant, pour que ce résultat se vérifie, que le courant ou d'une couple, ou d'une pile, circule par un conducteur tout métallique.

Si au contraire le courant est transmis à travers un liquide et dans ce cas l'électrolyse est plus forte par la pile que par la couple élémentaire, la quantité de zinc dissous est plus grande pour les couples réunies, chacune prise séparément, que pour une d'elles employée isolément dans les mêmes circonstances. J'ai pris quatre lames de zinc et je les ai réunies en piles, et le courant

passait par des électrodes de platine dans de l'eau légèrement acidulée ; quatre autres lames égales ont été mises en expérience avec des électrodes très petits , avec électrolyse dans les deux cas. La moyenne d'un grand nombre d'expériences donne 20 millig. de zinc dissous pour chaque lame de la pile à quatre couples, et 16 milligrammes pour une lame employée en pile élémentaire.

Il me paraît bien aisé de concevoir comment une quantité donnée d'électricité, en passant dans un liquide par des électrodes étroits, peut produire un effet électrolytique plus fort que celui qu'il produirait, étant introduit par des électrodes très étendus. La quantité qui se présente, à chaque filet liquide qui touche l'électrode, est bien plus grande dans un cas que dans l'autre : cela peut encore arriver lors même que la quantité d'électricité circulante serait plus faible. J'ai de la peine à admettre que chaque action chimique électrogénérante donne un caractère individuel électrolytique. Cette force électrolytique me paraît dépendre de la quantité d'électricité développée en rapport avec la quantité circulante et avec celle qui se présente dans l'unité de temps, à un certain filet liquide, pris lui aussi pour unité.

PREMIÈRE PARTIE.

De l'influence de la nature du liquide sur l'intensité du courant électrique transmis.

Indépendamment de la décomposition électro-chimique qui accompagne, dans le plus grand nombre des cas, le passage du courant électrique par les liquides, et qui

exerce certainement une très grande influence sur le pouvoir conducteur, il y a pour ces corps le même pouvoir de transmission pour l'électricité qui est propre dans un degré supérieur du charbon et des métaux surtout. Un seul corps, le periodure de mercure, capable de conduire l'électricité sans se décomposer, suffit pour établir ce principe. Nous verrons même, par la suite de ces recherches, que des corps très facilement décomposables par le courant électrique sont loin de posséder le même pouvoir conducteur que d'autres par lesquels le passage du courant se fait sans qu'il arrive aucune décomposition électro-chimique au moins sensible. La recherche de la conductibilité électrique des liquides avait été entreprise d'abord par MM. Gay-Lussac et Thénard, ensuite par M. Marianini, et enfin par moi-même (1). Il faut avouer pourtant que la méthode employée par ces différens observateurs était bien loin d'être exacte et complète. Dans les recherches de M. Marianini, la conductibilité était déterminée en plongeant dans différens liquides une couple voltaïque, et en tenant note au galvanomètre du courant développé. On voit très aisément, comme l'a bien observé M. Becquerel, que dans cette méthode on ne tient point compte de l'intensité différente de l'action chimique et des modifications portées par les nouvelles combinaisons qui se produisent. La méthode que j'ai employée moi-même, quoique exempte

(1) M. Pouillet vient de publier un travail très important sur les courans électriques. Il décrit dans ce mémoire, trop peu connu encore, un procédé très ingénieux pour comparer la conductibilité des liquides et des métaux.

du défaut que j'ai reproché à celle de M. Marianini, n'était jamais propre à donner dans le même temps le rapport entre la conductibilité d'un liquide et celle de l'eau distillée à laquelle on la rapporte. La pile que j'ai employée était encore bien loin de donner un courant de force constante tel qu'il le faut dans ce genre de recherches. Les résultats que je vais exposer sont obtenus avec un galvanomètre à fil double, avec ma pile à force constante, et quatre électrodes en platine, réunis deux à deux et plongés dans le liquide par une même quantité de leur surface. La première question que je me suis proposé de résoudre était celle de savoir si le pouvoir conducteur donné à l'eau par l'addition d'un grand nombre de substances dépendait de la conductibilité dont ces mêmes substances sont douées, liquéfiées par la chaleur. Je me flatte d'avoir réussi à décider cette question en démontrant qu'en effet c'est bien à ce pouvoir qu'on doit la conductibilité acquise dans les solutions aqueuses : étant toutefois ce même pouvoir modifié par celui du dissolvant. D'abord, nous savons, par les recherches de M. Faraday, que certaines substances, quoique liquides par la chaleur, n'acquièrent jamais aucun pouvoir conducteur pour le fluide électrique. Ces mêmes substances, dissoutes en toutes proportions dans l'eau, ne parviennent pas à en augmenter sensiblement la conductibilité : le sucre est principalement dans ce cas. Il est bien vrai que d'autres substances isolantes, quoique liquéfiées, suivant M. Faraday, peuvent augmenter la conductibilité de l'eau dans laquelle elles sont dissoutes : tel est le periodure d'étain ; mais dans ce cas, c'est à la formation de l'acide hydriodique que

cela est dû. J'ai encore déterminé directement la conductibilité de certaines substances fondues, et ensuite je l'ai comparée à celle de leur solution dans l'eau. Le nitrate de potasse fondu m'a donné 42° d'abord, ensuite 44° ; elle s'est accrue jusqu'à 55° , étant de 2° celle de l'eau distillée. L'acétate de plomb m'a donné deux pouvoirs conducteurs différens : dans sa première fusion aqueuse, la conductibilité s'arrête à 16° ; dans la seconde fusion, elle monte à 30° . Il s'agit maintenant de voir la conductibilité des solutions de ces deux sels dans l'eau distillée. D'abord, je ne pouvais pas m'attendre à ce qu'une petite quantité de sel pût donner à une grande quantité d'eau le même pouvoir conducteur que le sel fondu. Nous verrons par la suite comment cette conductibilité se trouve accrue par la quantité toujours plus grande du sel qu'on dissout dans l'eau. J'ai donc préparé une solution d'acétate de plomb, saturée à $+20^{\circ}$ R, et j'ai obtenu précisément 16° de pouvoir conducteur. La solution saturée de nitrate de potasse ne m'a donné que 30° . Le résultat présenté par l'acétate de plomb est évident. Ce sel, dans la première fusion, peut se comparer à sa solution saturée dans l'eau. Le chlorure de calcium, que j'ai ensuite soumis à l'expérience, confirme le résultat précédent; une solution de ce sel, saturée à $+20^{\circ}$ R, m'a donné 44° ; dans sa fusion aqueuse 45° . En continuant à chauffer, son pouvoir conducteur diminue; et, lorsqu'il commence à se solidifier, ce pouvoir se trouve réduit à 35° ; et enfin à 30° . On voit par ces expériences que le pouvoir conducteur du sel fondu vient à s'accroître ou à s'affaiblir par l'action du dissolvant. Je noterai ici qu'aucune décomposition électro-

chimique n'est arrivée dans ces expériences. Pour démontrer encore mieux l'influence exercée par les liquides dissolvans sur le pouvoir conducteur du corps dissous, je rapporterai ici une expérience d'une solution saline faite dans l'alcool. J'ai dissous $\frac{1}{100}$ de sel ammoniac dans l'alcool, sa conductibilité était de 6° ; j'ai ajouté un autre $\frac{1}{100}$ de sel ammoniac et $\frac{1}{100}$ de nitrate de potasse, et le pouvoir conducteur s'est à peine accru. A cette même solution j'ai ajouté encore $\frac{1}{100}$ d'acide nitrique et la conductibilité était de 14° . Ces mêmes substances, ajoutées à l'eau distillée dans la même proportion, m'ont donné 25° . Je rapporterai encore trois exemples de pouvoirs conducteurs déterminés, soit en état de solution saturée dans l'eau, soit dans celui de fusion aqueuse. Le sulfate de zinc fondu donne 43° , et la solution saturée à $+ 20^\circ$ R, donne 42° excédans; le sulfate fondu d'alumine et de potasse donne 42° , et la solution saturée 42° . Le chlorate de potasse a été encore essayé; chauffé lentement, il donne 40° , lorsqu'il est fondu complètement. En continuant à chauffer, la conductibilité s'accroît, monte jusqu'à 47° ; et lorsqu'une substance cristalline commence à paraître au fond du liquide, la conductibilité parvient au maximum de 55° . La solution de chlorate de potasse dans l'eau, saturée à $+ 20^\circ$ R, ne donne que 38° excédans. On voit bien, dans ce changement de conductibilité du chlorate de potasse, le même phénomène que nous avons observé pour l'acétate de plomb. Nous pouvons conclure, en général, que *le pouvoir conducteur d'un sel quelconque, dans sa fusion aqueuse, est le même que celui de sa solution saturée dans l'eau à $+ 20^\circ$ R.* La conductibilité propre de

la matière saline, celle acquise à l'état de fusion, est modifiée par celle du dissolvant, et, en général, elle se trouve diminuée.

La différence de température à laquelle se trouve la solution saturée à $+ 20^{\circ}$ R et les sels dans leurs fusions aqueuse et ignée, mérite bien d'être observée : nous verrons par la suite que la chaleur a sur la conductibilité une influence d'autant moindre que les solutions sont plus conductrices, et que la température est plus élevée. Je ne manquerai pas de faire observer encore qu'une fois bien déterminé le pouvoir conducteur pour chaque corps, on pourrait bien, en partant de cette donnée, parvenir à déterminer la véritable disposition élémentaire de certaines combinaisons, ce que nous appelons la formule rationnelle. De même, la question des hydrochlorates ou chlorures pourrait être mieux éclaircie.

J'ai maintenant à exposer de quelle manière le pouvoir conducteur d'une solution aqueuse est modifié par la quantité différente de la substance dissoute. J'avais déjà démontré, dans un autre travail publié dans la *Bibliothèque universelle* de Genève, que ce pouvoir conducteur n'est pas augmenté proportionnellement à la quantité de matière dissoute dans l'eau. On n'a qu'à réfléchir sur les expériences que nous avons rapportées pour voir confirmer ce principe. Toutes ces solutions salines saturées à $+ 20^{\circ}$ R ont la même conductibilité que les sels dans leur fusion aqueuse. Un exemple du même genre est encore offert par les trois acides minéraux, sulfurique, nitrique, hydrochlorique. L'acide sulfurique a été tenté à trois densités différentes, et il a donné les résultats suivans :

| Densité. | Conductibilité. |
|----------|-----------------|
| 1,3500 | 58° |
| 1,022 | 37° |
| 1,010 | 37° |

On voit, par ce tableau, que l'acide sulfurique le plus concentré, presque anhydre, est doué d'une conductibilité plus faible que celle qu'il acquiert lorsqu'il est mélangé avec une certaine quantité d'eau (1). Avec les autres acides, la conductibilité varie de la manière suivante :

| Acide nitrique. | | Acide hydrochlorique. | |
|-----------------|-----------------|-----------------------|-----------------|
| Densité. | Conductibilité. | Densité. | Conductibilité. |
| 1,18 | 57° | 1,260 | 58° |
| 1,029 | 47° | 1,027 | 50° |
| 1,015 | 37° | 1,015 | 57° |

Un tel résultat est encore démontré par l'hydrochlorate d'ammoniaque ; voici les résultats :

| | | | |
|-------|---|-------|---------------|
| 1 0/0 | de sel ammoniac dissous dans l'eau distillée, | donne | 12° = 18 int. |
| 2 0/0 | » | » | (22°) |
| 3 0/0 | • | » | (26°) |
| 4 0/0 | » | » | (27°) |

Je rapporterai encore les résultats obtenus avec des solutions de sulfate de zinc.

| | | | | | | | | |
|-------|--------------------|-------|----|------|-------|-----|----------|---------|
| 1 0/0 | de sulfate de zinc | 5° | » | int. | 8 0/0 | id. | 10° | 15 int. |
| 2 0/0 | id. | 5° | » | id. | 9 0/0 | id. | 12° | 17 id. |
| 3 0/0 | id. | 6°1/2 | » | id. | 7 0/0 | id. | 13° exc. | 23 id. |
| 4 0/0 | id. | 8° | 10 | id. | 8 0/0 | id. | 14° | 24 id. |

Il serait trop long de rapporter ici toutes les expériences que j'ai tentées à ce sujet, et qui conduisent toutes aux conclusions suivantes :

(1) Cette propriété de l'acide sulfurique a déjà été établie par M. de La Rive.

1° La conductibilité d'une solution aqueuse s'accroît, en général, par de nouvelles doses de la substance dissoute;

2° Il y a pourtant une limite à laquelle cette conductibilité par de nouvelles doses de la substance saline, dissoute dans l'eau, cesse de s'accroître. Avec des piles douées d'une faible force de production et de propagation, et à poids égal de la substance ajoutée, cette limite est atteinte plus tôt pour la substance qui communique un plus grand pouvoir conducteur ;

3° Lorsque la pile est douée d'une grande force de production et de propagation, la conductibilité de la solution varie proportionnellement à la quantité de la substance saline dissoute, et cela dans une proportion plus forte pour les substances qui donnent à l'eau une plus grande conductibilité ;

4° La limite à laquelle s'arrête la conductibilité d'une solution par de nouvelles doses de la substance dissoute dans l'eau, est ainsi repoussée d'autant plus loin que la force de la pile est plus grande, et plus grande encore la conductibilité communiquée à l'eau par la substance dissoute ;

5° Nous verrons ensuite, en étudiant l'influence du nombre de couples, qu'elle cesse, avec des piles faibles, plus tôt dans le liquide bon conducteur, tandis que le contraire arrive, si la pile est douée d'une grande force de production et de propagation.

Je passe aux résultats obtenus en étudiant le pouvoir conducteur de plusieurs sels ou corps quelconques, fondus ou dissous dans l'eau et mêlés ensemble, sans qu'il y ait décomposition.

J'ai commencé par expérimenter la conductibilité des

sels fondus. J'ai employé pour cela l'acétate de plomb, le nitrate de potasse, le sulfate de zinc et le sulfate double d'alumine et de potasse.

Le résultat général auquel je suis parvenu est que *la conductibilité d'un mélange de plusieurs sels fondus ne diffère pas de la conductibilité du sel le plus conducteur.*

C'est ainsi qu'après avoir déterminé la conductibilité du nitrate de potasse fondu, on trouve cette conductibilité constante, même en y ajoutant du sulfate de zinc, de l'alun et de l'acétate de plomb fondus. Au contraire, la conductibilité s'accroît, si à l'acétate de plomb, au sulfate de zinc et à l'alun fondus, on vient à ajouter du nitre fondu. Cette conductibilité commence à s'accroître aux premières quantités de nitre ajouté, et en continuant à ajouter, elle finit par parvenir à celle du nitre pur.

Il n'en est pas ainsi, si de semblables mélanges sont tentés dans les solutions aqueuses. C'est un principe que j'avais déjà établi dans un autre travail, et que de nouvelles expériences n'ont fait que confirmer.

Lorsqu'on a un sel dissous dans l'eau, le pouvoir conducteur qu'il communique à cette eau est le même, si, au lieu d'être dissous seul dans ce liquide, il se trouve avec un autre ou plusieurs autres sels : ce principe se vérifie toutes les fois qu'il n'y a pas décomposition chimique et formation de nouvelles combinaisons. Je ne rapporterai que quelques unes de toutes les expériences tentées en grand nombre pour établir cette loi. Avec la pile à force constante, j'ai 12°, dans la solution d'un $\frac{1}{100}$ de sel ammoniac dans l'eau distillée; une même solution de nitrate de potasse me donne 8°; une solution qui

contient $\frac{1}{100}$ de nitrate et $\frac{1}{100}$ de sel ammoniac donné 20°. Le sulfate de magnésie et le chlorure de calcium donnent le même résultat. Le nitre et le sulfate de magnésie sont encore dans le même cas. Je noterai seulement que si quelques différences se trouvent entre la somme de deux conductibilités et celle qui est propre à la solution des sels réunis, c'est toujours dans le même sens que cela arrive; c'est-à-dire que le pouvoir conducteur du liquide qui contient les deux sels est inférieur de quelques degrés au pouvoir conducteur qui résulte de la somme. Les solutions alcooliques ont confirmé le même résultat. Il faut bien observer que ces expériences ne se vérifient que dans les solutions qui sont loin du point de saturation. Dans ce dernier cas, elles ne peuvent dissoudre un autre sel sans abandonner une autre portion de celui qui était dissous d'avance.

Mais comme nous avons démontré qu'avec une pile donnée la conductibilité d'une solution saline ne s'accroît pas proportionnellement à la quantité de sel qu'on y dissout, et qu'au contraire on parvient vite à une telle solution, qui a la même conductibilité de la solution saturée ou du sel à l'état de fusion aqueuse, nous pourrions vérifier le principe établi sur des solutions déjà parvenues au maximum de conductibilité toujours dans les cas donnés. Dans ces solutions, on trouve constamment qu'un sel ajouté à la solution d'un autre sel donne un accroissement de conductibilité comme il l'aurait fait, si on l'avait ajouté seul à de l'eau distillée. Partant de ce principe, je suis parvenu, avec plusieurs sels, à faire une solution très conductrice, bien plus qu'elle ne le serait, si l'un des sels était ajouté à l'eau

dans une quantité égale à celle de tous les sels réunis. Cela explique encore comment des eaux de puits, qui contiennent une aussi petite quantité de substances salines, mais faites de plusieurs sels, se trouvent données d'un grand pouvoir conducteur. C'est pourtant toujours vrai, et cette observation se vérifie d'autant plus qu'on est plus près du point de saturation ; que ces accroissemens de conductibilité, produits par un sel ajouté à une solution saline, sont toujours plus faibles que ceux qui arriveraient si le dissolvant se trouvait sans aucun sel dissous. Je ne citerai que quelques exemples de ce genre. J'ai pris une solution saturée de nitrate de potasse à $+6^{\circ}$ R, il donnait 21° : je dirai, en passant, qu'en ajoutant à cette solution une quantité d'eau égale à la première, la conductibilité se réduit à 20° . $\frac{1}{100}$ de sel ammoniac ajouté fait monter la conductibilité à 26° ; $\frac{1}{100}$ de sulfate de cuivre, ajouté encore, l'élève à 32° . Une solution saturée d'alun qui a 16° degrés de conductibilité, en acquiert 19° , par $\frac{1}{100}$ de sel ammoniac ajouté. Une solution égale de sel ammoniac, sans autres sels, a une plus grande conductibilité. Je fais observer encore qu'aucune décomposition électro-chimique sensible ne se produit dans ces expériences.

Je passe maintenant aux résultats obtenus, en étudiant l'influence du nombre et de l'étendue des couples, et celle du liquide de la pile sur la conductibilité d'une solution aqueuse, suivant la nature et la quantité du corps dissous. La pile employée dans ces expériences est une pile à colonne, dont les plaques de zinc et de cuivre soudées sont larges de $0^m,05$. Le liquide de la pile était, dans une première expérience, composé de 6 onces d'eau

distillée et 15 grains de sel ammoniac. Le courant a passé séparément dans les six liquides suivans : A = eau distillée, B = solution dans l'eau distillée d'un $\frac{1}{100}$ de sel ammoniac, C = une solution de $\frac{1}{100}$ de sel ammoniac, D = $\frac{1}{10}$ de sel ammoniac, E = solution saturée à $+ 20^{\circ}$ R de sel ammoniac, F = solution d'acide sulfurique. Voici le tableau dans lequel j'ai résumé les résultats obtenus.

| Nombre de couples. | A | B | C | D | E | F |
|--------------------|-----------------|--------------------|-----------|-------|--------|--------|
| | int. | int. | int. | int. | int. | int. |
| 8 | 1/2° <i>id.</i> | 5° exc. <i>id.</i> | 8° 10 | 9° 12 | 9° 12 | 10° 13 |
| 16 | 1/2° <i>id.</i> | 12° 17 | 17° 30 | 21° » | 18° 36 | 27° » |
| 24 | 1° <i>id.</i> | 15° 26 | 19° 40 | 26° » | 27° » | 27° » |
| 32 | 3° <i>id.</i> | 16° 28 | 22° ex. » | 27° » | 27° » | 27° » |
| 40 | 3° <i>id.</i> | 18° 36 | 27° » | 27° » | 27° » | 27° » |

Dans le tableau suivant, je rapporterai les résultats obtenus, en prenant, pour le liquide de la pile, de l'eau de puits et en faisant passer le courant par les quatre liquides suivans : A = eau distillée, B = solution de $\frac{1}{100}$ de sulfate de zinc dans l'eau distillée, C = solution saturée de sel ammoniac à $+ 20^{\circ}$ R, D = solution d'acide sulfurique.

| Nombre de couples. | A | B | C | D |
|--------------------|--------------------|-------------------|------------------------|-------------------|
| | int. | int. | int. | int. |
| 10 | 1/2° <i>id.</i> | 2° 1/2 <i>id.</i> | 14° 24 | 16° 23 <i>id.</i> |
| 20 | 1 1/2° <i>id.</i> | 5° <i>id.</i> | 17° 30 exc. <i>id.</i> | 18° 36 <i>id.</i> |
| 30 | 2° <i>id.</i> | 7° 8 <i>id.</i> | 18° 36 <i>id.</i> | 15° 26 <i>id.</i> |
| 40 | 2° exc. <i>id.</i> | 8° 10 <i>id.</i> | 15° 26 <i>id.</i> | 14° 24 <i>id.</i> |
| 50 | 3° <i>id.</i> | 7° 8 <i>id.</i> | 12° 17 exc. <i>id.</i> | » <i>id.</i> |
| 60 | 3° <i>id.</i> | 7° 8 <i>id.</i> | 11° 16 <i>id.</i> | » <i>id.</i> |

Je crois inutile de rapporter encore d'autres expériences qui, du reste, seraient d'accord avec celles déjà

décrites. Nous pouvons en tirer les conséquences suivantes :

1° L'action du courant sur l'aiguille aimantée, propagée par différens liquides plus ou moins conducteurs, s'accroît, en général, avec le nombre de couples ; et cela arrive dans une proportion plus grande pour les liquides mauvais conducteurs ;

2° Il y a une limite dans le nombre de couples qui produit, dans un certain liquide , le courant qui exerce le maximum d'action magnétique, et cette limite arrive plus tôt pour le liquide bon conducteur que pour le mauvais. C'est ainsi que, dans la solution d'acide sulfurique, la pile de vingt couples donne le courant maximum, tandis que ce maximum arrive avec soixante couples , dans l'eau distillée ;

3° En dépassant cette limite dans le nombre de couples, l'intensité du courant propagé commence à s'affaiblir ;

4° Ces résultats ne sont vrais qu'avec une pile douée d'un faible pouvoir de production et de propagation.

Lorsque, au lieu d'un liquide très peu conducteur et actif dans la pile, on fait usage d'une solution nitro-sulfurique , les résultats sont bien différens de ceux que nous avons rapportés. Voici encore un tableau obtenu avec ces liquides acides dans la pile. Les couples étaient les mêmes : les liquides conducteurs étaient A = de l'eau distillée, B = une solution de $\frac{1}{100}$ de sel ammoniac, C = $\frac{8}{100}$ de sel ammoniac, D = solution saturée de sel ammoniac.

| Nombre de couples. | A | | B | | C | | D | |
|--------------------|----|----------|-----|-------------|-----|---------|-----|--------|
| 8 | 1° | int. | 7° | 8 int. | 15° | 23 int. | 38° | » int. |
| 16 | 2° | id. | 14° | exc. 25 id. | 34° | » id. | 60° | » id. |
| 24 | 3° | id. | 22° | » id. | 48° | » id. | 4 | » id. |
| 32 | 5° | id. | 28° | » id. | 60° | » id. | » | id. |
| 40 | 6° | exc. id. | 35° | exc. » id. | 74° | » id. | » | id. |

On voit très aisément, par ces expériences, que lorsque la pile est douée d'une grande force de production et de propagation, l'intensité du courant croît proportionnellement au nombre de couples et dans une proportion d'autant plus grande que le liquide conducteur est doué d'une plus grande conductibilité.

On est conduit à ces mêmes conclusions, lorsqu'on examine l'influence de l'étendue des couples. Je ne rapporterai ici que deux tableaux. La pile était à colonnes de dix couples, son liquide était de l'eau de puits. Le courant a passé par deux liquides : l'un était une solution de $\frac{1}{100}$ de sulfate de zinc; l'autre, une solution saturée de sel ammoniac. Dans le deuxième tableau se trouve réuni le résultat obtenu, en prenant pour liquide de la pile une solution nitro-sulfurique.

1^{er} TABLEAU.2^e TABLEAU.

| Étendue des plaques. | A | | B | | A | | B | |
|-------------------------------------|----|----------|-----|------------|-----|------------|-----|------------|
| | | | | | | | | |
| 1 = 0 ^m ,05 de diam. | 4° | int. | 7° | 8 int. | 5° | int. | 8° | 10 int. |
| 2 coupl. réu. de 0 ^m ,05 | 4° | exc. id. | 12° | 18 ex. id. | 7° | 8 id. | 17° | 30 ex. id. |
| 3 id. | 6° | id. | 17° | 30 id. | 8° | 10 id. | 24° | » id. |
| 4 id. | 6° | exc. id. | 25° | » id. | 8° | ex. 10 id. | 35° | » id. |
| 5 id. | 7° | 8 id. | 27° | » id. | 9° | 12 id. | 40° | » id. |
| 6 id. | 8° | 10 id. | 37° | ex. » id. | 10° | 15 id. | 42° | » id. |

On voit, par ce tableau, que l'intensité du courant propagé à travers un liquide s'accroît par l'étendue de la

surface des couples , et cela dans une proportion plus forte pour le liquide bon conducteur et en raison de la force de la pile.

J'achèverai ce chapitre, en réunissant dans un tableau les pouvoirs relatifs de conductibilité dont sont douées certaines solutions. Je me suis servi, pour cette détermination, de ma pile à force constante de huit couples, et du même galvanomètre à fils doubles. Tous ont été comparés, en même temps, à l'eau distillée. Les solutions contenaient $\frac{1}{100}$ de substance dissoute. La température était de $+10^{\circ}$ R; les solutions étaient contenues dans deux petites boîtes en bois vernissé de dimensions égales : elles étaient longues de $0^{\text{m}},20$, larges et profondes de $0^{\text{m}},01$. Les électrodes étaient en platine et d'une surface égale à celle de la couche liquide. Voici le tableau :

| 1 ^{er} TABLEAU. | | 2 ^e TABLEAU. | |
|--------------------------------|------------|-------------------------|-------|
| | Intensité. | | Int. |
| Eau distillée | 0° 1/2 | Nitrate de potasse | 55° » |
| Solution de bicarbon. de soude | 6° | Acétate de plomb | 50° » |
| id. acétate de morphine | 2° | Chlorure de calc. | 30° » |
| id. bicarbonate de potasse | 5° | Alun | 42° » |
| id. carbonate de potasse | 8° | Sulfate de zinc | 45° » |
| id. nitrate d'arg. neutre | 6° | Chlorate de potasse | 50° » |
| id. iodure de potassium | 3° | | |
| id. carbonate de soude | 8° | | |
| id. hydrochlorate d'amm. | 12° exc. | | |
| id. id de soude | 10° | | |
| id. carbonate d'ammon. | 7° | | |
| id. nitrate de potasse | 5° exc. | | |
| id. chlorure de calcium | 5° | | |
| id. acétate de plomb | 2° | | |
| id. sulfate de cuivre | 5° | | |
| id. sulfate de fer | 2° | | |

Avec la même eau distillée et avec la même pile, j'ai comparé la conductibilité de plusieurs sels fondus; ils sont réunis dans le deuxième tableau.

Ayant renouvelé le zinc de ma pile à force constante,

sans rien changer du reste, je rapporterai ici encore quelques uns des résultats obtenus.

| | | Intensité. |
|-----------------------------|----------------|------------|
| Eau distillée | 0° 1/2 exc. | <i>id.</i> |
| Sel ammoniac | 17° | 30 |
| Carbonate de potasse | 9° | 12 exc. |
| Nitrate d'argent | 8° | 10 |
| <i>id.</i> de potasse fondu | 90° exc. | » |
| Alun | <i>id.</i> 80° | » |
| Acétate de plomb | <i>id.</i> 75° | » |

On s'aperçoit très aisément du peu d'importance qu'ont ces observations, lorsqu'on connaît les modifications apportées dans la conductibilité d'une solution quelconque par la force différente de la pile, le nombre de ses couples, etc., modifications qui sont encore loin d'être réduites à des lois précises et mathématiques.

CHAPITRE DEUXIÈME.

De l'influence du volume du liquide sur l'intensité du courant qui y est transmis.

Je rappellerai en peu de mots l'état de nos connaissances sur ce point de la science des courans électriques. Dans un travail de M. Marianini, on trouve déterminé, d'une manière positive, que la *vitesse* du courant est beaucoup affaiblie par l'épaisseur de la couche liquide qu'il doit traverser : cette perte est à peu près proportionnelle à l'accroissement de cette épaisseur, quelles que soient la nature et l'énergie des couples voltaïques. Enfin, cette influence de l'épaisseur est d'autant moindre que le liquide est doué d'une plus grande conductibilité. M. Bigeon a ensuite confirmé ces conclusions. Etant revenu moi-même sur ce point, j'ai, avec une mé-

thode plus exacte, établi ces résultats et ajouté que cet affaiblissement se fait, en général, dans une proportion plus rapide que celle dans laquelle on fait varier l'accroissement de l'épaisseur. On voit aisément que ce phénomène est étudié d'une manière bien incomplète, et qu'il restait à faire sur ce point le même travail que nous avons fait sur la nature du liquide. Nous avons tâché de remplir ce vide.

Je commencerai par exposer les résultats obtenus en étudiant l'influence de la longueur de la couche liquide. J'avais pour cela un canal rectangulaire en bois vernissé, large d'un centimètre, haut de deux centimètres et demi. Les électrodes étaient en platine, larges de trois millimètres, et plongés dans le liquide par quinze millimètres de hauteur. Les deux électrodes sont fixés à deux pinces de laiton réunies à deux supports en bois qui se meuvent le long du canal. Les premières expériences que je rapporterai sont relatives à l'étude de l'affaiblissement du courant par une couche liquide plus ou moins longue. La pile est celle à colonnes que j'ai déjà décrite dans le chapitre précédent. Le liquide de la pile était de l'eau de puits; celui du canal se composait de 6 onces d'eau distillée et 20 grains de sulfate de magnésie. Voici le premier tableau :

| Longueur de la couche liquide. | Nombre de couples. | | | | | | | | | | | |
|--------------------------------|--------------------|---------|----------------|----------|----------------|--------|-----------------|---------|----------------|-----------|----------------|-------|
| | 10 | | 20 | | 40 | | 60 | | 80 | | 10 | |
| 1 ^m | 1 ^o | int. | 1 ^o | ex. int. | 3 ^o | int. | 3 ^o | int. | 4 ^o | int. | 4 ^o | int. |
| 0,50 | 1 ^o | 1,2 id. | 2 ^o | id. | 4 ^o | id. | 5 ^o | ex. id. | 5 ^o | id. | 5 ^o | id. |
| 0,50 | 2 ^o | id. | 3 ^o | id. | 5 ^o | id. | 6 ^o | id. | 5 ^o | id. | 6 ^o | id. |
| 0,10 | 3 ^o | id. | 4 ^o | 4,5 id. | 7 ^o | 8 id. | 8 ^o | 10 id. | 7 ^o | 8 id. | 7 ^o | 8 id. |
| 0,025 | 4 ^o | id. | 7 ^o | 8 id. | 9 ^o | 12 id. | 10 ^o | 13 id. | 7 ^o | ex. 8 id. | 7 ^o | 8 id. |

Avec la même pile, et toutes les autres parties de l'appareil également disposées, après avoir changé seulement le liquide réophore, en le rendant plus conducteur avec quelques gouttes d'acide nitro-sulfurique, j'ai obtenu les résultats suivans :

2^e TABLEAU.

| Longueur de la couche liquide. | Nombre de couples. | | | | | |
|--------------------------------|-----------------------|------------------------|-----------------------|------------------------|-------------------------|-----------------------|
| | 10 | 20 | 40 | 60 | 80 | 100 |
| 1 ^m | » int. | » int. | » int. | 5 ^o ex. in. | 5 ^o ex. int. | 7 ^o 8int. |
| 0 ,50 | » id. | 6 ^o id. | 6 ^o id. | 6 ^o id. | 5 ^o id. | 7 ^o 8 id. |
| 0 ,50 | » id. | 6 ^o id. | 6 ^o id. | 6 ^o id. | 6 ^o id. | 7 ^o 8 id. |
| 0 ,40 | 8 ^o 10 id. | 6 ^o id. | 6 ^o id. | 6 ^o ex. id. | 6 ^o id. | 7 ^o 8 id. |
| 0 ,025 | 9 ^o 12 id. | 10 ^o 13 id. | 9 ^o 12 id. | 10 ^o 13 id. | 9 ^o 12 id. | 8 ^o 10 id. |

J'aurais pu réunir encore un plus grand nombre d'expériences qui ne feraient que confirmer celles que nous avons rapportées.

Les conclusions sont évidentes.

1^o L'intensité du courant, propagée par un liquide, s'accroît en général par la diminution de la longueur de la couche liquide qu'il doit traverser; et cet accroissement varie dans un rapport plus grand proportionnellement à la diminution de la longueur de la couche liquide;

2^o Lorsque la pile est douée d'un très faible pouvoir de production et de propagation, on trouve, en faisant varier le nombre de couples, que l'accroissement d'intensité par le raccourcissement de la couche liquide ne se fait pas dans le même rapport;

3^o Cet accroissement est d'autant moins grand que le liquide réophore est plus conducteur et que le nombre de couples est plus grand;

4° On parvient ainsi, en accroissant le nombre de couples et avec un liquide réophore bon conducteur, à un maximum d'intensité, auquel l'influence de la longueur de la couche liquide est nulle. La limite arrive d'autant plus tôt que le liquide réophore est meilleur conducteur.

Ces conclusions sont bien différentes, lorsqu'on varie la force de la pile. J'ai chargé la même pile à colonne avec une solution nitro-sulfurique. Le liquide réophore était encore celui du premier tableau.

3° TABLEAU.

| Longueur de la couche liquide. | Nombre de couples. | | | | | | | |
|--------------------------------|--------------------|--------|-----|----------------|-----|--------|-----|--------|
| | 10 | | 20 | | 30 | | 40 | |
| 4 ^m | 2° | int. | 5° | id. | 5° | int. | 7° | 8 int. |
| 0,50 | 3° | id. | 6° | id. | 11° | 16 id. | 13° | 26 id. |
| 0,50 | 5° | id. | 11° | exc.: 17° int. | 16° | 28 id. | 22° | » id. |
| 0,10 | 10° | 13 id. | 22° | » id. | 35° | » id. | 50° | » id. |
| 0,025 | 24° | » id. | 55° | » id. | 70° | » id. | 80° | » id. |

On conclut évidemment, par ce troisième tableau, que, lorsque la pile est douée d'un grand pouvoir de production et de propagation, l'accroissement d'intensité produit par la diminution de la longueur de la couche liquide se fait dans une proportion d'autant plus grande que la pile est composée d'un plus grand nombre de couples.

Cette loi se vérifie encore mieux, lorsqu'on fait passer le courant par un liquide meilleur conducteur, tel que celui du deuxième tableau.

4^e TABLEAU.

| Longueur de la couche liquide. | Nombre de couples. | | |
|--------------------------------|--------------------|-------------|------------|
| | 10 | 20 | 50 |
| 0 ^m ,50 | 6° int. | 14° 24 int. | 20° » int. |
| 0 ,50 | 10° 15 id. | 20° » id. | 38° » id. |
| 0 ,10 | 18° 36 id. | 40° » id. | 60° » id. |

Nous allons voir maintenant quel est l'effet produit par l'augmentation de la surface des couples. Le liquide de la pile était de l'eau de puits, celui du canal de l'eau distillée ; sa surface simple était de 45.

5^e TABLEAU.

| Longueur de la couche liquide. | Etendue de la surface des couples voltaïques. | | |
|--------------------------------|---|-----------------|-----------------|
| | Surface simple. | Surface double. | Surface triple. |
| 1 ^m | 2° int. | 2° int. | 2° int. |
| 0 ,50 | 3° id. | 3° id. | 3° id. |
| 0 ,50 | 4° id. | 4° id. | 4° id. |
| 0 ,10 | 6° exc. 7 id. | 6° exc. 7 id. | 7° 8 id. |
| 0 ,025 | 7° exc. 8 id. | 8° 10 id. | 10° 15 id. |

Avec la même pile et la solution plus conductrice dans le canal, celle du premier tableau, on a les résultats suivants :

6^e TABLEAU.

| Longueur de la couche liquide. | Etendue de la surface des couples voltaïques. | | |
|--------------------------------|---|-----------------|-----------------|
| | Surface simple. | Surface double. | Surface triple. |
| 1 ^m | 4° int. | 4° int. | 4° int. |
| 0 ,50 | 5° id. | 5° id. | 7° 8 id. |
| 0 ,50 | 7° 8 id. | 7° 8 id. | 8° 10 id. |
| 0 ,10 | 8° 10 id. | 10° 15 id. | 11° 16 id. |
| 0 ,025 | 10° 15 id. | 14° 24 id. | 15° 26 id. |

On voit ainsi que, proportionnellement à l'intensité du courant, qu'on fait varier avec l'étendue des surfaces des couples, l'effet produit varie encore par la diminution de la longueur de la couche liquide, et cela dans une proportion d'autant plus grande que la surface de couples est plus étendue, et le liquide réophore meilleur conducteur. J'ai encore tenté les mêmes expériences en faisant usage dans la pile d'un liquide plus actif et meilleur conducteur. Je rapporterai encore deux tableaux obtenus en employant dans l'un, pour liquide réophore, de l'eau distillée, et dans l'autre de l'eau légèrement acidulée. Le liquide de la pile est une solution nitro-sulfurique. La surface simple est = 67^{cc}, 5.

7^e TABLEAU.8^e TABLEAU.

| Longueur de la couche liquide. | Surface | | Longueur de la couche liquide. | Surface | |
|--------------------------------------|------------------------|------------------------|--------------------------------------|-----------|------------|
| | simple. | double. | | simple. | double. |
| ^m | à peine des traces. | à peine des traces. | ^m | 7° | 8 int. |
| 0 ,50 | 4° int. | 4° int. | 0 ,50 | 14° | 24 id. |
| 1 ,50 | 7° 8 id. | 8° 10 id. | 0 ,50 | 23° exc.: | » id. |
| 0 ,10 | 13° 23 id. | 22° » id. | 0 ,10 | 44° | » id. |
| 00,025. | 28° » id. | 45° » id. | 0 ,025 | 70° | » id. |
| | | | | | 8° 10 int. |
| | | | | | 16° 27 id. |
| | | | | | 25° » id. |
| | | | | | 48° » id. |
| | | | | | 80° » id. |

Lorsque la force de production et de propagation est grande dans la pile, on voit l'accroissement d'intensité produit par la diminution de la longueur de la couche liquide se faire dans une proportion d'autant plus grande que cette force est plus grande et le liquide réophore meilleur conducteur.

Après avoir exposé les lois suivant lesquelles varie

l'effet produit par la diminution de la longueur de la couche liquide sur l'intensité du courant qu'on y transmet, et cela relativement à la force de la pile, je dois étudier cette même influence produite par les variations du volume total du liquide.

Jusqu'ici, je n'ai fait varier qu'une des dimensions du volume, la longueur, en conservant les deux autres constantes : désormais, je ferai varier celles-ci en tenant constante la longueur. J'ai employé, pour ces recherches, des boîtes rectangulaires en bois vernissé. J'en avais de toutes les dimensions. Les électrodes en platine sont découverts d'une quantité constante de leur surface, et ils sont plongés dans le liquide de manière à toucher le fond de la boîte.

Nous verrons, par la suite de ce travail, que la position des électrodes n'est pas indifférente sur la transmissibilité du courant électrique. J'ai commencé par étudier l'effet d'un volume variable liquide, en faisant passer un courant produit par une pile à colonne, chargé avec un liquide très peu conducteur. J'ai réuni, dans différens tableaux, des résultats comparables. Le liquide de la pile était de l'eau distillée, et aussi bien que le liquide réopore. Toutes mes boîtes avaient constamment 0^m,20 de longueur; les électrodes étaient de platine et présentaient aux liquides une surface haute d'un centimètre et large de trois millimètres. Dans le premier tableau que je vais rapporter, ce liquide était haut de 0^m,01.

1^{er} TABLEAU.

| Nombre de couples. | Largeur de la couche liquide. | | | |
|--------------------------|-------------------------------|--------------------|--------------------|-------------------|
| | 0 ^m ,01 | 0 ^m ,04 | 0 ^m ,08 | 0 ^m ,2 |
| 10 | 8 int. | 10 int. | 9 int. | 8 int. |
| 20 | 8 | 11 | 10 | 10 |
| 40 | 12,50 | 21 | 18 | 15 |
| 60 | 15 | 22 | 18 | 16,50 |
| 80 | 18 | 22 | 22 | 19,50 |
| 100 | 21 | 22 | 22 | 21 |

Dans une autre expérience, en comparant uniquement des couches liquides, larges l'une de 0^m,04, l'autre de 0^m,20, et en laissant une égale disposition dans le reste de l'appareil, j'ai obtenu les résultats suivans :

2^e TABLEAU.

| Nombre de couples. | Largeur de la couche liquide. | |
|--------------------------|-------------------------------|--------------------|
| | 0 ^m ,04 | 0 ^m ,20 |
| 10 | 15 int. | 6 int. |
| 20 | | 12 |
| 40 | 23 | 16,50 |
| 60 | 27 | 19,50 |
| 80 | 27 | 21 |
| 100 | 28 | 25 |

Je regarde comme inutile de rapporter un plus grand nombre d'expériences ; les résultats sont trop évidens et s'accordent très bien avec les faits que nous avons déjà établis.

En augmentant la largeur d'une couche liquide tenue constante par sa profondeur et sa longueur, l'intensité du courant qu'on fait passer à travers s'accroît jusqu'à une certaine limite de cette largeur : il faut pour cela que

la pile soit faible; cette limite outrepassée, l'intensité du courant commence à s'affaiblir : cette limite arrive plus tôt pour les piles faibles, et d'autant plus tôt, qu'elles sont composées d'un plus grand nombre de couples.

Si, au lieu d'un réophore très peu conducteur, on fait usage d'un liquide meilleur conducteur, les résultats seront les suivans. La disposition dans la pile et dans l'appareil était égale, toute la différence était dans le liquide réophore ; dans le troisième tableau que je rapporterai, le liquide réophore était de l'eau distillée; dans le quatrième, de l'eau de puits légèrement acidulée par l'acide sulfurique.

3^e TABLEAU (1).

| Nombre de couples. | Largeur de la couche liquide. | | | | |
|--------------------|-------------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| | 0 ^m ,01 | 0 ^m ,02 | 0 ^m ,04 | 0 ^m ,08 | 0 ^m ,20 |
| 20 | 8 int. | | 8 int. | 9 int. | 8 int. |
| 40 | 14 | | 14 | 14 | 14 |
| 100 | 18 | | 18 | 21 | 19 |

4^e TABLEAU.

| Nombre de couples. | Largeur de la couche liquide. | | | | |
|--------------------|-------------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| | 0 ^m ,01 | 0 ^m ,02 | 0 ^m ,04 | 0 ^m ,08 | 0 ^m ,20 |
| 20 | 18 int. | 21 int. | 22,50 int. | 22,50 int. | 22 int. |
| 40 | 23,50 | 23,50 | 23,50 | 23 | 22 |
| 60 | 23,50 | 23,50 | 27 | 26 | 23,50 |
| 100 | 27 | 27 | 27 | 27 | 27 |

Nous pouvons conclure encore que l'intensité du courant transmis par un liquide bon conducteur, si la pile

(1) Dans tous les tableaux que je vais décrire, j'ai fait usage d'un

est faible, s'accroît par l'augmentation de la largeur de la couche liquide; mais la limite à laquelle s'arrête l'influence de la largeur arrive d'autant plus tôt que le nombre des couples de la pile est plus grand et que la conductibilité du liquide réophore est meilleure.

Jusqu'ici, je n'ai encore changé que la largeur et la longueur de la couche liquide. Il me reste maintenant à examiner l'influence de la hauteur du liquide. Je commencerai par exposer mes résultats obtenus avec des piles d'une force très faible. L'appareil était le même dans toutes ses parties: seulement, le liquide était employé à différentes hauteurs; ces hauteurs ont varié de 0^m,01 à 0^m,04. Le résultat général est le suivant: « Le volume-*limite*, c'est-à-dire celui au delà duquel s'arrête l'accroissement de l'intensité, par l'augmentation du volume même, arrive d'autant plus tôt que le nombre de couples et la conductibilité du liquide réophore sont plus grands. En faisant varier la force de production et de propagation dans la pile, les résultats varient. » J'ai réuni dans trois tableaux un certain nombre d'expériences, où se trouvent les résultats observés par la différence de hauteur: je crois inutile d'en rapporter d'autres, puisque elles n'ont servi qu'à confirmer celles que j'exposerai. Je crois inutile de décrire de nouveau la pile, les électrodes et les boîtes: je n'ai rien changé à tout cela. Le liquide de la pile est fait

galvanomètre plus sensible, dont la table des intensités était déterminée jusqu'à 40°. Dans les chapitres précédens, j'avais fait usage d'un autre moins sensible, dont les intensités n'avaient pu être déterminées que jusqu'à 18°.

de mille parties d'eau distillée, et six d'acide nitrique, deux d'acide sulfurique en volume : le liquide réophore était de l'eau distillée.

1^{er} TABLEAU.

| Nombre de couples. | Largeur de la couche. | | | | Hauteur de la couche. |
|--------------------|-----------------------|--------------------|--------------------|--------------------|-----------------------|
| | 0 ^m ,01 | 0 ^m ,04 | 0 ^m ,08 | 0 ^m ,20 | |
| 10 | 5 int. | 6 int. | 8 int. | 8 int. | } 0 ^m ,01 |
| 20 | 12 id. | 13 id. | 15 id. | 12 id. | |
| 30 | 19 id. | 30 id. | 30 id. | 29 id. | |
| 40 | 29 id. | 40 id. | 40 id. | 40 id. | |
| 50 | 45 id. | 38 id. | 55 id. | 55 id. | |

2^o TABLEAU.

| | | | | | |
|----|---------|---------|-------------|-------------|----------------------|
| 20 | 18 int. | 21 int. | 22,45 int. | 31 int. | } 0 ^m ,02 |
| 30 | 33 id. | 36 id. | 40 id. | 49 id. | |
| 50 | 64 id. | 75 id. | (42°) ? id. | (52°) ? id. | |

3^o TABLEAU.

| | | | | |
|----|-------------|-------------|--------------|----------------------|
| 30 | 58 int. | 49 int. | (42°) ? int. | } 0 ^m ,03 |
| 50 | (50°) ? id. | (52°) ? id. | (68°) ? id. | |

Ces expériences suffisent pour qu'on puisse en tirer les conclusions suivantes :

1^o Lorsque la force de production et de propagation est grande dans la pile, soit par la nature du liquide, soit par l'étendue des couples, l'intensité du courant, propagée par différens volumes liquides, s'accroît proportionnellement à ces volumes et dans un rapport d'autant plus élevé que le nombre de couples est plus grand et le liquide réophore meilleur conducteur.

2^o Nous avons vu qu'avec des piles d'un faible pouvoir, on arrive au volume-*limite* au delà duquel l'intensité du courant se trouve affaiblie. Ces volumes-*limites* arrivent

plus tôt avec une pile d'un grand nombre de couples et avec un liquide réophore bon conducteur. Lorsque la pile est forte, ce volume limite finit par disparaître, et cela proportionnellement à la force de la pile, au nombre de couples et à la conductibilité du liquide réophore.

3° Ce volume-limite est encore modifié par la hauteur du liquide ; le même volume d'un certain liquide, qui est limite avec une certaine pile, si la hauteur du liquide est d'un centimètre, n'est plus limite, toutes choses étant égales d'ailleurs, si le liquide est haut de 3 centimètres.

4° Cette augmentation d'intensité dans le courant produit par l'accroissement du volume liquide, par lequel il est propagé, est d'autant plus forte, avec la même pile et à volumes égaux, que la hauteur du liquide est plus grande, et cette influence de la hauteur croît proportionnellement au volume. Je rapporterai plus bas un tableau où ces comparaisons sont faites.

5° L'avantage produit par la plus grande hauteur du liquide, avec des volumes égaux, est tellement grand, qu'avec des piles qui diffèrent de 20, 30, 40 couples entre elles et une différence dans la hauteur du liquide d'un centimètre à trois centimètres, on a des courans égaux, et même plus intenses, pour la pile d'un moindre nombre de couples dont le courant passe par un liquide plus haut.

6° Cet avantage produit par la plus grande hauteur du liquide est tel, qu'avec des piles faites d'un même nombre de couples ou a , avec un volume représenté par quarante, haut de deux centimètres, un courant plus fort que celui qu'on a avec un volume représenté par quatre-vingts, le liquide n'étant haut que d'un centimètre.

Les tableaux dont j'ai parlé dans la quatrième conclusion, sont les suivans :

| | | Hauteur du liquide. | | | | |
|------------|----|---------------------|-------|-------|------|----------------------|
| Volumes. | 20 | 40 | 80 | 160 | 400 | } 0 ^m ,01 |
| Intensité. | 3 | 8 | 10 | 12,50 | 18 | |
| Volumes. | 40 | 80 | 160 | 520 | 800 | } 0 ^m ,02 |
| Intensité. | 8 | 14 | 23,50 | 29 | 35 | |
| Volumes. | 80 | 160 | 520 | 640 | 1600 | } 0 ^m ,04 |
| Intensité. | | 27 | 35 | 52 | 75 | |

On n'a qu'à comparer les intensités qui correspondent à des volumes égaux dans les trois séries rapportées pour en voir sortir l'influence du volume. Ainsi, on trouve pour le même volume 80, 10 et 14 dans les première et deuxième séries. Pour le volume 160, nous trouvons 12 50, 23, 50 et 27, ainsi de suite.

Le dernier tableau que je vais rapporter établit encore mieux l'influence de la hauteur du liquide.

| Nombre de couples. | Volumes. | | | Hauteur du liquide. |
|--------------------|---------------|---------------|---------------|----------------------|
| | 80 | 160 | 400 | |
| 20 | 14 int. | 14 int. | 12 int. | } 0 ^m ,01 |
| 30 | 24 <i>id.</i> | 23 <i>id.</i> | 25 <i>id.</i> | |
| 40 | 30 <i>id.</i> | 30 <i>id.</i> | 30 <i>id.</i> | |
| 80 | 36 <i>id.</i> | 36 <i>id.</i> | 34 <i>id.</i> | |

| Nombre de couples. | Volumes. | | | | Hauteur du liquide. |
|--------------------|---------------|---------------|---------------|---------------|----------------------|
| | 40 | 160 | 320 | 800 | |
| 20 | 16 int. | 18 int. | 19 int. | 25 int. | } 0 ^m ,02 |
| 50 | 26 <i>id.</i> | 28 <i>id.</i> | 30 <i>id.</i> | 34 <i>id.</i> | |
| 80 | 40 <i>id.</i> | 40 <i>id.</i> | 42 <i>id.</i> | 32 <i>id.</i> | |

| Nombre de couples. | Volumes. | | | Hauteur du liquide. |
|--------------------------|----------|---------|---------|---------------------------|
| | 240 | 480 | 1200 | |
| 50 | 30 int. | 33 int. | 42 int. | 0 ^m ,05 |
| 80 | 50 id. | 52 id. | 66 id. | |

La cinquième et la sixième conséquence sont aisément confirmées par la simple inspection de ce dernier tableau.

CHAPITRE TROISIÈME.

Sur l'influence de l'étendue de la surface des électrodes sur l'intensité du courant qu'ils propagent dans un liquide.

C'est un fait bien connu que, si on a un courant électrique transmis dans un liquide par deux lames métalliques, l'intensité du courant est accrue par l'accroissement de la surface de ces lames. M. de La Rive a essayé le premier de déterminer les lois de ces phénomènes, et dans un Mémoire fort important il a démontré que cette augmentation d'intensité, qui résulte de la plus grande étendue des électrodes, croît dans un rapport plus grand que la surface elle-même, quand le courant est faible, et que le contraire arrive, si le courant est intense. Moi-même, dans le travail déjà cité, j'étais parvenu à confirmer les conséquences du savant physicien de Genève.

Il restait encore ici à mieux déterminer les lois de ce phénomène, relativement aux différentes circonstances qui influent sur la force de la pile et sur la conductibilité

du réophore. Ces recherches seront rapportées dans ce chapitre, en y réunissant celles qui établissent l'influence réciproque qu'exercent entre eux les trois élémens réophores, savoir, nature du liquide, volume du liquide, surface des électrodes. Je suivrai encore ici la même méthode, c'est-à-dire en commençant par décrire les résultats obtenus avec une pile d'une faible force. C'est avec des électrodes de platine larges d'un centimètre que j'ai fait ces expériences.

D'abord les électrodes étaient plongés dans le liquide d'un centimètre carré, puis ils l'étaient successivement de cette même quantité. La distance entre les électrodes était de huit centimètres : le liquide de la pile et celui du réophore était de l'eau distillée. La pile était à colonnes, celle que nous avons déjà décrite.

1^{er} TABLEAU (1).

| Nombre de couples. | Étendue de la surface des électrodes. | | | | |
|--------------------|---------------------------------------|-----------------|---------------|-----------------------|-----------------------|
| | 1 c. c. | 2 c. c. | 4 c. c. | 5 c. c. | 6 c. c. |
| 10 | 30 int. | <i>id.</i> int. | 30 int. | 30 int. | 30 int. |
| 20 | 40 <i>id.</i> | 52 <i>id.</i> | 30 <i>id.</i> | <i>id.</i> <i>id.</i> | <i>id.</i> <i>id.</i> |
| 40 | 45 <i>id.</i> | 55 <i>id.</i> | 30 <i>id.</i> | <i>id.</i> <i>id.</i> | <i>id.</i> <i>id.</i> |
| 60 | 52 <i>id.</i> | 30 <i>id.</i> | 30 <i>id.</i> | <i>id.</i> <i>id.</i> | <i>id.</i> <i>id.</i> |
| 100 | 55 <i>id.</i> | 30 <i>id.</i> | 30 <i>id.</i> | <i>id.</i> <i>id.</i> | <i>id.</i> <i>id.</i> |

J'ai rendu le liquide réophore plus conducteur avec quelques gouttes d'acide sulfurique, et les résultats ont été les suivans :

(1) Galvanomètre plus sensible, dont les intensités sont déterminées jusqu'à 40°.

2^e TABLEAU.

| Nombre de couples. | Étendue de la surface des électrodes. | | | | | | | | | |
|--------------------|---------------------------------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| | 1 c. c. | | 2 c. c. | | 4 | | 5 c. c. | | 6 c. c. | |
| 20 | 42 | int. | (43°) ? | int. | (45°) ? | int. | (45°) ? | int. | (45°) ? | int. |
| 40 | 42 | <i>id.</i> | <i>id.</i> | <i>id.</i> | <i>id.</i> | <i>id.</i> | <i>id.</i> | <i>id.</i> | <i>id.</i> | <i>id.</i> |
| 60 | 42 | <i>id.</i> | <i>id.</i> | <i>id.</i> | <i>id.</i> | <i>id.</i> | <i>id.</i> | <i>id.</i> | <i>id.</i> | <i>id.</i> |
| 100 | (42°) ? | <i>id.</i> | <i>id.</i> | <i>id.</i> | <i>id.</i> | <i>id.</i> | <i>id.</i> | <i>id.</i> | <i>id.</i> | <i>id.</i> |

Au lieu de charger la pile avec de l'eau distillée, j'ai employé un mélange de 800 parties en volume d'eau distillée et trois d'acide nitrique. Le liquide réophore était encore de l'eau distillée comme dans le premier tableau.

3^e TABLEAU.

| Nombre de couples. | Étendue de la surface des électrodes. | | | | | | | | | | | |
|--------------------|---------------------------------------|------------|---------|------------|---------|------------|---------|------------|---------|------------|---------|------------|
| | 1 c. c. | 2 c. c. | 3 c. c. | 4 c. c. | 5 c. c. | 6 c. c. | | | | | | |
| 5 | 21 | int. | 35 | int. | 47 | int. | 59 | int. | 75 | int. | (43°) ? | int. |
| 10 | 54 | <i>id.</i> | (44°) ? | <i>id.</i> | (52°) ? | <i>id.</i> | (62°) ? | <i>id.</i> | (68°) ? | <i>id.</i> | (72°) ? | <i>id.</i> |

Dans les tableaux suivans, j'ai employé un liquide réophore meilleur conducteur : c'était de l'eau légèrement acidulée.

J'ai dû, dans ce cas recourir au galvanomètre moins sensible.

4^e TABLEAU.

| Nombre de couples. | Étendue de la surface des électrodes. | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|--------------------|---------------------------------------|---------|------------|---------|---------|------------|--------|------|------------|------|--------|------------|-----|---|------------|-----|---|------------|
| | 1 c. c. | 2 c. c. | 3 c. c. | 4 c. c. | 5 c. c. | 6 c. c. | | | | | | | | | | | | |
| 20 | 6° | int. | 8° 10 | int. | 10° 13 | int. | 12° 18 | int. | 14° 24 | int. | 18° 26 | int. | | | | | | |
| 50 | 12° | 18 | <i>id.</i> | 16° | 27 | <i>id.</i> | 19° | » | <i>id.</i> | 25° | » | <i>id.</i> | 26° | » | <i>id.</i> | | | |
| 60 | 14° | 24 | <i>id.</i> | | | | | | | | | | | | | | | |
| 80 | 16° | 37 | <i>id.</i> | 23° | » | <i>id.</i> | 26° | » | <i>id.</i> | 51° | » | <i>id.</i> | 52° | » | <i>id.</i> | 54° | » | <i>id.</i> |
| 100 | 19° | ex. | <i>id.</i> | 25° | » | <i>id.</i> | 28° | » | <i>id.</i> | 52° | » | <i>id.</i> | 54° | » | <i>id.</i> | 56° | » | <i>id.</i> |

Nous pouvons aisément tirer les conséquences suivantes :

1° L'intensité d'un courant électrique propagé à travers un liquide s'accroît en général proportionnellement à l'étendue de la surface des électrodes.

2° Si la pile est douée d'un faible pouvoir de propagation et de production, on parvient, par cette augmentation à une limite au delà de laquelle la surface des électrodes, encore augmentée, ne produit aucun accroissement d'intensité dans le courant.

3° Cette limite arrive plus tôt pour les piles faibles, lorsqu'elles sont composées d'un plus grand nombre de couples et que le liquide réophore est meilleur conducteur. C'est ainsi qu'on gagne davantage, en augmentant la surface des électrodes, si la pile est faible, d'un petit nombre de couples, et le liquide réophore mauvais conducteur.

4° Lorsque la pile est douée d'une grande force de production, cette limite s'éloigne proportionnellement à cette force de la pile, au nombre de couples qui la composent, et à la conductibilité du liquide réophore.

Passons maintenant aux expériences que j'ai tentées pour établir les lois qui règlent l'influence réciproque de trois élémens du réophore, nature du liquide, volume du liquide et surface des électrodes. Dans les expériences que je vais rapporter, se trouveront de nouveau confirmés les résultats déjà déduits. La pile que j'ai employée dans ces expériences est celle à colonnes déjà décrite, son liquide était de l'eau acidulée, les électrodes en platine. Dans les deux séries que je rapporterai, les électrodes sont dans l'un plus étroites que dans l'autre, c'est-à-dire dans le premier cas ils sont de fils de platine, larges

d'un millimètre et découverts par un centimètre ; dans l'autre , de lames de platine , découverts encore par un centimètre , mais larges de quatre millimètres. La pile était de dix couples et le liquide réopore de l'eau distillée. Ce liquide était contenu dans une boîte rectangulaire de bois vernissé , large d'un centimètre et haute de deux centimètres. Voici les résultats obtenus en comparant l'action de la longueur de la couche liquide avec la surface des électrodes sur l'intensité du courant.

1^{er} TABLEAU (1).

| Longueur de la couche liquide. | Électrodes étroits. | | Électrodes larges. | |
|--------------------------------|---------------------|------------|--------------------|-------------|
| | 2 ^m | 1 Int. | 1 Int. | 1 Int. |
| 1 | 1 | <i>id.</i> | 1 | <i>id.</i> |
| 0 ,50 | 2 | <i>id.</i> | 2 | <i>id.</i> |
| 0 ,15 | 6 | <i>id.</i> | 10 | <i>id.</i> |
| 0 ,08 | 10 | <i>id.</i> | 52 | <i>id.</i> |
| 0 ,025 | 21 | <i>id.</i> | (46°) ? | <i>id.</i> |
| 0 ,012 | 36 | <i>id.</i> | (72) ? | <i>id.</i> |
| 0 ,006 | 75 | <i>id.</i> | (90) ? | <i>exc.</i> |

J'ai fait la pile de vingt couples et j'ai obtenu :

| Longueur de la couche liquide. | Électrodes étroits. | | Électrodes larges. | |
|--------------------------------|---------------------|------------|--------------------|------------|
| | 2 ^m | 1 Int. | 1 Int. | 1 Int. |
| 1 | 2 | <i>id.</i> | 2 | <i>id.</i> |
| 0 ,50 | 3 | <i>id.</i> | 5 | <i>id.</i> |
| 0 ,10 | 25 | <i>id.</i> | 28 | <i>id.</i> |
| 0 ,050 | 52 | <i>id.</i> | (34°) ? | <i>id.</i> |
| 0 ,025 | (34°) ? | | (74) ? | <i>id.</i> |

Avec la première pile de dix couples et un liquide meilleur conducteur dans le canal , la solution d'un centième de nitre dans l'eau distillée , j'obtiens les résultats suivans :

(1) Galvanomètre sensible.

| Longueur de la couche. | Électrodes étroits. |
|------------------------|---------------------|
| 2 ^m | 18 int. |
| 1 | 43 |
| 0 ,50 | (56°).? |
| 0 ,20 | (90) ? |

Avec trois couples, dans ce dernier liquide, j'obtiens :

| Longueur de la couche. | Électrodes étroits. |
|------------------------|---------------------|
| 2 ^m | 10 int. |
| 1 | 16 |
| 0 ,50 | 32 |
| 0 ,20 | 55 |

J'exposerai encore des expériences qui établissent cette influence réciproque de l'étendue des électrodes et de la longueur de la couche liquide. J'ai, dans ces expériences, fait varier encore le nombre de couples. La pile est celle à force constante déjà décrite. Le liquide réophore est de l'eau distillée; dans le premier tableau, la longueur de la couche ou la distance entre les deux électrodes est de quatre centimètres.

1^{er} TABLEAU.

| Étendue de la surface des électrodes. | Nombre de couples. | | |
|---------------------------------------|--------------------|--------|--------|
| | 2 | 4 | 8 |
| 1/2 Centimètre carré. | 2 int. | 4 int. | 7 int. |
| 1 <i>id.</i> | 3 | 5 exc. | 9 |
| 2 <i>id.</i> | 5 | 9 | 18 |
| 3 <i>id.</i> | 6 | 10 | 21 |
| 5 <i>id.</i> | 8° | 16 50 | 33 |

J'ai fait la distance entre les électrodes de seize centimètres, et je n'ai rien changé dans le reste des expériences.

2° TABLEAU.

| Étendue de la surface des électrodes. | Nombre de couples. | | |
|--|--------------------|---------|--------|
| | 2 | 4 | 8 |
| 1/2 Centimètre carré. | 2 int. | 8 int. | 9 int. |
| 1 id. | 3 | 6 | 15 |
| 2 id. | 4 | 8 | 16 |
| 3 id. | 5 | 10 | 17 |
| 3 id. | 6 à peine | 10 exc. | 19 |

J'ai encore fait d'autres expériences avec un plus grand nombre de couples, en comparant l'étendue des électrodes avec une couche liquide dans un cas d'une longueur double de l'autre. Le liquide réophore est de l'eau distillée.

3° TABLEAU.

| Étendue des électrodes. | Pile de 10 couples. | | Pile à 50 couples. | |
|-------------------------------|---------------------|-------------------|--------------------|-------------------|
| | Couche simple. | Couche double. | Couche simple. | Couche double. |
| 1 centim. carré. | 18 int. | 12 int. ex. | 49 int. | 36 int. |
| 2 id. | 23 | 16 | 75 | 45 |
| 3 id. | 30 | 18 | (43°) ? | 49 |
| 4 id. | 34 ex. | 21 | (48°) ? | 55 |

Enfin, j'ai comparé la longueur de la couche liquide avec l'étendue des électrodes, en faisant usage de deux piles différentes, dans une desquelles la surface des couples voltaïques était double de celle de l'autre. Le liquide réophore était de l'eau distillée ; le liquide de la pile était de l'eau de puits. Les surfaces des couples voltaïques sont celles que nous avons déjà décrites : elles avaient cent vingt-huit centimètres carrés.

4^e TABLEAU.

Surface simple des couples de la pile.

| Longueur de la couche liquide. | Electrodes étroits. | Electrodes larges. |
|--------------------------------|---------------------|--------------------|
| 1 ^m ,40 | 3 int. | 3 int. ex. |
| 1 ,0 | 3 ex. | 4 |
| 0 ,8 | 5 | 5 |
| 0 ,4 | 6 | 10 |
| 0 ,2 | 11 | 8 |
| 0 ,1 | 16 | 27 |
| 0 ,03 | 20 | 42 |

Surfaces doubles des couples de la pile.

| | | |
|--------------------|--------|--------|
| 1 ^m ,40 | 6 int. | 7 int. |
| 1 ,0 | 8 | 10 |
| 0 ,8 | 10 | 12 |
| 0 ,4 | 14 | 24 |
| 0 ,2 | 22 | 40 |
| 0 ,1 | 31 | (44°)? |
| 0 ,03 | 45 | » |

Je regarde comme inutile d'ajouter encore d'autres expériences : celles-ci suffisent pour en tirer les conséquences suivantes :

1^o Une certaine pile donnée, on trouve constamment que l'influence exercée sur l'intensité du courant, par un ou deux des éléments réopores, est telle que l'augmentation d'intensité, produite ensuite par l'autre, ou les deux autres éléments, s'accroît proportionnellement au premier accroissement.

2^o Ces variations croissent avec la force, l'étendue, le nombre des couples de la pile.

C'est ainsi que, si on fait les courans plus intenses par une plus grande étendue des électrodes, on voit s'accroître proportionnellement l'effet de la diminution de la couche liquide. Si le liquide est meilleur conducteur,

l'influence de l'étendue des électrodes et de la diminution de l'épaisseur de la couche liquide se rend toujours plus grande. Au chapitre des diaphragmes métalliques, nous aurons occasion de revenir sur l'influence de la nature des métaux employés comme électrodes sur l'intensité du courant qu'ils transmettent.

CHAPITRE QUATRIÈME.

De l'influence de la chaleur sur le pouvoir conducteur des liquides.

Parmi les phénomènes étudiés par M. Marianini, il y a encore celui de l'action de la chaleur sur les liquides dans lesquels sont plongées les couples voltaïques. Il se proposait ainsi d'étudier l'influence de la chaleur sur le pouvoir conducteur des liquides. Nous avons ailleurs établi les défauts de son procédé. Les conclusions qu'il en avait tirées sont : que le pouvoir conducteur s'accroît au fur et à mesure que la température augmente, et que cette augmentation est plus grande pour les liquides mauvais conducteurs que pour les bons. Après le travail de M. Marianini, rien n'a été ajouté, si ce n'est ce que j'ai publié moi-même dans la *Bibliothèque universelle* de Genève. Dans les nouvelles recherches que je vais rapporter, on verra que j'ai pu les confirmer et les étendre. La pile que j'ai employée était à force constante ; j'ai employé une boîte rectangulaire de porcelaine pour y faire chauffer le liquide. Je crois inutile de rapporter les résultats obtenus en étudiant l'effet de la force variable de la pile sur la conductibilité du liquide à différentes températures.

Le degré de chaleur du liquide peut se comparer, quant à cela, aux autres conditions du réophore, nature du liquide, étendue des électrodes, volume du liquide, que nous avons déjà étudiées. Je me limite à exposer quelques expériences faites pour découvrir l'action de la chaleur sur le pouvoir conducteur de différens liquides ; mes premières expériences sont sur l'eau distillée. Les voici :

| Degrés du thermomètre de Réaumur. | Pouvoir conducteur. | |
|--------------------------------------|---------------------|--------|
| 0° | 6° | » int. |
| + 5° | 8° | » |
| +10° | 10° | » |
| +15° | 12° 1/2 | 13 |
| +20° | 15° | 16,5 |
| +25° | 17° | 19,5 |
| +30° | 18° | 21 |
| +35° | 21° | 25 |
| +42° | 25° | 31,5 |
| +55 | 30° | 40 |
| +65° | 35° | 47 |
| +80° | 36° | 55 |

Au lieu d'eau distillée, j'ai pris une solution dans le même liquide d'un centième de sel ammoniac et une solution de $\frac{1}{100}$ de d'iodure de potassium. J'ai employé dans ce cas l'autre galvanomètre, le moins sensible.

| Degrés du thermomètre. | Pouvoir conducteur d'une solution | |
|---------------------------|-----------------------------------|---------------------------------|
| | 1/100 de sel ammo- niac. | 1/100 d'iodure de potassium. |
| 0° | 38° | » |
| + 5° | » | 17° |
| + 6° | 42° | » |
| +15° | 47° | 20° |
| +22° | 50° | » |
| +30° | » | 27° |

Pouvoir conducteur d'une solution

| Degrés du thermomètre. | 1/100 de sel ammo- niac. | 1/100 d'iodure de potassium. |
|---------------------------|-----------------------------|---------------------------------|
| +38 | 55° | » |
| +40 | » | 51° ex. |
| +50 | 56° | 52° |
| +58 | 58° | » |
| +60 | 62° | 42° |
| +70 | » | 45° ex. |
| +78 | 63° | 47° |
| +80 | 63° | 50° |

J'ai trouvé encore qu'une solution saturée de sel ammoniac à 0° a le même pouvoir conducteur, depuis +20° jusqu'à +80°. Les conclusions qu'on peut tirer de ces expériences et d'autres, que je regarde comme inutile de rapporter, sont les suivantes :

1° La conductibilité s'accroît en général par l'augmentation de la température ;

2° L'effet de la chaleur sur le pouvoir conducteur des liquides parvient à une certaine limite ;

3° Cette limite arrive à une température d'autant plus élevée que la conductibilité du liquide est moins grande ;

4° Il en résulte que l'accroissement de conductibilité est, en général, d'autant plus rapide pour les premières augmentations de la chaleur que cette conductibilité est meilleure.

En étudiant la conductibilité d'un liquide qu'on avait chauffé, pendant son refroidissement, j'ai eu occasion d'observer un phénomène extrêmement curieux : c'est celui de la persistance d'une conductibilité supérieure à celle du degré de température auquel le liquide se trouve et qu'il n'a pas acquise en y arrivant. C'est surtout sur

une solution d'acide nitro-sulfurique que j'ai pu vérifier ce fait.

| Degrés du thermomètre. | Conductibilité de la solution qu'on chauffe. | Conductibilité de la même solution lorsqu'elle se refroidit. |
|---------------------------|--|--|
| 0° | 22° | 24° |
| +15° | 31° | 35° |
| +22° | 36° | 38° ex. |
| +33° | 40° | 44° |
| +50° | 44° | 45° |

Après avoir laissé un certain temps cette solution à 0°, sa conductibilité revient à 22°, et en la chauffant alors, les conductibilités se reproduisent comme dans la première série. En la refroidissant encore, la persistance paraît de nouveau et se trouve même accrue. Il faut, dans ce second cas, maintenir plus long-temps la solution à 0° pour qu'elle reprenne la conductibilité de 22°.

Ce phénomène mériterait une étude bien plus approfondie, car il établit des liaisons entre l'action de la chaleur, l'arrangement moléculaire et le pouvoir conducteur pour le fluide électrique.

On ne peut se refuser d'entrevoir l'analogie qu'il a avec la propriété que possèdent plusieurs solutions de tenir dissoute une quantité de sel plus grande que celle qu'elles tiendraient en s'échauffant : c'est encore le cas de l'eau, du phosphore, etc., etc., qui ne se solidifient pas dans certaines circonstances, à une température inférieure à celle de leur solidification.

CHAPITRE CINQUIÈME.

Des modifications éprouvées par le courant électrique dans son passage à travers des conducteurs liquides, interrompus par des diaphragmes métalliques ou par des couches d'un liquide différent.

Les premières recherches sur ce point sont dues à M. de La Rive ; les résultats auxquels il était parvenu sont les suivans :

1° La perte produite par des diaphragmes métalliques est presque nulle, lorsque le courant est très énergique et provient d'un très grand nombre de couples ;

2° L'intensité du courant diminue dans une proportion d'autant plus grande, en traversant le même nombre de diaphragmes, que son intensité originale est moins considérable ;

3° De deux courans ayant la même intensité, l'un originairement, l'autre après avoir traversé une ou plusieurs lames métalliques, le premier diminue beaucoup plus, par l'interposition d'une lame, que le second qui a déjà passé à travers des lames semblables.

J'ai essayé de compléter l'étude de ce phénomène, en déterminant l'influence des divers élémens qui constituent la force de la pile et la conductibilité du réophore sur cette perte produite par les diaphragmes. Dans les premières recherches que je rapporterai, j'ai toujours fait usage de la pile à colonne déjà décrite tant de fois, et de diaphragmes en platine. Tous ces diaphragmes ont été faits avec une même lame et ils étaient fermés avec

un vernis aux parois de mes conduits en bois. Je faisais passer le courant de la pile à travers les liquides qui étaient déjà interrompus par les diaphragmes. J'enlevais les diaphragmes un à un, me réduisant enfin avec le seul liquide. J'avais toujours soin de m'assurer que la force de la pile était restée, dans le peu de temps employé dans ces expériences, presque constante. Dans le premier tableau, la pile était chargée avec de l'eau distillée, le conduit était long de deux décimètres, large d'un centimètre et haut de vingt-cinq millimètres. Trois diaphragmes en platine partageaient le conduit rempli d'eau distillée.

1^{er} TABLEAU.

| Nombre de couples. | Lames. | | | |
|--------------------|--------------|--------------|----|----|
| | 0 | 1 | 2 | 3 |
| 80 | Int. (41°) ? | Int. (41°) ? | 58 | 45 |
| 40 | 31,50 | 31 | 28 | 22 |
| 20 | 14 | 12,50 | 11 | 9 |
| 10 | 7 | 6 | 5 | 4 |

En plaçant dans le conduit un liquide meilleur conducteur, de l'eau de puits, en conservant toutes les autres circonstances de l'expérience, on a le résultat suivant :

2^e TABLEAU.

| Nombre de couples. | Lames. | |
|--------------------|--------------|----|
| | 0 | 1 |
| 20 | Int. (30°) ? | 75 |
| 10 | 47 | 48 |
| 5 | 14 | 5 |

En faisant, dans un autre canal, la hauteur du liquide de 0.04, on a le résultat suivant :

3^e TABLEAU.

| Nombre de couples. | Lames. | |
|--------------------|--------------|--------------|
| | 0 | 1 |
| 20 | Int. (54°) ? | Int. (44°) ? |
| 10 | (42°) ? | 35 |
| 5 | 21 | 7 exc. |

En réduisant à la moitié la longueur du canal rempli d'eau distillée, comme dans le premier tableau, nous avons :

4^e TABLEAU.

| Nombre de couples. | Lames. | |
|--------------------|--------------|--------------|
| | 0, | 1 |
| 30 | Int. (50°) ? | Int. (44°) ? |
| 60 | (48°) ? | (42°) ? |
| 40 | (44°) ? | 52 |
| 20 | 45 | 25 |
| 10 | 19,50 | 10 |

J'ai encore essayé de varier l'intensité du courant, en employant des électrodes plus ou moins larges.

Je rapporterai deux tableaux dans lesquels l'expérience est disposée comme dans le premier : il n'y a de différence que dans la surface des électrodes ; les électrodes sont larges de quatre millimètres et hauts de deux centimètres. Voici les résultats :

5^e TABLEAU.

| Nombre de couples. | Lames. | |
|--------------------|-----------------------|----------------------------|
| | 0 | 1 |
| 10 | 10 | 9 |
| 20 | 29 | 25 |
| 30 | 45 | 44 |
| 40 | (42°) ? $\frac{5}{6}$ | (44°) ? $\frac{5}{6}$ exc. |

Avec les électrodes larges d'un centimètre et hauts encore de deux centimètres, j'obtenais :

6^e TABLEAU.

| Nombre couples. | Lames. | |
|--------------------|---------------|------------|
| | 0 | 1 |
| 10 | Int. 16,50 | Int. 14 |
| 20 | 40 | 34,50 |
| 30 | 75 | 8 |
| 40 | (43°) ? | (41) ? |

Je crois inutile d'exposer un plus grand nombre d'expériences : celles que j'ai rapportées suffisent pour en tirer les conséquences suivantes :

1^o La perte qu'éprouve un courant, dans son passage à travers un diaphragme métallique interposé dans un canal liquide, est d'autant moindre que ce courant devient plus intense par un plus grand nombre de couples ;

2^o La perte croît, en général, avec le nombre des diaphragmes ; mais elle ne s'accroît pas proportionnellement avec ce nombre, et cette perte relative est d'autant moindre que la pile est faite d'un plus grand nombre de couples ;

3^o Lorsque l'intensité du courant s'accroît ou par un plus grand volume du courant liquide, ou par une moindre longueur de cette couche liquide, ou par sa meilleure conductibilité, ou par une plus grande étendue des électrodes, la perte produite par les diaphragmes est bien plus grande que celle soufferte par un courant dont l'intensité initiale (1) serait égale, mais due à un plus grand

(1) J'entends toujours par intensité initiale du courant celle qu'il y aurait sans traverser les diaphragmes métalliques.

nombre de couples, plutôt qu'à de meilleures conditions du réophore.

Je vais maintenant exposer les résultats obtenus en faisant le liquide de la pile plus actif et meilleur conducteur. Le liquide de la pile était une solution dans l'eau distillée d'acide nitro-sulfurique, le canal était plein d'eau distillée; j'ai obtenu les résultats suivans :

7^e TABLEAU.

| Nombre de couples. | Lames. | |
|--------------------|------------|---------------|
| | 0 | 1 |
| 20 | Int. 21 | Int. 13,50 |
| 30 | 35 | 25 |
| 40 | 47 | 33 |
| 50 | 75 | 45 |
| 60 | (48°) ? | 64 |

Dans une autre expérience, les résultats ont été les suivans :

8^e TABLEAU.

| Nombre de couples. | Lames. | | |
|--------------------|------------|------------|-----------|
| | 0 | 1 | 2 |
| 20 | Int. 15 | Int. 11 | Int. 9 |
| 30 | 25 | 18 | 14 |
| 40 | 31 | 27 | 18 |
| 50 | 40 | 34 | 23 |
| 60 | 55 | 45 | 31 |

On peut donc conclure ,

1° Que la perte produite par les diaphragmes ne cesse pas de s'accroître, lorsque l'intensité du courant initial s'accroît, et on trouve, en comparant des courans égaux dans ce dernier tableau et dans le premier, qui différent

par le nombre de couples et par la nature du liquide de la pile, que ces pertes sont bien plus grandes pour le courant dû à un moindre nombre de couples ;

2° Cette perte est encore loin de diminuer, avec des piles faites d'un petit nombre de couples, proportionnellement pour chaque diaphragme.

Ce résultat devient d'autant plus évident que le liquide de la pile est plus actif et le nombre de couples moindre. En voici un exemple, ce sont les mêmes couples : seulement le liquide de la pile est plus acide.

9^e TABLEAU.

| Nombre de couples. | Lames. | |
|--------------------------|-----------|-----------|
| | 0 | 1 |
| 2 | Int. 7 | Int. 4 |
| 4 | 65 | 55 |
| 8 | (86°) ? | (72°) ? |

En faisant passer dans le même canal le courant d'une seule couple à la Wollaston, dont le zinc avait 720^{cc}. de surface, et chargé avec un liquide très acide, j'ai obtenu 13° avec 0 lame, et 4° avec 1 lame. On peut donc conclure bien évidemment que la résistance produite par les diaphragmes diminue proportionnellement au nombre des couples par lesquelles le courant est développé. Ces résultats peuvent s'exprimer d'une manière générale. « Le
« nombre de couples, limite à laquelle cesse d'arriver la
« perte produite par les diaphragmes, varie proportion-
« nellement à la conductibilité du liquide interposé entre
« les couples de la pile et à celles du réophore, c'est-à-
« dire avec les volumes, la conductibilité du liquide et
« l'étendue des électrodes. »

J'ai encore voulu étudier quelle était l'influence produite par la nature différente du métal des diaphragmes ; j'ai employé pour cela ma pile à colonne, mais chargée avec une solution nitro-sulfurique : dans le canal, il y avait de l'eau de puits. Voici le résultat :

10° TABLEAU.

| Nombre de couples. | Lames. | | |
|--------------------|-----------------------------------|----------------------------------|----------|
| | 0 | 1 | |
| 20 10 5 | Int. (100°) ? (65°) ? 45 | Int. (91°) ? (56°) ? 29 | Platine. |
| 20 10 5 | <i>id.</i> | (94°) ? (62°) ? 32 ex. | Argent. |
| 20 10 5 | <i>id.</i> | (94°) ? (60°) ? 30 | Laiton. |
| 20 10 5 | <i>id.</i> | (98°) ? (63°) ? 56 | Cuivre. |
| 20 10 5 | <i>id.</i> | (84°) ? (60°) ? 56 | Plomb. |
| 20 10 5 | <i>id.</i> | (98°) ? (63°) ? 38 | Zinc. |

On voit très clairement, par ce tableau, que la nature des diaphragmes métalliques exerce une très grande influence sur la perte que ce courant éprouve en le traversant. Cette influence qui s'exerce encore, et dans le même sens, lorsque les métaux sont employés comme électrodes, est telle que la perte produite sur le courant est d'autant moindre que le métal est plus facilement attaqué par le liquide conducteur : elle est encore plus grande pour les piles d'un petit nombre de couples ; elle

est enfin plus grande, si le liquide réophore est meilleur conducteur. C'est M. de La Rive qui a le premier fait remarquer cette propriété des différens métaux.

Après avoir exposé les résultats obtenus en étudiant la transmissibilité du courant électrique à travers un canal liquide, séparé en plusieurs compartimens par des diaphragmes métalliques, je décrirai maintenant les modifications que ce courant éprouve, lorsqu'il est obligé de passer à travers le même canal liquide, partagé à son milieu par une couche liquide, douée d'une plus grande conductibilité que celle du liquide du canal dans lequel sont plongés les électrodes. Je crois inutile de décrire les appareils : ce sont toujours mes boîtes en bois vernissé. Ces boîtes sont séparées de dix centimètres en dix centimètres par un morceau de membrane animale; la longueur du canal était d'un mètre; la pile était celle à force constante de huit couples.

1^{er} TABLEAU (1).

| Longueur de la couche liquide moins conductrice. | Degrés. | Intensité (2). | Dans la couche liquide du bon conducteur, longue de 0 ^m ,2. |
|--|---------|----------------|--|
| 0 ^m ,2 | 30 | » | } (66°) ? |
| 0 ,4 | 35 | 32 | |
| 0 ,6 | 25 ex. | 32 | |
| 0 ,8 | 20 | 25 | |

Dans la cinquième et dans la sixième cavité, je place le liquide bon conducteur. Dans tout le reste du canal,

(1) Galvanomètre plus sensible.

(2) Le mot intensité employé dans les tableaux signifie la force correspondant à l'arc exprimé en degrés.

c'est l'autre liquide moins conducteur. Ainsi la couche du bon conducteur se trouve au milieu du canal. Voici les résultats obtenus en faisant passer le courant à travers le canal composé de la couche intermédiaire et d'un nombre différent des couches latérales. Il est inutile de dire que les électrodes sont plongés dans les cavités latérales où se trouve le mauvais conducteur.

2^e TABLEAU.

| Mauvais conducteur. | Bon conducteur. | Degrés. | Intensité. | |
|---------------------|-----------------|-------------------|------------|------|
| 0 ^m ,2 | + | 0 ^m ,2 | 33° ex. | 48 |
| 0 ,4 | + | <i>id.</i> | 27° | 34,5 |
| 0 ,6 | + | <i>id.</i> | 21° | 23 |
| 0 ,8 | + | <i>id.</i> | 17° | 20 |

J'ai mis dans les cavités intermédiaires un liquide encore plus conducteur : le courant dans celui-ci avait 82° *ex* ? Voici les résultats :

| Mauvais conducteur. | Bon conducteur. | Degrés. | Intensité. | |
|---------------------|-----------------|-------------------|------------|----|
| 0 ^m ,2 | + | 0 ^m ,2 | 38° | 64 |
| 0 ,4 | + | <i>id.</i> | 50° | 40 |
| 0 ,6 | + | <i>id.</i> | 24° | 30 |
| 0 ,8 | + | <i>id.</i> | 19° ex. | 23 |

Deux résultats importants peuvent se déduire de ces premiers tableaux.

1° Si on compare les pertes faites par différens courans dus à la même pile de force constante , mais doués d'une intensité différente par la longueur variable de la couche liquide moins conductrice qu'il parcourt , on trouve que ces pertes , produites par la couche intermédiaire du bon conducteur , sont d'autant moindres que les courans primitifs sont réduits par une plus grande longueur de la couche moins conductrice à une moindre intensité ;

2° Ces pertes suivent cette même loi, lorsque la couche liquide intermédiaire devient plus conductrice. On trouve pourtant que ces pertes diminuent dans ce cas encore plus rapidement. La première loi est encore vraie pour les diaphragmes métalliques; la seconde établit l'influence de la conductibilité du diaphragme et peut nous expliquer en partie la différence que nous trouvons entre les différens métaux employés comme diaphragmes.

J'exposerai maintenant les résultats obtenus en étudiant ces modifications, après avoir changé l'intensité du courant initial par une plus grande étendue des électrodes et par une meilleure conductibilité du liquide des couches extrêmes.

Je commence d'abord par deux tableaux dans lesquels il n'y a d'autre différence, relativement aux premiers que nous avons rapportés, que celle d'avoir réduit la pile à quatre couples.

3° TABLEAU.

| Liquide mauvais conducteur. | Degrés. | Intensité. | Longueur du liquide bon conducteur. | Degrés. |
|-----------------------------|---------|------------|-------------------------------------|-------------|
| 0 ^m ,2 | 21 | 23 | 0 ^m ,2 | (42° ex.) ? |
| 0 ,4 | 14 | 13 | | |
| 0 ,6 | 10 ex. | 10 | | |
| 0 ,8 | 7 | 7 | | |

| Couche moins conductrice. | | Couche bonne conductrice. | Degrés. | Intensité. |
|---------------------------|---|---------------------------|---------|------------|
| 0 ^m ,2 | + | 0 ^m ,2 | 14 | 13 |
| 0 ,4 | + | <i>id.</i> | 10 | 10 |
| 0 ,6 | + | <i>id.</i> | 8 | 8 |
| 0 ,8 | + | <i>id.</i> | 6 | 6 |

En faisant le liquide intermédiaire meilleur conduc-

teur, le résultat se modifie de la manière suivante : dans cette couche intermédiaire le courant est porté à 52°.

4^e TABLEAU.

| Liquide mauvais conducteur. | | Liquide bon conducteur. | Degrés. | Intensité. |
|--------------------------------|---|----------------------------|---------|------------|
| 0 ^m ,2 | + | 0 ^m ,2 | 16° | 18 |
| 0 ,4 | + | <i>id.</i> | 12° | 12,30 |
| 0 ,6 | + | <i>id.</i> | 9° | 9 |
| 0 ,8 | + | <i>id.</i> | 7° | 7 |

Si nous comparons maintenant ces deux derniers tableaux avec les premiers que nous avons rapportés, dans lesquels la pile était de huit couples, nous trouverons que les pertes se font proportionnellement plus grandes en raison que le nombre de couples de la pile est moindre : en cela elles suivent les mêmes lois générales que nous avons déjà déduites. Nous allons voir maintenant que, lorsque l'intensité initiale du courant s'accroît par la meilleure conductibilité du liquide latéral, ou par une plus grande étendue des électrodes, les pertes deviennent proportionnellement plus grandes. Dans les tableaux que nous rapporterons, nous pourrons encore comparer l'effet du nombre de couples : les voici :

Pile à colonne de 50 couples, chargée avec de l'eau légèrement salée.

| Liquide mauvais conducteur. | Degrés. | Liquide bon conducteur. | Degré. |
|--------------------------------|---------|----------------------------|---------|
| 0 ^m ,2 | (53°) ? | 0 ^m ,2 | (66°) ? |
| 0 ,4 | (54°) ? | | |
| 0 ,6 | (30°) ? | | |

| Liquide mauvais conducteur. | | Liquide bon conducteur. | Degrés. |
|--------------------------------|---|----------------------------|---------|
| 0 ^m ,2 | + | 0 ^m ,2 | (53°) ? |
| 0 ,4 | + | <i>id.</i> | (30°) ? |

Avec la même pile et un liquide moins conducteur dans les cavités latérales, les résultats sont les suivans :

| Liquide mauvais conducteur. | Degrés. | Intensité. |
|-----------------------------|---------|------------|
| 0 ^m ,2 | 44° | ? |
| 0 ,4 | 38° | 64 |
| 0 ,6 | 34° | 49 |
| 0 ,8 | 32° | 43 |

| Liquide mauvais conducteur. | | Bon conducteur. | Degrés. | Intensité. |
|-----------------------------|---|-------------------|---------|------------|
| 0 ^m ,2 | + | 0 ^m ,2 | 44° | ? |
| 0 ,4 | + | <i>id.</i> | 38° | 64 |
| 0 ,6 | + | <i>id.</i> | 35° ex. | 47 ex. |
| 0 ,8 | + | <i>id.</i> | 30° ex. | 40 ex. |

Pile à force constante de 8 couples et avec des électrodes en platine plus larges que les précédens.

| Liquide mauvais conducteur. | Degrés. | Intensité. |
|-----------------------------|---------|------------|
| 0 ^m ,2 | 40° ex. | 73 ex. |
| 0 ,4 | 28° | 36 |
| 0 ,6 | 19° | 22 |
| 0 ,8 | 15° | 16,30 |
| 1 | 15° | 14 |

Dans le liquide bon conducteur intermédiaire, le courant était (66°) ?

| Liquide mauvais conducteur. | | Bon conducteur. • | Degrés. | Intensité. |
|-----------------------------|---|-------------------|---------|------------|
| 0 ^m ,2 | + | 0 ^m ,2 | 33° | 47 |
| 0 ,4 | + | <i>id.</i> | 22° | 27 |
| 0 ,6 | + | <i>id.</i> | 16° | 18 |
| 0 ,8 | + | <i>id.</i> | 14° | 15 |

Pile de 4 couples avec des électrodes quatre fois plus étendus que les précédens.

| Liquides mauvais conducteurs. | Degrés. | Intensité. |
|-------------------------------|---------|------------|
| 0 ^m ,2 | 29° ex. | 38 |
| 0 ,4 | 18 | 24 |

| Liquide mauvais conducteur. | | Liquide bon conducteur. | | Degrés. | Intensité. |
|-----------------------------|---|-------------------------|--|---------|------------|
| 0 ^m ,2 | + | 0 ^m ,2 | | 24° | 30 |
| 0 ,4 | + | <i>id.</i> | | 15° ex. | 17 |

Cette même pile de quatre couples a été employée dans les mêmes conditions avec des électrodes de plomb également étendus que les précédens. En voici les résultats.

| Mauvais conducteur. | Degrés. | Intensité. |
|---------------------|---------|------------|
| 0 ^m ,2 | 34° ex. | 30 |
| 0 ,4 | 20° ex. | 24 |
| 0 ,6 | 16° ex. | 18 |
| 0 ,8 | 14° | 15 |

| Liquide mauvais conducteur. | Bon conducteur. | Degrés. | Intensité. |
|-----------------------------|-------------------|---------|------------|
| 0 ^m ,2 + | 0 ^m ,2 | 26 | 33 |
| 0 ,4 + | <i>id.</i> | 18 | 22 |
| 0 ,6 + | <i>id.</i> | 14 | 15 |

Enfin, avec la même pile de quatre couples, les électrodes étroits et un liquide meilleur conducteur dans les cavités latérales, j'ai obtenu :

| Liquide mauvais conducteur. | Degrés. | Intensité. |
|-----------------------------|----------|------------|
| 0 ^m ,2 | 25° | 29 |
| 0 ,4 | 15° exc. | 16,50 |

| Liquide mauvais conducteur. | Bon conducteur. | Degrés. | Intensité. |
|-----------------------------|-------------------|---------|------------|
| 0 ^m ,2 + | 0 ^m ,2 | 18 | 21 |
| 0 ,4 + | <i>id.</i> | 15 | 14 |

Il y avait encore à étudier une autre circonstance, influant sur la force de la pile, c'était l'étendue des surfaces de couples. La pile que j'ai employée était celle que nous avons déjà décrite à huit couples; son liquide était de l'eau de puits. Le liquide du canal et les électrodes étaient comme dans le premier tableau.

| Couples à surface simple. | | | Couples à surface double. | | |
|-----------------------------|--------------------------------------|------------|---------------------------|------------|---------|
| Liquide mauvais conducteur. | Degrés. | Intensité. | Degrés. | Intensité. | |
| 0 ^m ,2 | 38 | 64 | 54 | » | |
| 0 ,4 | 25 | 32 | 25 | 45 | |
| 0 ,6 | 19 exc. | 25 | 24 ° | 30 | |
| 0 ,8 | 15 exc. | 16,50 | 18 | 21 | |
| 1 ,0 | 15 | 14 | 15 | 16,50 | |
| | | Degrés. | Intens. | Degrés. | Intens. |
| 0 ^m ,2 + | 0 ^m ,2 de bon conducteur. | 32 exc. | 45 | 36 | 56 |
| 0 ,4 + | <i>id.</i> | 21 | 25 | 25 exc. | 32 |
| 0 ,6 + | <i>id.</i> | 17 | 20 | 19 exc. | 22 exc. |
| 0 ,8 + | <i>id.</i> | 15 | 16 exc. | 16 | 18 |

On voit par ce dernier tableau, que l'influence de l'étendue des couples ne diffère pas de celle de la nature du liquide de la pile. On peut ainsi conclure que le nombre de couples étant donné, ayant des conditions égales dans le réophore, soit qu'on fasse varier le liquide de la pile ou l'étendue des couples voltaïques, si on parvient de ces deux manières à donner au courant la même intensité, la perte qu'il éprouve est égale, et en général proportionnelle à cette intensité.

J'ai voulu encore examiner si la longueur de la couche bonne conductrice intermédiaire avait une influence sur ces pertes. J'ai trouvé, en général, que cette longueur est indifférente, pourvu qu'elle ne soit pas accrue jusqu'à rendre la couche du milieu moins conductrice que les couches latérales.

Il fallait encore étudier si la disposition de cette couche bonne conductrice dans le milieu du canal, avait une influence sur ces pertes. En effet, il est bien évident que, tout en laissant les mêmes électrodes dans les mêmes cavités extrêmes, je pouvais partager la couche bonne

conductrice en deux ou trois séparées, interpolant ainsi avec les couches du mauvais conducteur.

J'ai essayé plusieurs expériences de ce genre, et je n'ai jamais pu apercevoir qu'une perte de quelques degrés plus grande dans le cas des couches interpolées. Le mauvais conducteur est toujours le liquide où sont plongés les électrodes.

Je pourrais donc conclure de ces recherches :

1° Que le courant éprouve une perte, lorsqu'une couche liquide, bonne conductrice, est placée au milieu d'un canal liquide doué d'une conductibilité moindre de celle de la couche même du milieu ;

2° Ces pertes diminuent proportionnellement lorsque l'intensité du courant est accrue par un plus grand nombre de couples.

Si au contraire cette intensité augmente par la moindre longueur du canal liquide, ou par une plus grande étendue des électrodes, ou par la meilleure conductibilité du liquide du canal, les pertes sont proportionnellement plus grandes ;

3° Ces pertes sont indépendantes de la longueur de la couche intermédiaire, et diminuent très rapidement pour une seconde couche bonne conductrice, dans le cas qu'on vienne à partager en deux la couche du milieu que nous avons étudiée dans ces expériences.

Je m'occuperai maintenant d'un cas opposé à celui que nous venons d'étudier, c'est-à-dire d'un canal liquide qui a à son milieu une couche moins conductrice. J'avais cru d'abord que l'intensité du courant transmis par un tel canal, aurait été celle due à la couche moins conductrice. Les expériences que je vais rapporter

ont modifié en partie ce principe ; le premier fait a été observé en changeant l'étendue des électrodes et leur nature. Voici comment l'expérience était disposée : une de mes boîtes, longue d'un mètre, était séparée en trois cavités, dont les extrêmes avaient $0^m,4$ de longueur : toujours des morceaux de membranes étaient tirés entre ces séparations ; d'abord j'ai rempli les trois cavités d'eau distillée ; j'ai fait passer le courant de ma pile à force constante de huit couples dans la cavité du milieu, une fois en plaçant les électrodes en dedans des membranes, une autre fois en dehors. J'ai toujours fait cette double épreuve, pour m'assurer s'il y a une perte produite par les membranes. J'ai obtenu 12° dans les deux cas : j'ai vidé avec une pipette les cavités extrêmes, je les ai remplies avec de l'eau de puits ; les électrodes étaient dans les cavités latérales à $0^m,1$ de chaque membrane ; ainsi, la couche parcourue était longue de $0^m,4$, dont $0^m,2$ d'eau distillée au milieu, et $0^m,1$ de chaque côté d'eau de puits. Le courant était encore de 12° ; j'ai changé les électrodes, j'en ai mis d'autres, dont la surface était trois fois plus large que la précédente. Le courant est monté à $14^\circ = 15$ int. Les mêmes électrodes portés dans la cavité moyenne d'eau distillée, j'ai eu $14^\circ = 15$. J'ai encore renouvelé les électrodes, j'en ai mis en lame de laiton égales aux premières de platine. Le courant était de $17^\circ = 19,5$ dans la cavité d'eau distillée, et le même dans la cavité composée d'eau distillée et d'eau de puits. Jusqu'ici nous voyons que, lorsqu'un courant est transmis par un canal liquide composé moitié d'un liquide mauvais conducteur placé au milieu, moitié d'un liquide bon conducteur mis de chaque côté du premier, son in-

tensité est égale à celle qu'on aurait si le courant n'eût à parcourir que la cavité moyenne du mauvais conducteur. La différence produite par les lames de laiton, dans ce cas, est une preuve évidente de l'influence de la conductibilité propre de la matière des électrodes sur leur action comme diaphragmes.

J'ai essayé ensuite de faire varier les longueurs des couches latérales du bon conducteur, toujours dans de telles limites, pour qu'elles ne deviennent pas par leur grande longueur moins conductrices que la cavité du milieu. Le résultat général auquel je suis parvenu à la suite d'un très grand nombre d'expériences, peut s'exprimer de la manière suivante : « Quel qu'il soit, le pouvoir conduc-
 « teur du liquide bon conducteur, dans lequel sont
 « plongés les électrodes, et qui composent les couches
 « latérales du canal qui a à son milieu le liquide moins
 « conducteur, et quels que soient la force et le nombre
 « de couples de la pile, le courant qui passe à travers
 « ces canaux composés a une intensité qui, quoi-
 « que variable, n'est jamais supérieure à celle de ce
 « même courant lorsqu'il ne parcourt que la seule cou-
 « che moyenne moins conductrice. Cette intensité varie
 « en se faisant moindre du *maximum* que nous avons
 « établi; et ces pertes ont lieu en augmentant la lon-
 « gueur des couches latérales du bon conducteur; elles
 « sont indépendantes de la force de la pile, et varient
 « avec la longueur de ces couches latérales, et cela
 « proportionnellement à l'intensité variable que le
 « courant peut acquérir en changeant les électrodes et
 « la nature du liquide mauvais conducteur du milieu. »

En donnant au liquide des cavités extrêmes, un pou-

voir conducteur toujours plus grand, en conservant, du reste, la même pile, les mêmes électrodes, les mêmes liquides dans la cavité du milieu, le courant qui parcourt le canal composé, souffre, en comparant des longueurs égales dans les cavités extrêmes, des pertes d'autant moindres que la conductibilité est plus grande. Il ne me reste maintenant qu'à rapporter quelques unes des expériences tentées et dont j'ai déduit ces résultats. Celles qui démontrent l'influence de l'étendue des électrodes ont été déjà rapportées. En voici des autres, pour la longueur variable des couches latérales. J'ai pris une pile de quarante couples à colonnes, dont les couples (zinc et cuivre) étaient celles que nous avons décrites tant de fois. Le liquide de la pile était de l'eau légèrement acidulée avec de l'acide nitro-sulfurique. Les liquides du canal étaient de l'eau distillée au milieu, et de l'eau de puits dans les cavités externes.

1^{er} TABLEAU.

| Bon conducteur. | Mauvais conducteur. | Degrés. | Intensité. |
|---------------------|---------------------|----------|------------|
| 0 ^m ,2 + | 0 ^m ,2 | 10° exc. | <i>id.</i> |
| 0 ,4 + | <i>id.</i> | 9 | <i>id.</i> |
| 0 ,8 + | <i>id.</i> | 8 | <i>id.</i> |

En faisant le liquide de la cavité moyenne, meilleur conducteur, j'ai obtenu :

2^e TABLEAU.

| Bon conducteur. | Mauvais conducteur. | Degrés. | Intensité. |
|---------------------|---------------------|---------|------------|
| 0 ^m ,2 + | 0 ^m ,2 | 15° | 16,5 |
| 0 ,4 + | <i>id.</i> | 12 | 12,5 |
| 0 ,8 + | <i>id.</i> | 12 | 12,5 |

Dans une autre expérience, j'ai employé la pile à force constante, voici le résultat.

5° TABLEAU.

| Bon conducteur. | Mauvais conducteur. | Degrés. | Intensité. |
|---------------------|---------------------|---------|------------|
| 0 ^m ,2 + | 0 ^m ,2 | 26° | 35 |
| 0 ,4 + | <i>id.</i> | 19 | 22,5 |
| 0 ,8 + | <i>id.</i> | 12 | 12,5 |

J'ai fait changer le liquide dans la cavité moyenne et dans les cavités extrêmes, j'ai obtenu les résultats suivants :

4° TABLEAU.

| Bon conducteur. | Mauvais conducteur. | Degrés. | Intensité. |
|---------------------|---------------------|---------|------------|
| 0 ^m ,2 + | 0 ^m ,2 | 32° | 45 |
| 0 ,4 + | <i>id.</i> | 26 | 33 |
| 0 ,6 + | <i>id.</i> | 23 | 29 |
| 0 ,8 + | <i>id.</i> | 21 | 25 |

Toujours le courant maximum est égal au courant qu'on a dans la seule cavité du milieu. Je rapporterai encore d'autres résultats obtenus en employant la pile déjà décrite à huit couples, mais à surfaces très larges. Son liquide était de l'eau de puits. Dans les quatre tableaux qui suivent, la différence est dans la nature du liquide du milieu et du liquide latéral que je faisais changer dans le même temps et dans le même sens.

5° TABLEAU.

| Bon conducteur. | Mauvais conducteur. | Degrés. | Intensité. |
|---------------------|---------------------|---------|------------|
| 0 ^m ,2 + | 0 ^m ,2 | 15 exc. | 14 |
| 0 ,4 + | <i>id.</i> | 11 | 11 |
| 0 ,8 + | <i>id.</i> | 10 | 10 |

6° TABLEAU.

| | | | |
|---------------------|-------------------|-----|------|
| 0 ^m ,2 + | 0 ^m ,2 | 15° | 16,5 |
| 0 ,8 + | <i>id.</i> | 12 | 12,5 |

7° TABLEAU.

| | | | |
|--------|-------------------|-----|------|
| | 0 ^m ,2 | 17° | 19,5 |
| ,4 + | <i>id.</i> | 16 | 18 |
| 0 ,8 + | <i>id.</i> | 15 | 16 |

8^e TABLEAU.

| Bon conducteur. | Mauvais conducteur. | Degrés. | Intensité. |
|---------------------|---------------------|----------|------------|
| 0 ^m ,2 + | 0 ^m ,2 | 17° exc. | 20 |
| 0 ,4 + | <i>id.</i> | 16 | 18 |
| 0 ,8 + | <i>id.</i> | 16 | 18 |

Enfin, j'ai réuni dans deux tableaux les expériences qui montrent la différence apportée par la conductibilité du liquide des cavités latérales. La pile était celle des tableaux précédens.

9^e TABLEAU.

| Bon conducteur. | Mauvais conducteur. | Degrés. | Intensité. |
|---------------------|---------------------|---------|------------|
| 0 ^m ,2 + | 0 ^m ,2 | 14 | 15 |
| 0 ,8 + | <i>id.</i> | 9 | 9 |

Dans celui-ci, le courant était de 32° = 45 dans 0^m,4 du bon conducteur latéral.

10^e TABLEAU.

| Bon conducteur. | Mauvais conducteur. | Degrés. | Intensité. |
|---------------------|---------------------|---------|------------|
| 0 ^m ,2 + | 0 ^m ,2 | 14 | 15 |
| 0 ,8 + | <i>id.</i> | 15 | 14 |

Dans celui-ci, le courant est dans 0^m,4 du bon conducteur = 44°. On voit par ces expériences que, dans un canal composé de liquides différens, l'intensité du courant qui le traverse est en général déterminée par l'intensité du courant qui peut passer par la portion la moins conductrice. Cette intensité s'affaiblit par la longueur de la couche bonne conductrice qu'il doit parcourir avant d'entrer dans la cavité intermédiaire du mauvais conducteur. C'est donc une perte produite par le changement de conducteur et qui apparaît lorsque le courant se trouve d'avance affaibli.

Tous les résultats contenus dans cette première partie de mon travail, résultats auxquels j'étais parvenu de-

puis long-temps , s'accordent avec ceux que M. de La Rive a déduits d'une manière générale en partant d'un principe qui lui appartient , c'est-à-dire celui de la re-composition de deux fluides par la même pile. M. Peltier a appuyé par des expériences très ingénieuses les idées du physicien de Genève. Accroître le nombre des couples d'une pile , lorsque son courant est obligé de parcourir un mauvais conducteur , c'est , pour ces habiles physiciens rendre plus difficile le passage d'une portion du courant dans la pile même.

C'est ainsi qu'on doit parvenir à une limite dans ce nombre de couples , au delà de laquelle la portion du courant qui circule dans le liquide réophore cesse d'augmenter , et cela d'autant plus tôt que le liquide de la pile est plus mauvais conducteur , et qu'au contraire les conditions de conductibilité du réophore sont meilleures.

CHAPITRE SIXIÈME.

De la différence de transmissibilité suivant la direction du courant

Dans un Mémoire publié , il y a deux ans , en italien , j'avais commencé l'étude de certains faits qui démontrent la différence qui se trouve dans la transmissibilité du courant électrique par un certain réophore , suivant que , au pôle positif ou au pôle négatif , se trouvent portées les mêmes modifications. La science se trouve , depuis quelque temps , en possession de trois faits de ce genre : ils sont dus à MM. Porret , Becquerel et Marianini. Je suis parvenu à en découvrir d'autres qui me semblent , par eux-mêmes , aussi intéressans , et qui le deviennent encore

plus, puisqu'ils nous mettent sur la route de les grouper ensemble et de les réunir sous le même principe.

Je les exposerai dans plusieurs sections.

I^{re} SECTION. — *Etendue inégale des deux électrodes.*

Ce fait, dont la découverte est due, d'origine, à M. Marianini, méritait une étude plus approfondie. Aucun instrument n'est plus propre pour les recherches que j'exposerai dans ce chapitre que le galvanomètre double. Il s'agit, en effet, de comparer la conductibilité relative des deux systèmes réophores et de déduire ensuite dans lequel des deux systèmes le courant est mieux transmis.

Il faut préparer ces expériences avec tous les soins possibles ; c'est-à-dire, tâcher que toutes les parties des deux systèmes soient parfaitement identiques : la seule différence doit être celle qu'on veut étudier. Jamais on ne commencera une expérience sans s'être assuré que cette différence unique ôtée, les courans sont égaux dans les deux réophores. Tout l'appareil consiste dans deux boîtes en bois verni, égales, et chacune séparée à la moitié par deux membranes. Enfin sur chacune de ces boîtes sont fermés deux supports qui soutiennent des verges en cuivre qui terminent en petites pinces. Dans ces pinces sont retenus les électrodes. La pile que j'ai employée était celle à colonne faite d'un petit nombre de couples chargée d'eau légèrement acidulée. On conçoit très aisément pourquoi j'ai choisi cette pile : c'est une des conséquences les plus générales que nous avons déduites dans ce travail. Les modifications apportées dans les différentes parties du réophore, exercent une influence d'an-

tant plus grande sur l'intensité du courant transmis que la pile est chargée d'un liquide plus légèrement actif et composée d'un plus petit nombre de couples.

L'influence de l'inégalité des deux électrodes positifs et négatifs peut très aisément s'étudier (1). Il n'y a qu'à préparer quatre électrodes en platine, deux à deux, égaux, dont deux plus étendus que les deux autres ; ensuite, dans la même boîte, on transmet le courant par un électrode large et par un étroit. Il n'y a plus qu'à faire que dans une boîte l'électrode positif soit large, le négatif étroit et dans l'autre boîte le contraire. J'ai employé des électrodes de différens métaux ; j'ai fait varier l'inégalité relative de la surface de deux électrodes, la conductibilité du liquide, la longueur de la couche liquide, et enfin la force de la pile. Le résultat que je vais rapporter a été général et constant. « Le « courant électrique est mieux transmis, lorsqu'il pénètre « dans un liquide par l'électrode étroit et en sort par le « large, que dans le cas contraire. » Dans toutes les circonstances que j'ai annoncées et qui font varier l'intensité du courant, toujours ces résultats se vérifient, mais avec des modifications que je passe à exposer. En employant en électrodes les différens métaux, platine, argent, cuivre, étain, fer et zinc, la loi se vérifie toujours, mais avec des différences qui dépendent de la nature des métaux. En effet, nous avons vu que ces différens métaux, employés comme électrodes ou diaphragmes, font souffrir aux courans une perte d'autant moindre qu'ils sont,

(1) Le langage que j'adopte sur la marche ou la direction du courant est le langage gratuitement adopté par les physiciens.

par leur nature , plus attaqués par les liquides conducteurs. Cela explique très aisément pourquoi la différence que nous étudions doit être plus forte avec les métaux qui font souffrir au courant (employés comme diaphragmes) une perte plus grande : tel est le cas du platine. C'est en effet ce qu'il arrive en employant dans notre expérience des électrodes de platine.

Je ne négligerai pas de parler d'une différence très remarquable que j'ai pu remarquer avec le platine seulement. Ce métal , dans certaines solutions , qui sont en général celles d'acide nitrique, sulfurique, muriatique, présentent des anomalies à la loi que nous avons établie : et ce n'est pas la plus forte conductibilité qu'ont les liquides que nous avons cités qui détermine ces différences ; j'ai vérifié plusieurs fois que la loi subsiste dans des solutions de muriate d'ammoniaque bien plus conductrice de solutions acides faibles dans lesquelles les anomalies de platine paraissaient. Lorsqu'on voit ces phénomènes produits avec le platine pour la première fois, on est surpris du désordre, au moins apparent, que ce métal montre. Dans les expériences que nous décrivons et dans les solutions citées, j'espère être parvenu à éclairer un peu la question. Voilà les faits dans leur ordre : Dans les solutions salines neutres, même concentrées, le phénomène arrive pour le platine comme pour tous les autres métaux , quel que soit le liquide conducteur employé. Lorsque la force de la pile n'est pas bien grande, les anomalies de platine disparaissent presque entièrement. Les solutions des acides minéraux sont les liquides où elles se montrent le plus. Dans la solution d'acide sulfurique, les phénomènes se passent de la manière sui-

vante. Je me suis assuré d'avance qu'il n'y avait entre les seuls électrodes aucun courant électrique; j'ai pour cela deux fils métalliques soudés avec les pinces qui tiennent les électrodes et qui peuvent se porter séparément aux fils du galvanomètre. Après s'être assuré de l'inaction des électrodes, qu'on fasse passer le courant d'une pile de dix, vingt, trente couples par les deux systèmes; on trouvera constamment que le courant est mieux transmis dans celui qui a l'électrode *étroit* au pôle positif, et le *large* au négatif. Cette plus grande transmissibilité ne subsiste pas pour long-temps; et, après un certain nombre de secondes, l'aiguille du galvanomètre repasse du côté opposé. En prolongeant encore le passage du courant, cette dernière déviation s'affaiblit sans jamais disparaître entièrement. Si les électrodes, dans d'autres expériences, sont essayés séparément dans chaque système, on trouve, après quelques secondes de passage du courant, les électricités secondaires développées. Il s'agit maintenant, pour entendre les anomalies de platine, d'étudier dans lequel des deux systèmes le courant secondaire est développé plus énergiquement. Nous savons, par les belles expériences de Marianini, que ces polarités secondaires se développent avec une plus grande force sur l'électrode dans lequel le courant entre en venant du liquide, c'est-à-dire sur celui qui communique au pôle négatif de la pile. Je me suis encore assuré que l'étendue des électrodes exerce une grande influence sur le degré de polarité secondaire qu'ils acquièrent. Avec ma pile de huit couples à force constante, j'ai fait passer le courant par deux électrodes dont les surfaces étaient dans le rapport d'un à quatre. Dans un cas, le courant entrait dans

le liquide par l'électrode large ; dans l'autre, par l'étroit. Le courant de la pile est passé dans le même espace de temps ; les polarités secondaires ont été pourtant très différentes. Lorsque l'électrode plus large était au pôle négatif , le courant secondaire a été de $40^{\circ} = 75$, tandis qu'il n'a été que de $15^{\circ} = 16$, si le même électrode était au pôle positif. Il me semble, d'après cela, que les phénomènes du platine peuvent se concevoir très aisément. Le système qui d'abord transmet mieux le courant, c'est-à-dire celui qui a l'électrode large au pôle négatif, doit encore, dans très peu de temps, se réduire, au moins en apparence, à une moindre transmissibilité. Le courant secondaire, qui vase développer par le passage du courant de la pile et qui circule en sens contraire de celui-ci, se trouve bien plus fort dans le système qui a l'électrode plus large au pôle négatif que dans l'autre. Avec les deux fils réunis aux électrodes et qui peuvent se porter séparément au galvanomètre, on parvient à déterminer le développement successif des courans secondaires. J'avoue pourtant que, dans certaines solutions, il m'est arrivé de voir, même au premier instant du passage du courant, la transmissibilité être plus grande dans le système qui a l'électrode large au pôle positif. Dans ces liquides, ces phénomènes sont sujets aux plus grandes variations. Cette transmissibilité meilleure passe d'un système à l'autre, mais après un certain temps, on la voit rentrer au principe général. Il me semble impossible, dans l'état actuel de nos connaissances, d'expliquer ce phénomène : je ferai remarquer seulement que ces liquides se composent d'acide nitrique et muriatique, et contiennent par là des élémens propres à attaquer chimiquement le pla-

tine. Il me semble que les phénomènes de voiles liquides et gazeux, étudiés par MM. Faraday, Doebereiner, Nobili, Fusinieri, etc., etc., y entrent pour quelque chose.

Le principe général que nous venons d'établir se vérifie encore dans une autre disposition : elle consiste à interposer, dans un canal liquide, un diaphragme métallique, dont les deux surfaces mouillées se trouvent d'une étendue inégale. Nous avons encore, dans ce cas, une lame large, par laquelle le courant entre dans le liquide, et une lame étroite par laquelle il en sort, comme nous avons le contraire. L'expérience se dispose très aisément; on n'a qu'à prendre deux lames de platine égales, les couvrir dans une face presque entièrement de vernis et ensuite les fermer, comme diaphragmes, à la moitié des deux canaux égaux. Les deux courans se font passer de manière que, dans un système, le pôle positif regarde la face découverte; dans l'autre, c'est le contraire. Le résultat général qui rentre dans celui que nous avons exposé est le suivant : « Le courant est mieux transmis, lorsque
 « la face découverte du diaphragme est dans la cavité du
 « pôle positif que dans le cas contraire. » Il faut bien remarquer que les différences de transmissibilité sont, à circonstances égales, bien moindres dans cette seconde manière d'opérer que dans l'autre, dans laquelle la différence était dans les deux électrodes. Je me suis assuré de cela, en employant des électrodes égaux en étendue aux faces du diaphragme interposé. J'ai fait cela de deux manières, c'est-à-dire en laissant les électrodes et le diaphragme agir dans le même sens, ou bien en le disposant en sens contraire. Le premier cas arrive en tenant la face découverte du diaphragme, dans la même

cavité où se trouve l'électrode positif, étroit, qui est égal en étendue à la petite face du diaphragme. Dans l'autre système, la disposition est le contraire. Dans la seconde manière, la face découverte du diaphragme était dans la cavité de l'électrode positif et d'une étendue égale à celle de cette face même. Avec la première disposition, la différence de transmissibilité, telle qu'elle est établie dans la loi générale, se trouve en effet accrue, mais bien moins que redoublée. Dans la seconde disposition, cette différence s'affaiblit, mais elle ne disparaît pas, et l'excès est produit par la différence de l'étendue des électrodes.

Il me semble qu'on peut aisément rendre raison de cette différence, en partant des principes que nous avons déjà établis dans ce travail. Un second changement de conducteur affaiblit le courant électrique bien moins que ne le fait un seul et premier changement.

Il me reste enfin à parler des modifications souffertes par le principe général établi, et produites par le rapport variable qui existe entre l'étendue des électrodes et les différentes circonstances qui influent sur la force du courant. Sans m'arrêter à exposer toutes les expériences que j'ai tentées dans cette vue, je me limite à en déduire les conséquences générales. J'avais déjà fait cela en partie dans une note extraite de ce travail que M. Arago me fit l'honneur de présenter à l'Académie des Sciences. Mes recherches ultérieures n'ont fait que les confirmer et les étendre. Les voici : « Le rapport entre l'étendue inégale
« des deux électrodes, qui donne lieu au maximum de
« transmissibilité, croît avec la distance à laquelle les
« deux électrodes sont plongés dans le liquide, et di-

« minue proportionnellement à la conductibilité du
 « liquide et au degré de force et du nombre de couples
 « de la pile. » Qu'on appelle a , la surface (+) de l'électrode par laquelle le courant s'introduit dans le liquide, na celle (—) par laquelle le courant sort du liquide, pour avoir la transmissibilité maximum, il faut faire varier le coefficient n , de manière qu'il varie proportionnellement à la longueur de la couche liquide et en raison inverse de la conductibilité du liquide réophore et de l'intensité du courant de la pile.

II^e SECTION. — *Inégale conductibilité des deux liquides parcourus successivement par le courant, dans une différente direction.*

Je prends deux de mes boîtes vernissées, parfaitement égales ; je partage ces deux boîtes à la moitié, par une lame de platine. Tout le reste de l'expérience est disposé avec les mêmes appareils que nous avons décrits dans la première section. Les quatre électrodes en platine sont égaux. Avant de commencer l'expérience je verse le même liquide, de l'eau distillée ou de l'eau de puits, dans les deux boîtes, et je fais passer le courant d'une pile de vingt couples comme celle que j'ai encore décrite dans la première section.

L'aiguille du galvanomètre doit rester immobile, si tout est égal dans les deux systèmes. Je ne commence jamais une expérience avec le galvanomètre double, sans avoir fait cette observation préalable. Alors, j'ôte des liquides de l'une des cavités qui est dans chaque boîte ; je verse dans ces deux cavités un même liquide, de l'eau à peine salée ou acidulée, par exemple. Dans les deux autres

cavités , je verse un liquide moins conducteur, tel que de l'eau distillée ou de l'eau de puits. Après cette disposition , l'un des courans marche dans l'une des boîtes du mauvais conducteur au bon à travers la lame de platine ; et l'autre courant dans l'autre boîte va dans un sens contraire , c'est-à-dire du bon au mauvais.

Après un grand nombre d'expériences , que je crois inutile de rapporter, j'ai dû en tirer le résultat général suivant : « Le courant électrique est toujours mieux
« transmis lorsqu'il passe du mauvais conducteur au
« bon à travers un diaphragme métallique, que lors-
« qu'il parcourt le même système dans une direction
« opposée »

J'ai rendu successivement les deux systèmes , tantôt l'un, tantôt l'autre , meilleur conducteur , en changeant le liquide mauvais conducteur dans un liquide bon conducteur, relativement à l'autre , qui jouait avant le rôle de bon conducteur. Cette manière d'expérimenter me semble d'autant plus concluante , puisqu'elle n'admet d'autres causes que celles que nous avons annoncées ; et elle en exclut par là toute autre circonstance étrangère.

En faisant le courant plus intense par un plus grand nombre de couples de la pile, ou par sa force de production et de propagation , j'ai trouvé que la différence de transmissibilité, produite par la direction suivant laquelle le courant marche du bon conducteur au mauvais, ou du mauvais au bon, s'affaiblit proportionnellement à l'intensité du courant. Nous avons déjà admis, dans l'autre section, que l'influence du changement apporté dans le système réophore était d'autant plus forte que le courant était plus faible.

Cette différence de transmissibilité s'accroît en général proportionnellement à la différence de conductibilité des deux liquides qui sont séparés par la lame de platine. J'observe encore qu'avec certains liquides et diaphragmes en platine, des anomalies arrivent comme dans le cas étudié dans la section précédente.

Si, au lieu d'un diaphragme de platine, on fait usage, pour partager à la moitié les deux boîtes, d'un morceau de membrane, le phénomène que nous avons étudié se vérifie encore mieux. Certainement, la perte produite par le passage du courant à travers le diaphragme, est la cause de la différence que nous remarquons, en faisant usage ou d'un morceau de membrane ou d'une lame métallique. En regardant comme nul l'effet produit par les morceaux de membrane, et voyant dans ce cas les deux liquides comme se touchant, on peut conclure d'une manière générale : « que le cou-
« rant électrique est mieux transmis, en passant d'un
« mauvais conducteur liquide au bon, que dans le cas con-
« traire. » Dans chacune de ces expériences, j'ai toujours tâché de m'assurer qu'il n'y avait aucun courant électrique produit par l'action chimique des deux liquides qui se touchent. Il aurait fallu une longue étude sur ce phénomène pour en déterminer toutes les lois. Je me propose d'y revenir. Ce qu'en général j'ai déduit peut s'exprimer de la manière suivante : « La différence de transmissi-
« bilité que nous étudions croît, toutes choses égales d'ail-
« leurs, avec la différence de conductibilité des deux
« liquides qui se touchent, et la première différence
« change dans une proportion plus rapide que la se-
« conde. »

III^e SECTION. — *Inégal volume du liquide au pôle positif et au pôle négatif.*

Je commence par remplir mes deux boîtes, séparées à la moitié par un morceau de membrane, d'un même liquide. Je fais passer le courant de la pile à vingt couples que nous avons déjà décrite, et cela pour m'assurer que tout était égal d'une part et de l'autre. Ensuite j'ôte, dans une cavité de l'une des boîtes, les trois quarts du liquide : je fais de même dans une cavité de l'autre boîte. Les électrodes ne cessent, pour cela, d'être plongés entièrement dans le liquide.

Les courans passent d'une manière contraire, relativement au volume inégal de la même boîte; c'est-à-dire que dans une boîte, le pôle positif est plongé dans le peu de liquide; et dans l'autre boîte, le même pôle est plongé dans tous les liquides.

J'ajouterai encore une disposition très convenable pour faire cette expérience : c'est de faire passer les deux courans qu'on compare dans le même liquide contenu dans deux tubes de verre pliés en U : les deux tubes ont un renflement à imbut à une extrémité ; le fil positif plonge dans un tube dans l'imbut, dans l'autre dans le tube.

Le résultat d'un grand nombre d'expériences tentées avec différens liquides, est le suivant : « Le courant électrique est toujours mieux transmis lorsqu'il marche
« de la moindre masse liquide à la plus grande que dans
« le cas contraire : et cela arrive d'autant mieux que la
« force de la pile et la conductibilité du liquide réophore
« sont moindres. »

IV^e SECTION. — *Pertes inégales, suivant qu'un diaphragme est près du pôle positif ou du pôle négatif.*

J'ai pris deux de mes boîtes, larges et hautes de vingt-cinq centimètres ; elles étaient longues de 1^m,50. J'ai fermé un diaphragme de platine à un centimètre d'une extrémité de l'une des boîtes : j'ai fait de même dans l'autre. Les électrodes étaient disposés près des extrémités de chaque boîte, comme dans l'appareil que nous avons décrit dans les sections précédentes. J'ai rempli les deux boîtes d'un même liquide ; le courant était dû à une pile à colonne de trente couples. Avant de commencer l'expérience, j'ai fait passer les courans dans les deux boîtes, en tenant les électrodes à la même distance et dans les cavités toutes libres. Lorsque l'aiguille reste immobile, je place les électrodes derrière les lames de platine, mais de manière que dans une boîte c'est le négatif qui est derrière le diaphragme de platine, et dans l'autre c'est le positif qui est dans ce cas. Le résultat général auquel je suis parvenu, est le suivant : « Le courant
« électrique est toujours mieux transmis, lorsque le dia-
« phragme métallique est près du pôle positif, que dans
« le cas contraire. » Cette différence de transmissibilité est d'autant plus grande que les conditions du réophore favorisent la perte produite par le diaphragme. Une certaine longueur dans la couche liquide est nécessaire pour que cette différence de transmissibilité soit observée.

V^e SECTION.

En parlant de l'influence du volume du liquide sur le degré de transmissibilité pour le courant électrique, j'ai remarqué que la position des électrodes à des hauteurs différentes dans une masse liquide n'était pas indifférente sur cette transmissibilité. Sans avoir fait une étude approfondie de ce phénomène, je me suis assuré que le courant est mieux transmis, en plongeant les électrodes dans les couches inférieures du liquide qu'à la surface, et cela jusqu'à une certaine limite. C'est ainsi que ce n'est ni dans la couche du fond, ni dans celle de la surface que la conductibilité est la meilleure; au contraire, elle se trouve dans les couches moyennes.

En partant de ce fait, je suis parvenu à découvrir une autre différence de transmissibilité. J'ai disposé des électrodes dans une masse d'eau de puits contenue dans une cloche de verre large de quinze centimètres. L'électrode positif était plongé dans la couche de la surface, et le négatif à la moitié de la masse liquide. Cette masse liquide était haute de trente centimètres. Dans une autre masse parfaitement égale, j'ai introduit deux électrodes semblables, mais plongés de manière que le positif se trouvât à la moitié du liquide, c'est-à-dire à quinze centimètres de la surface, comme était le négatif dans l'autre masse, et le négatif correspondant dans la couche de la surface. Un courant de trente couples de ma pile à colonne est passé dans les deux systèmes et dans les deux fils du galvanomètre. Le résultat général a été le suivant : « La trans-

« missibilité est plus grande pour le courant qui a le
 « pôle positif à la surface. et le négatif dans les couches
 « moyennes, que pour le courant qui va dans une dis-
 « position inverse. »

VI^e SECTION.

M. de La Rive vient de découvrir un fait qui rentre complètement dans ceux que nous avons exposés. Il a découvert que le courant électrique est mieux transmis, lorsque l'électrode négatif, plongé dans le liquide, est échauffé dans le même temps que le positif, plongé lui aussi dans le même liquide, ne ressent pas l'action de la chaleur, que pour le cas contraire. Le liquide chauffé est devenu meilleur conducteur. Le pôle négatif est donc plongé dans le meilleur conducteur et le positif dans le mauvais : c'est le cas de la deuxième section.

Je crois important d'ajouter que les faits contenus dans la troisième, quatrième et cinquième section de ce dernier chapitre, peuvent s'obtenir très aisément d'une autre manière. Sans faire passer le courant de la pile, on emploie, au lieu des fils réophores de platine, des fils en cuivre ou en plomb ; on le coupe du même morceau de fil, on le couvre avec un vernis, de manière à en laisser découverte une même quantité. Dans ce cas, on n'emploie plus que deux fils et le galvanomètre simple. Il faut avoir soin de plonger les deux fils dans le même temps ; et pour faire cela, on les lie à une baguette de verre et on fait glisser cette baguette dans deux coulisses verticales. Le courant qui se montre dans ce cas est en général celui dont la propagation dans le liquide se fait le mieux. Cette

méthode est exempte des polarités secondaires qui se développent si fortement sur le platine, par le courant de la pile, et qui rendent si longue et si pénible ce genre d'expériences.

Les faits que j'ai rapportés dans ce chapitre peuvent se résumer dans une seule proposition ; la voici :

« Le courant électrique qui passe à travers un réo-
 « phore, en partie métallique, en partie liquide, est
 « mieux transmis, lorsqu'il rencontre au pôle positif
 « une conductibilité moindre de celle qui est au pôle
 « négatif, que lorsque la disposition de la conductibilité
 « aux deux pôles est inverse de la précédente. »

Je terminerai ce Mémoire par des considérations très courtes sur la manière suivant laquelle il me semble qu'il faut que nous regardions les phénomènes électriques. Je crois que l'attention des electricistes doit désormais se fixer principalement sur le fait *de la coexistence du déplacement, de l'état de vibration, du mouvement des molécules pondérables avec tous les phénomènes électriques*. Voulons-nous des phénomènes électriques ; nous ne faisons autre chose que mettre les molécules en vibration : frottement, clivage, action chimique, chaleur, pression. Ce mouvement, cet état de vibration doit nécessairement se faire d'une manière différente, dans des directions opposées, avec des vitesses inégales, suivant la densité, la forme cristallographique, la température relative, la direction de la cause extérieure du mouvement entre les deux corps que nous mettons en présence. De là, deux ordres différens de phénomènes électriques : ce que nous appelons électricité positive et négative. Les faits de l'électricité développée

sur les mêmes corps, suivant qu'ils sont polis ou dépolis, chauds ou froids, en poussière ou en masse, frottés transversalement ou longitudinalement, me semblent bien concluans. Je cite encore le fait découvert par Becquerel, du développement du courant thermo-électrique sur le même fil par la masse inégale présentée de chaque côté de la source, l'influence de l'état de trempe d'un fil sur la propagation du courant, le développement du courant par le seul plissement d'un fil métallique que Peltier vient de découvrir, le rapport entre la conductibilité électrique et la densité des corps, l'influence sur l'étincelle électrique des matières pondérables qu'elle transporte et dépose; enfin les différences de propagation, suivant que la conductibilité du milieu est modifiée près du pôle positif ou négatif. J'ajoute encore, que je puis bien concevoir des mouvemens de rotation dans les molécules des corps aimantés, et dans le même temps un mouvement de translation, lorsqu'ils conduisent un courant; mais jamais avec l'électricité, telle que nous l'entendons, je ne pourrai m'expliquer ces courans autour des molécules conductrices, et dans le même temps un courant qui parcourt la masse du corps.

Qu'on parle dans les écoles et dans les traités de deux fluides ou d'un, c'est bien; mais lorsqu'on travaille, il me semble bon de s'en débarrasser.

Suite des Recherches diverses de Chimie organique ;

PAR M. AUG. LAURENT.

CINQUIÈME PARTIE.

ANALYSES ET OBSERVATIONS DIVERSES.

Résine animé cristallisée.

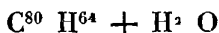
La résine animé a été examinée par M. Bonastre, qui y a reconnu la présence d'une huile essentielle, d'une résine non cristallisée qui paraît être de l'acide pinique, et d'une résine cristallisée. Pour obtenir cette dernière, on traite la résine naturelle par l'alcool froid, qui dissout les deux premiers corps. On fait bouillir le résidu avec une grande quantité d'alcool, et on filtre ; par le refroidissement, il se dépose une matière floconneuse légère, composée d'aiguilles très déliées ; on la filtre, on la comprime, puis on la dessèche.

| | | |
|--|--------|---------|
| 0,250 de cette résine cristallisée ont donné : | | |
| 0,766 d'acide carbonique | C..... | 0,21180 |
| 0,259 d'eau | H..... | 0,02875 |

Ce qui fait pour cent :

| | | Calculé. | Trouvé. |
|-----------------------|---------|----------|---------|
| C ⁸⁰ | 3056,80 | 85,5 | 84,6 |
| H ⁶⁶ | 411,80 | 11,5 | 11,5 |
| O..... | 100,00 | 3,0 | 3,9 |
| | <hr/> | | |
| | 3568,60 | 100,0 | 100,0 |

La formule peut se représenter ainsi :



C'est-à-dire par un hydrate du radical fondamental dont les dérivés sont dans la résine d'élémi, d'euphorbe, etc. Il n'est pas sans intérêt de voir que beaucoup de résines et de composés qui s'y rattachent, ont des radicaux dans lesquels le carbone est à l'hydrogène ou à l'hydrogène plus l'oxygène, le chlore, etc., comme 5 est à 4.

Chlorophényle.

Pour préparer ce corps, j'ai introduit 3 à 4 grammes d'acide chlorophénisique dans une cornue munie d'un récipient, et je l'ai fait bouillir avec de l'acide nitrique concentré. La réaction a été très vive ; il s'est formé une matière rougeâtre qui se boursoufflait beaucoup. J'ai cohobé à plusieurs reprises l'acide nitrique, et j'ai obtenu à la fin une matière cristalline, dont la quantité a un peu augmenté par le refroidissement de l'acide. Pour la purifier, je l'ai lavée avec de l'eau dans laquelle elle est insoluble, puis je l'ai fait dissoudre et cristalliser dans l'alcool.

Le chlorophényle se présente sous la forme de pail-

lettés irrégulières ; il est inodore, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther : il est neutre, car il ne se combine pas avec l'ammoniaque.

Lorsqu'on le chauffe dans une cornue, il entre en fusion assez facilement, et il se sublime en même temps en donnant de belles paillettes qui voltigent dans la cornue, et qui sont d'un beau jaune d'or, et très brillantes.

0,200 de chlorophényle ont donné :

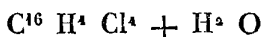
0,270 d'acide carbonique C..... 0,07465

0,034 d'eau H..... 0,00377

0,100, traités par la chaux à la température rouge, dans un tube de verre, ont donné par le nitrate d'argent une quantité de chlorure qui renfermait 0,05427 de chlore. Ces nombres donnent pour cent parties

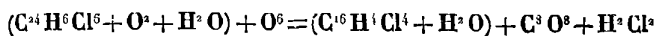
| | | Calculé. | Trouvé. |
|-----------------------|---------|----------|---------|
| C ¹⁶ | 611,36 | 37,3 | 37,2 |
| H ⁶ | 37,00 | 2,2 | 1,9 |
| Cl ⁴ | 885,20 | 54,2 | 54,3 |
| O..... | 100,00 | 6,3 | 6,6 |
| | <hr/> | | |
| | 1633,36 | 100,0 | 100,0 |

La formule peut se représenter par un radical hydraté chloruré.



Cependant je dois faire observer que l'analyse donnerait plutôt H⁵ que H⁶. En admettant la formule que je donne, on voit que l'acide chlorophénisique a perdu du carbone à l'état d'acide carbonique, du chlore à l'état

d'acide hydrochlorique, et tout l'oxigène qui l'acidifiait.



Acide chlorophénisique.

Sur l'action du chlore sur quelques éthers.

J'avais entrepris un travail sur ce sujet, mais la petite quantité de matière sur laquelle j'opérais m'a forcé d'y renoncer. M. Malaguti vient d'annoncer à l'Académie des sciences les résultats auxquels il est parvenu en examinant le même sujet. N'ayant pas opéré dans les mêmes circonstances que M. Malaguti, j'ai obtenu d'autres produits dont je vais faire mention.

En exposant l'éther ordinaire au soleil dans un flacon plein de chlore, et en renouvelant celui-ci de temps en temps, j'ai obtenu une huile et des cristaux d'acide oxalique. La formation de cet acide doit probablement être attribuée à la présence de l'eau qui était dans l'éther que j'ai employé.

Ayant fait passer pendant trois jours du chlore dans quelques grammes d'éther oxalique, assez fortement chauffé, celui-ci m'a paru fort peu altéré, car il donnait beaucoup d'oxamide avec l'ammoniaque. Au bout de plusieurs mois, je trouvai que le flacon qui le renfermait était rempli de cristaux d'acide oxalique; et la liqueur qui restait, mise en contact avec de l'eau, dégageait très lentement des bulles gazeuses.

Le même éther, exposé au soleil sous l'influence du

chlore, a donné, au bout de deux jours, des cristaux d'acide oxalique, et une huile qui dégageait un gaz au contact de l'eau.

Le chlore et le chloroforme, exposés au soleil, ont donné de l'acide hydrochlorique, et il s'est formé une matière cristalline qui a disparu lorsque j'ai voulu la retirer, probablement par le contact de l'humidité de l'air. La formule du chloroforme étant $C^4 H^2 Cl^6$, on voit que s'il se dégage de l'acide hydrochlorique, on doit obtenir un chlorure de carbone dont la formule peut être $C^4 Cl^8$. Les cristaux que j'ai vus seraient ce chlorure carbonique qui par l'eau ou les bases se transformerait en acide carbonique. Je crois ce sujet assez intéressant pour qu'il engage les chimistes à répéter cette expérience.

Sur l'acétone, le chlorure et l'hydrure d'aldéhyde.

Ayant préparé de l'acétone en distillant de l'acétate de chaux, je le rectifiai et je mis à part les dernières portions dont le point d'ébullition était plus élevé que celui de l'acétone pure. Je mis trois à quatre parties de ces dernières portions avec un volume d'acide nitrique, dans une cornue munie d'un récipient refroidi par la glace. Un seul charbon détermina la réaction ; je vis une es₁èce de fermentation qui n'était accompagnée d'aucun dégagement de gaz ni de vapeurs rouges. La fermentation ayant cessé, je mis un second charbon ; puis, long-temps après, un troisième ; enfin, je distillai très doucement la moitié du mélange. La cornue renfermait un liquide qui précipitait abondamment par le nitrate d'argent. Le

précipité possédait les propriétés du cyanate de cette base. Le récipient contenait deux liquides, l'un précipitant abondamment par le nitrate d'argent, et l'autre huileux, limpide, d'une odeur aromatique, entrant en ébullition entre 80 et 100°, qui donna à l'analyse après avoir été desséché

| | Calculé. | Trouvé. |
|----------------------|----------|---------|
| C ⁸ | 67,0 | 66,43 |
| H ⁸ | 10,9 | 10,84 |
| O..... | 22,1 | 22,73 |
| | <hr/> | <hr/> |
| | 100,0 | 100,00 |

qu'on peut représenter par $H^8 + C^8H^6O$. Ce serait l'hydrure d'aldéhyde. Par le chlore, il se décompose, laisse dégager de l'acide hydrochlorique, et donne une huile dont la composition est

| | Calculé. | Trouvé. |
|-----------------------|----------|---------|
| C ⁸ | 34,51 | 35,2 |
| H ⁶ | 4,22 | 4,5 |
| O..... | 11,30 | } 60,3 |
| Cl ² | 49,87 | |
| | <hr/> | <hr/> |
| | 100,00 | 100,0 |

Ce serait le chlorure d'aldéhyde $Cl^2 + C^8H^6O$. Il est violemment décomposé par la potasse.

Quelques gouttes d'hydrure qui avaient été conservées pendant plusieurs mois dans un flacon où l'air avait accès, ont rougi le tournesol et répandu l'odeur de l'acide acétique. Tout cela mérite d'être vérifié.

Théorie des Ethers.

Nous voyons qu'il y a 50 ans on regardait déjà l'alcool comme une base. Plus tard, M. Gay-Lussac fit voir que l'alcool, l'éther et l'éther hydrochlorique pouvaient être considérés comme des combinaisons d'hydrogène carboné avec l'eau ou l'acide hydrochlorique; M. Thénard démontra que divers éthers se transformaient en alcool et en sels par l'action des alcalis, et que l'éther hydrochlorique donnait au rouge des volumes égaux d'acide hydrochlorique et d'hydrogène carboné.

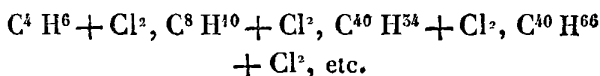
MM. Dumas et Boulay ont étendu la manière de voir de M. Gay-Lussac à tous les éthers; c'est aussi celle que j'ai adoptée.

Voilà une théorie qui a été généralement admise, qui représentait les faits, qui isolait les corps existant dans les combinaisons. Eh bien! elle est sur le point d'être abandonnée pour une autre qui ne présente pas plus de certitude. Je ne veux pas répéter les argumens que l'on a mis en avant des deux côtés; ils sont assez connus. Je vais présenter des considérations tirées d'un nouvel ordre d'idées.

J'ai dit: Les corps, en chimie organique, se combinent dans des rapports simples, comme dans la chimie minérale. On connaissait 30 carbures d'hydrogène isolés; dans tous, le carbone est à l'hydrogène comme $\frac{1}{1}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{2}{1}$, $\frac{3}{2}$, etc.; le plus compliqué que je connaisse est $\frac{7}{4}$ (l'acide perchlorique est $\text{Cl}^3 \text{O}_7$).

Dans les éthers et les combinaisons analogues on connaît et on isole $C^8 H^8$, $C^{64} H^{64}$, $C^{40} H^{32}$, $C^{20} H^{16}$, $C^{20} H^{20}$, etc. Que suppose-t-on à la place ? $C^8 H^{10}$, $C^{64} H^{66}$, $C^{40} H^{34}$, $C^{20} H^{18}$, $C^{20} H^{22}$. Qu'on en montre donc un seul. Si l'on trouvait un corps analogue au cétène et dont la formule fût $C^{128} H^{128}$, on supposerait de suite que ce n'est pas lui qui existe dans les combinaisons ; mais $C^{128} H^{130}$ ou 64 à 65. La résine animé au lieu de $C^{80} H^{64} \frac{8}{4}$ renfermerait $C^{80} H^{66} \frac{40}{4}$! Quoi ? c'est le hasard seul qui fait que, sur 30 carbures connus, on trouve 30 rapports simples, et que sur cent combinaisons dans l'hypothèse précédente on ne rencontre que des rapports compliqués !!!

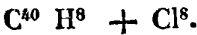
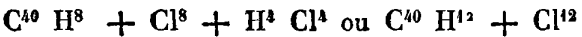
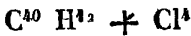
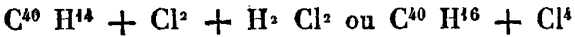
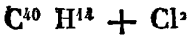
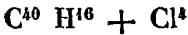
Dans cette même hypothèse, on aurait au lieu d'hydrochlorates des chlorures de la formule suivante :



Je crois avoir démontré de la manière la plus évidente que jamais les carbures d'hydrogène ne se combinaient avec le chlore sans perdre de l'hydrogène par substitution. Je demande, pour me soumettre à la théorie que je combats, qu'on me montre un seul chlorure de carbure d'hydrogène. Et me fondant sur l'analogie, sur tous les faits connus (les chimistes n'ont pas d'autre règle), je dis que si jamais on découvre un carbure dont la formule soit $C^8 H^{10}$, il se combinera avec le chlore en donnant $C^8 H^8 Cl^2$ ou $C^8 H^8 Cl^2 + H^2 Cl^2$ et non $C^8 H^{10} + Cl^2$.

Mais à l'instant tous les chimistes vont me répondre : le chlorure d'aldéhydène existe ; qu'on me montre donc l'aldéhydène.

Si les chimistes sont conséquens, ils devront nécessairement regarder les combinaisons suivantes comme des chlorures d'hydrogène carboné et comme des hydrochlorates de chlorures.



En vérité, lorsque je vois adopter de telles formules, si peu en harmonie avec les réactions (car c'est la conséquence de celle du chlorure d'aldéhyde), je me demande si c'est moi qui ai fait des hypothèses, je me demande si c'est moi qui ai abusé de mon imagination. J'ai isolé tous les radicaux que j'ai admis dans les combinaisons naphthaliques, et je ne suis pas en contradiction avec moi-même lorsque je regarde le chlorure d'aldéhyde comme un radical dérivé ou $C^8 (H^6 Cl^2)$.

Suivant M. Liebig, les dernières recherches de M. Magluti viennent de renverser la théorie des éthers qui consiste à regarder ceux-ci comme des combinaisons du radical $C^8 H^8$, et cela, parce que le chlore convertit les éthers en des composés qui ont la formule suivante: $Ac + (C^8 H^6 + O + Cl^4)$ et dont la base se change en acide acétique par la potasse.

Qu'il me soit permis de citer ce que j'ai prévu dans un autre mémoire concernant l'action du chlore sur les éthers (loin de moi l'intention de m'attribuer le mérite

d'avoir suggéré mes idées à M. Malaguti, car personne, plus que moi, n'admire ses travaux, et je regarde même ses dernières recherches sur les éthers, comme une des plus belles acquisitions que la chimie ait faites depuis quelques années).

En parlant du chloral, de l'acétate de méthylène, de l'éther hydrochlorique, j'ai représenté le premier comme une combinaison d'acide chloro-acétique avec le chlorure de carbone, ou $C^8 H^2 Cl^4 O^3 + C^8 Cl^8 + H^2 O$.

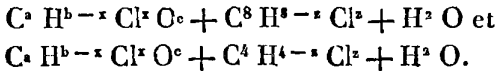
J'ai dit du second, que le chlore, en agissant sur lui, devrait former un chloro-acétate de $C_4 H^4$, ou de $C^4 H^2 Cl^2$, ou de $C^4 Cl^4$.

J'ai dit et j'ai fait voir que le troisième, par l'action du chlore, devait donner et donnait des hydrochlorates, dont la base devenait successivement $C^8 H^6 Cl^2$, $C^8 H^4 Cl^4$, $C^8 H^2 Cl^6$.

Ces trois exemples suffisent, j'espère, pour montrer quelle était ma manière de voir à l'égard de l'action du chlore sur les éthers. J'ai fait voir que je croyais que les acides perdraient du chlore par substitution, et qu'il en serait de même du radical. Comme le chloral n'a peut-être pas la formule que je lui ai donnée la première fois, comme dans mon travail sur l'acétate de méthylène j'ai suffisamment indiqué à plusieurs reprises que mes recherches n'avaient rien de certain, et que je ne les donnais que pour un essai, je ne puis donc avoir la prétention de m'attribuer la plus légère part dans le travail de M. Malaguti, qui ne partage même pas mes idées. Je veux seulement faire voir que ma théorie m'avait conduit à supposer que le chlore en agissant sur les éthers et

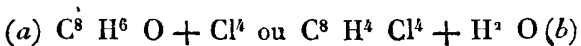
les combinaisons du méthylène, donnerait des composés qui rentreraient dans la formule générale suivante :

$C^a H^b O^c + C^8 H^8 + H^2 O$ étant un éther à acide quelconque, et $C^a H^b O^c + C^4 H^4 + H^2 O$ étant un sel de méthylène, on devait obtenir :

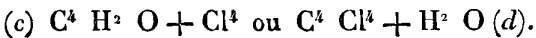


Les composés trouvés par M. Malaguti, sont un cas particulier de ces formules.

Il trouve pour les éthers que la base devient :



et que pour le méthylène la base devient :



Voilà donc le chlorure de carbone jouant le rôle de base comme je l'ai indiqué pour le chloroforme, c'est lui que j'ai nommé *chlorométhylène inconnu*. Si je me suis permis de faire autrefois cette hypothèse, me voilà donc justifié.

M. Liebig admet pour les éthers la formule (a) comme conséquence de la théorie de l'éthyle, et parce que le composé (a) change son chlore contre l'oxygène pour former de l'acide acétique, que l'on veuille dire (et je m'adresse à toutes les personnes qui ne connaissent pas encore le travail de M. Malaguti) ce qui devra arriver si l'on met le composé (c) en contact avec l'eau.

Si l'on est conséquent, on répondra que le chlorure

$C^4 H^2 O + Cl^4$ changera Cl^4 contre O^2 , et qu'il se formera de l'acide formique. Eh bien ! dans quelques cas (avec l'oxalate entre autres), il se forme de l'oxide de carbone. Donc la base de cet éther était $C^4 Cl^4$. Est-il nécessaire que je fasse voir que puisque les réactions prouvent dans un cas pour la théorie de l'éthyle, et dans l'autre, pour la théorie du méthylène, elles ne prouvent en résumé ni pour, ni contre l'une ou l'autre ?

Théorie des combinaisons benzoïques.

Tout le monde connaît la théorie conforme aux réactions, proposée par MM. Liebig et Wohler pour les combinaisons du benzoïle. Qui croirait que le chimiste qui a substitué à leurs formules si simples, celles-ci :

Hydruce de benzoïle $2 C^{28} H^{10}, O^3 + H^6, C^{28} H^{10}$ au lieu de $H^2 + Bz$
 Chlorure *id.* . . $2 C^{28} H^{10}, O^3 + Cl^6, C^{28} H^{10}$ » $Cl^2 + Bz$

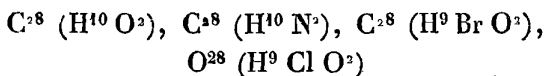
ait cru devoir me blâmer de chercher à jeter quelque lumière sur la chimie à l'aide de faits certains et de quelques hypothèses très simples. Chacune de ces formules ne renferme pas moins de quatre hypothèses : 1° l'existence d'un carbure = $C^{28} H^{10}$; 2° que ce carbure pourrait se combiner avec l'oxygène sans perdre d'hydrogène ; 3° que ce même carbure pourrait se combiner avec le chlore ou avec l'hydrogène ; 4° que l'acide benzoïque pourrait se combiner avec le chlorure hypophétique.

Il faut en convenir, jamais je n'ai abusé des formules, de cette manière, pour venir au secours de mes idées.

On va me dire : Où est la preuve que cette manière

de représenter la constitution des combinaisons benzoïques est fautive? Je réponds : Où est la preuve que mes idées sont erronées? Hypothèses pour hypothèses, les miennes sont plus simples, et je n'en change pas d'un corps à l'autre. Justice pour tout le monde, pour les grands comme pour les petits, c'est ce que je demande.

Je crois avoir suffisamment prouvé que les radicaux n'étaient pas constans dans leur composition, mais qu'une seule chose était invariable; c'est le rapport des atomes du carbone à la somme des autres corps qui constituent les radicaux. Ainsi, dans les combinaisons benzoïques, on trouve les radicaux suivans :



Tous appartiennent évidemment à la même série, car ils peuvent passer et repasser les uns dans les autres. En admettant le benzoïle pour radical invariable, faisant fonction de corps simple, on serait forcé de rejeter ailleurs l'hydrobenzamide, l'azobenzoïle, etc.

Théorie des substitutions.

Je n'ai pu me soustraire à un mouvement d'indignation en voyant certains chimistes taxer d'abord ma théorie d'absurdité, puis plus tard, lorsqu'ils ont vu que les faits s'accordaient avec ma théorie mieux qu'avec toutes les autres, prétendre que je m'étais emparé des idées de M. Dumas. Si elle tombe, j'en serai l'auteur; si elle

réussit, un autre l'aura faite. M. Dumas a bien assez fait pour la science, sa part est assez belle pour qu'on ne vienne pas m'arracher le fruit de mes travaux, et lui en faire l'offrande.

Oui, j'ai emprunté mes idées à M. Dumas, comme M. Berzélius a emprunté les siennes à Moïse, comme Dalton a emprunté sa théorie des atomes à Epicure, comme les auteurs de l'Isométrie ont emprunté leurs idées à Leucippe et à Démocrite, qui disaient que AN différait de NA par l'ordre, et A de N par la position; comme récemment M. Liebig a pris l'aldéhyde à M. Dobereiner; et enfin, comme M. Malaguti m'a emprunté ma théorie dans son travail sur les éthers.

Mais posons les faits; voici la théorie des substitutions :

« 1° Quand un corps hydrogéné est soumis à l'action *déshydrogénante* du chlore, du brôme, de l'iode, de l'oxigène, etc., par chaque atome d'hydrogène qu'il perd, il gagne un atome de chlore, de brôme ou d'iode, ou un demi-atome d'oxigène;

2° Quand le corps hydrogéné renferme de l'oxigène, la même règle s'observe sans modification;

3° Quand le corps hydrogéné renferme de l'eau, celle-ci perd son hydrogène sans que rien le remplace; et, à partir de ce point, si on lui enlève une nouvelle quantité d'hydrogène, celle-ci est remplacée comme précédemment. »

Citons des exemples. Je prie le lecteur de vouloir bien un moment oublier tout ce que j'ai dit sur les substitutions.

L'alcool donne, par le chlore, l'oxigène, l'acide nitrique, etc., naissance aux corps suivans :

| | | | |
|---------------|---|-----------|--------------------|
| $C^8 H^8$ | + | $H^4 O^2$ | alcool. |
| $C^8 H^6 O$ | + | $H^2 O$ | aldéhyde. |
| $C^8 H^6 O^2$ | | | acide aldéhydique. |
| $C^8 H^6 O^3$ | | | » acétique. |
| $C^8 H^4 O^4$ | | | » malique. |
| $C^8 H^4 O^5$ | | | » tartrique. |
| $C^8 H^4 O^6$ | | | » formique. |
| $C^8 O^6$ | | | » oxalique. |
| $C^8 O^8$ | | | » carbonique. |

L'éther, ou $C^8 H^8 + H^2 O$, donne probablement aussi naissance à toute cette série.

Je prie les chimistes de faire accorder ces faits avec la théorie des substitutions, même en leur permettant d'admettre que l'oxigène peut décomposer l'eau !

L'éther hydrochlorique a pour formule $C^8 H^8 + H^2 Cl^2$, ou $C^8 H^{10} + Cl^2$. Que doit-il se faire par le chlore, si la théorie des substitutions est vraie ? $C^8 Cl^8 + H^2 Cl^2$, dans le premier cas, ou $C^8 Cl^{10} + Cl^2$, dans le second : c'est ce dernier corps qui se forme. Les partisans du méthylène et de l'éthéréne doivent donc renoncer à leur manière de voir, s'ils admettent la théorie des substitutions.

M. Dumas a établi la série suivante :

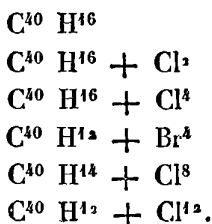
| | | | |
|-----------------|---|-----------|------------------|
| $C^{40} H^{32}$ | | camphène. | |
| $C^{40} H^{32}$ | + | O^2 | camphre. |
| $C^{45} H^{32}$ | + | O^{10} | ac. camphorique. |
| $C^{40} H^{32}$ | + | O^2 | ac. sylvique. |

J'ai dit et j'ai prouvé que cette série était basée sur des analyses inexactes, et qu'on devait avoir :

| | |
|---------------------|-----------------|
| $C^{40} H^{52}$ | camphène. |
| $C^{40} H^{52} O^1$ | camphre. |
| $C^{40} H^{50} O^2$ | acide sylvique. |
| $C^{40} H^{28} O^6$ | » camphorique. |

Que l'on me dise comment la première pouvait alors s'accorder avec la théorie des substitutions, comment la seconde le pourrait maintenant : et surtout que l'on m'explique comment il se fait que je m'accorde avec M. Dumas, lorsque j'arrive à des conclusions contraires aux siennes.

Allons plus loin. Voici les résultats de l'action *directe* du chlore ou du brôme sur le naphthalène, sans l'intermédiaire d'aucun autre agent; car tous se forment à la fois, lorsqu'on expose le naphthalène à l'action du chlore au soleil.



Ce tableau me dispense de toute réflexion.

Quelques personnes pourront me dire : Mais avec les *modifications* que vous avez apportées à cette théorie, elle se trouve juste. Alors, je les prierai d'ajouter comme conséquence que mes *modifications* ne sont pas, *jusqu'à*

ce jour (je n'engage pas l'avenir), des écarts de l'imagination.

D'autres diront : Que votre théorie soit vraie ou non, vous en avez emprunté l'idée première à M. Dumas. Oui, cela est très vrai : tout comme M. Dumas a emprunté la sienne à M. Liebig, qui a fait voir que l'hydrure de benzoïle changeait son hydrogène contre son équivalent de chlore ; tout comme M. Liebig a emprunté cette même idée au chimiste qui a fait voir que l'oxide de potassium changeait son oxigène contre son équivalent de chlore ; tout comme ce dernier l'a emprunté à Richter Wenzel, et ainsi de suite, jusqu'à Hermès ou Tubalcaïn.

On savait donc que certains corps étaient enlevés par d'autres qui les remplaçaient. M. Dumas a essayé de donner une loi sur ces substitutions, loi dont je me suis d'abord servi ; et voyant qu'elle ne s'accordait plus avec les faits, j'en ai proposé une autre. Mais en tout cas la loi que j'ai donnée n'est qu'une partie d'une théorie générale à laquelle j'ai cherché à rattacher tous les faits connus. Mon idée dominante était *la simplicité des rapports* dans la combinaison des atomes. Je ne crois pas, en tout cas, qu'on puisse me disputer celle-ci, à moins de l'attribuer à M. Berzélius, et par conséquent à Moïse, etc.

Quelles sont les autres théories que l'on a proposées ? Je les cherche et ne les trouve pas. Car je n'appelle pas *théorie* la série des combinaisons de l'acide tartrique avec la potasse, la soude, le fer, etc., ou celle des combinaisons d'une base organique avec les acides.

Théorie des radicaux dérivés. On ne doit pas s'atten-

dre à me voir traiter de nouveau ce sujet, je veux seulement tirer une conclusion.

Tous mes travaux ont été, depuis quelque temps, dirigés vers un même but, et sous l'influence d'une idée dominante, la *théorie des radicaux dérivés*; je devrais donc en conclure que c'est à elle que je dois les découvertes ou les observations suivantes.

Mais non : ce serait offenser la logique, et je dois m'efforcer de crier avec tout le monde :

C'est le hasard qui fait, 1° que dans les combinaisons chlorurées du naphthalène, camphène, citrène, éthéréne, phène, etc..... on peut isoler des radicaux qui renferment autant d'équivalens que le carbure d'où ils dérivent; 2° qu'on ne peut isoler leurs radicaux hypothétiques.

C'est le hasard qui fait que, s'il existe du chlore, du brôme, etc..., au delà de ces radicaux, on peut l'enlever sans substitution, et qu'on ne peut en faire autant de celui qui est dans le radical, à moins de le remplacer.

C'est le hasard qui m'a fait supposer qu'il y avait une erreur de 12 pour 100 dans le perchloronaphthalèse; que les acides camphorique, pinique et sylvique devaient avoir une composition différente de celle qu'on leur avait trouvée, et, chose singulière ! précisément ce que j'avais prévu.

C'est le hasard qui m'a fait deviner qu'avec l'hydrogène bi-carboné et avec l'éther hydrochlorique on obtiendrait une seule et même série analogue à celle du naphthalène.

C'est le hasard qui m'a fait prévoir que le chlorure de benzine perdrait 6 atomes de chlore sur 12, en le traitant par la potasse.

C'est le hasard qui a voulu qu'avec le retinaphte il ne se fit pas d'acide benzoïque, bien qu'on eût annoncé le contraire.

C'est le hasard qui m'a fait pressentir l'action du chlore sur les éthers, et prévoir que les chlorures de carbone pourraient jouer le rôle de bases.

C'est le hasard qui m'a fait découvrir la préparation de l'acide œnanthique, et certes ce n'est pas le moins singulier.

Mais que sont tous ces cas fortuits en comparaison des suivans ?

Le hasard a voulu que tous les *carbures isolés* connus, et que tous les radicaux dérivés du naphthalène, pyrène, anthracène, phène, etc., etc.; le benzoïle, le cynamyle, la glycérine, etc., etc. (chlorurés, oxigénés, azotés, etc., etc.), fussent formés de rapports simples; et puis par un singulier caprice il a voulu que les carbures *non isolés* hypothétiques, tels que ceux des acide margarique, stéarique, oléique, ceux de l'éthyle, du méthyle, du cétyle, du camphyle et cent autres fussent tous formés de rapports compliqués.

C'est toujours lui, *le hasard*, qui a voulu que d'aucun chlorure on ne pût retirer de carbure, qui a voulu qu'aucun carbure isolé ne pût se combiner avec le chlore sans perdre de l'oxigène, qui a voulu qu'on ne pût pas faire *un seul* acide, mais pas *un seul*, en combinant de l'oxigène avec un carbure.

Enfin c'est encore lui qui a voulu qu'un carbure donnât toujours un corps neutre en changeant des équivalens d'hydrogène contre un même nombre équivalent d'oxygène, et un corps acide en changeant des équivalens d'hydrogène pour un plus grand nombre d'équivalens d'oxygène; qui a voulu que sur tous les acides gras connus, au nombre de 20, on trouvât toujours, 1^o le rapport de un à un, dans les radicaux, malgré les grands nombres, comme $C^{14}H^{31}O^5$; 2^o qu'il y eût toujours un ou deux atomes seulement au delà du radical; 3^o qu'il y eût toujours un ou deux atomes d'hydrogène de moins que d'atomes de carbone dans le radical. Car si dans les $3/4$ on met un ou deux atomes d'hydrogène de plus, ma théorie est fautive, et si dans les $9/10$ on retranche seulement un atome d'oxygène, ma théorie est également fautive.

• Vraiment, quand je vois tant de faits venir appuyer ma théorie, quand je vois qu'elle est si simple, que je puis en une heure, et je l'ai fait, faire comprendre la chimie organique à un élève, quand je vois que toutes mes formules représentent les réactions normales caractéristiques, je ne conçois pas qu'on vienne me repousser lorsqu'on n'a aucune idée générale à m'opposer, lorsque les $3/4$ des combinaisons n'offrent que des hypothèses, lorsque dans des considérations de détails on fait des hydroformiates de formiures, des benzoates de chlorure de benzogène, lorsque l'on fait de l'indigo un alcool, etc., etc... Lorsque les uns viennent dire l'oxalate d'ammoniaque, c'est de l'acide oxalique, de l'ammoniaque et de l'eau; les autres, c'est de l'acide oxalique et de l'oxide d'ammo-

nium ; un troisième, c'est de l'eau et de l'oxamide ; un quatrième, c'est du cyanogène et de l'eau ; un cinquième, vous n'y êtes pas, c'est du carbone, de l'oxygène, de l'hydrogène et de l'azote, et pas autre chose.

Mais tout-à-coup j'entends dire : nous sommes tous d'accord maintenant ; car les formules de l'alcool, par exemple, données par MM. Berzelius, Dumas, Liebig, Arthur Connel, ne sont que des variantes les unes des autres. Alors les chimistes voudront bien nous dire comment il se fait que, si les formules proposées pour l'alcool sont vraies, ces messieurs puissent être d'accord, à moins d'admettre qu'en résumé l'alcool n'est qu'un composé de carbone d'oxygène et d'hydrogène ayant pour formule $C^8 H^{12} O^2$.

Qu'on avoue donc qu'il n'y a pas de prédisposition dans les atomes, que l'on avoue donc que l'on a eu tort de mépriser les idées de M. Baudrimont. Car si quelques personnes ne peuvent comprendre la chimie, en admettant la non-prédisposition dans les atomes, croient-elles qu'il soit plus facile de comprendre la cristallographie et l'isomorphisme de corps à formules différentes, s'il y a une prédisposition ?

Les deux théories, prises exclusivement, sont peut-être fausses, je suis persuadé qu'un jour on les réunira ; mais en attendant pense-t-on avancer cette époque en repoussant sans examen toute idée nouvelle qui pourrait servir à jeter quelque lumière sur ce problème difficile ?

Ah ! je veux bien admettre la possibilité que ma théorie soit fautive, mais sa fausseté n'a pas jusqu'à pré-

sent été démontrée ; et si je l'avais crue aussi vraie qu'un axiome , je me serais croisé les bras, pensant que j'avais assez fait pour la science. En attendant je m'en suis servi comme un aveugle s'appuie sur un bâton , prêt à le jeter lorsqu'on lui ouvrira les yeux.



OBSERVATIONS METEOROLOGIQUES — NOVEMBRE 1837.

| Jours. | 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. extérieur. | H g. | Barom. à 0°. | Therm. extérieur. | H g. | Barom. à 0°. | Therm. extérieur. | H g. | Barom. à 0°. | Therm. extérieur. | H g. | Maxim. | Minim. | | |
| 1 | 743,66 | 8,3 | 741,55 | 15,4 | 740,26 | 13,1 | 739,61 | 11,9 | 738,61 | 11,9 | 738,05 | 6,8 | 9,1 | 3,5 | Pluie. | S. S. O. violent. |
| 2 | 744,27 | 9,2 | 744,84 | 12,5 | 744,75 | 9,1 | 741,20 | 8,4 | 741,20 | 8,4 | 738,76 | 5,0 | 8,1 | 3,4 | Nuageux. | O. S. O. violent. |
| 3 | 745,65 | 6,3 | 745,26 | 9,5 | 742,98 | 9,2 | 742,91 | 8,8 | 743,74 | 8,8 | 735,76 | 5,0 | 8,2 | 3,8 | Nuageux. | O. S. O. |
| 4 | 751,42 | 3,8 | 752,28 | 8,9 | 752,51 | 7,6 | 751,42 | 3,5 | 751,42 | 3,5 | 735,18 | 6,1 | 8,2 | 3,8 | Convert. | O. S. O. |
| 5 | 761,77 | 3,6 | 761,67 | 9,0 | 760,94 | 9,0 | 760,92 | 7,2 | 760,92 | 7,2 | 732,29 | 5,5 | 7,7 | 2,9 | Convert. | O. S. O. |
| 6 | 764,04 | 4,0 | 764,55 | 7,0 | 764,55 | 7,8 | 766,55 | 4,4 | 766,55 | 4,4 | 739,25 | 6,4 | 7,7 | 2,9 | Beau. | N. N. |
| 7 | 767,67 | 4,0 | 767,26 | 6,9 | 766,41 | 7,9 | 766,12 | 5,1 | 766,12 | 5,1 | 752,64 | 1,5 | 8,2 | 2,7 | Beau. | N. N. |
| 8 | 764,12 | 3,4 | 765,28 | 3,8 | 762,19 | 3,9 | 762,57 | 3,5 | 762,57 | 3,5 | 754,70 | 5,9 | 6,0 | 0,9 | Beau. | N. N. E. |
| 9 | 762,78 | 2,8 | 763,00 | 4,1 | 762,41 | 4,7 | 762,14 | 4,7 | 762,14 | 4,7 | 738,66 | 6,0 | 8,4 | 3,6 | Brouillard. | N. N. |
| 10 | 759,07 | 3,8 | 759,27 | 9,2 | 758,98 | 10,0 | 758,68 | 11,6 | 758,68 | 11,6 | 735,05 | 6,8 | 9,1 | 3,5 | Convert. | S. O. |
| 11 | 758,60 | 12,3 | 758,54 | 15,4 | 758,53 | 12,7 | 758,27 | 10,6 | 758,27 | 10,6 | 735,76 | 5,0 | 8,1 | 3,4 | Convert. | O. N. O. |
| 12 | 757,14 | 8,7 | 757,27 | 9,6 | 757,95 | 8,5 | 757,02 | 4,2 | 757,02 | 4,2 | 734,18 | 6,1 | 8,2 | 3,8 | Très nuageux. | O. N. O. |
| 13 | 763,04 | 4,0 | 761,14 | 7,4 | 760,11 | 8,4 | 757,75 | 6,6 | 757,75 | 6,6 | 732,29 | 5,5 | 7,7 | 2,9 | Convert. | O. N. O. |
| 14 | 748,80 | 11,1 | 748,07 | 10,8 | 746,85 | 8,5 | 745,49 | 6,0 | 745,49 | 6,0 | 730,66 | 6,1 | 7,7 | 2,9 | Convert. | O. O. |
| 15 | 750,26 | 2,3 | 751,71 | 4,2 | 752,88 | 5,9 | 756,45 | 1,2 | 756,45 | 1,2 | 730,66 | 6,1 | 7,7 | 2,9 | Beau. | O. O. |
| 16 | 756,18 | 0,9 | 753,89 | 2,0 | 755,10 | 2,6 | 754,37 | 1,4 | 754,37 | 1,4 | 729,25 | 6,4 | 7,7 | 2,9 | Beau. | N. N. |
| 17 | 755,16 | 1,5 | 753,26 | 1,2 | 752,98 | 1,6 | 752,88 | 1,2 | 752,88 | 1,2 | 729,25 | 6,4 | 7,7 | 2,9 | Convert. | N. N. |
| 18 | 761,51 | 2,2 | 761,86 | 4,2 | 762,09 | 3,5 | 762,37 | 4,9 | 762,37 | 4,9 | 729,25 | 6,4 | 7,7 | 2,9 | Convert. | N. N. |
| 19 | 762,60 | 6,5 | 762,07 | 10,0 | 761,51 | 10,4 | 761,51 | 8,0 | 760,56 | 8,0 | 729,25 | 6,4 | 7,7 | 2,9 | Eclaircies. | O. S. O. |
| 20 | 758,57 | 3,0 | 758,05 | 9,5 | 757,88 | 8,5 | 757,88 | 8,5 | 757,88 | 8,5 | 729,25 | 6,4 | 7,7 | 2,9 | Convert. | O. S. O. |
| 21 | 758,71 | 8,5 | 758,99 | 9,6 | 759,54 | 9,5 | 759,54 | 8,2 | 759,54 | 8,2 | 729,25 | 6,4 | 7,7 | 2,9 | Beau. | O. S. O. |
| 22 | 762,57 | 8,4 | 762,12 | 9,8 | 761,99 | 10,5 | 761,81 | 9,8 | 761,81 | 9,8 | 729,25 | 6,4 | 7,7 | 2,9 | Convert. | S. O. |
| 23 | 760,40 | 6,5 | 758,66 | 9,4 | 757,43 | 9,8 | 757,43 | 7,6 | 757,43 | 7,6 | 729,25 | 6,4 | 7,7 | 2,9 | Convert. | S. O. |
| 24 | 758,17 | 8,2 | 758,04 | 9,6 | 757,65 | 10,2 | 757,65 | 9,4 | 757,65 | 9,4 | 729,25 | 6,4 | 7,7 | 2,9 | Convert. | S. O. |
| 25 | 756,82 | 7,5 | 757,51 | 8,8 | 757,65 | 8,5 | 757,65 | 6,2 | 757,65 | 6,2 | 729,25 | 6,4 | 7,7 | 2,9 | Brouillard. | S. S. E. |
| 26 | 762,79 | 2,0 | 760,11 | 8,0 | 737,16 | 5,5 | 732,29 | 3,5 | 732,29 | 3,5 | 729,25 | 6,4 | 7,7 | 2,9 | Beau. | O. N. O. |
| 27 | 741,06 | 6,2 | 740,70 | 6,4 | 747,11 | 7,0 | 747,11 | 4,4 | 747,11 | 4,4 | 729,25 | 6,4 | 7,7 | 2,9 | Beau. | O. N. O. |
| 28 | 741,65 | 7,5 | 740,32 | 7,6 | 743,48 | 7,1 | 743,48 | 6,4 | 743,48 | 6,4 | 729,25 | 6,4 | 7,7 | 2,9 | Pluie. | O. S. O. |
| 29 | 743,39 | 5,3 | 746,39 | 5,1 | 748,31 | 5,0 | 748,31 | 1,5 | 748,31 | 1,5 | 729,25 | 6,4 | 7,7 | 2,9 | Pluie. | O. S. O. |
| 30 | 735,49 | 0,5 | 735,54 | 4,7 | 734,75 | 3,5 | 734,70 | 5,9 | 734,70 | 5,9 | 729,25 | 6,4 | 7,7 | 2,9 | Serein. | S. S. E. |
| 1 | 736,25 | 3,9 | 736,07 | 8,6 | 735,69 | 8,6 | 735,69 | 6,8 | 735,69 | 6,8 | 729,25 | 6,4 | 7,7 | 2,9 | Moyenne du 1 ^{er} au 10. | Pluie en centimètres |
| 2 | 737,08 | 3,5 | 736,95 | 7,2 | 736,69 | 6,9 | 736,69 | 5,0 | 736,69 | 5,0 | 729,25 | 6,4 | 7,7 | 2,9 | Moyenne du 11 au 20. | Cour. 6,865 |
| 3 | 734,70 | 3,5 | 734,62 | 7,5 | 734,00 | 7,6 | 734,18 | 6,1 | 734,18 | 6,1 | 729,25 | 6,4 | 7,7 | 2,9 | Moyenne du 21 au 30. | Terrasse. 8,832 |
| | 736,01 | 3,6 | 735,87 | 7,8 | 735,46 | 7,7 | 735,66 | 6,0 | 735,66 | 6,0 | 729,25 | 6,4 | 7,7 | 2,9 | Moyennes du mois | 6,0 |

Recherches sur les Combustibles minéraux ,

PAR M. V. REGNAULT,
Ingénieur des Mines.

Les combustibles minéraux n'ont été jusqu'à présent l'objet que d'un très petit nombre de recherches, on ne s'est beaucoup occupé que de leur analyse immédiate, c'est-à-dire de la recherche des produits que ces matières donnent lorsqu'on les soumet à la distillation ou lorsqu'on les brûle. Cette détermination est importante pour fixer leur valeur vénale et leur qualité, mais elle ne donne aucune notion sur leur nature intime et celle-ci nous est encore complètement inconnue. J'ai cherché à jeter quelque jour sur cet important sujet, et, dans cette vue, j'ai entrepris une série de recherches dont je donne aujourd'hui la première partie.

PREMIÈRE PARTIE.*Analyse élémentaire des combustibles minéraux.*

Dans cette première partie de mon travail, je me suis occupé de déterminer la composition élémentaire des combustibles minéraux, et j'ai cherché à reconnaître comment cette composition varie suivant les propriétés et l'âge géologique des combustibles. Plusieurs chimistes se sont déjà occupés de cette question, mais leurs recherches laissent encore beaucoup à désirer.

Les premières analyses de combustibles minéraux ont

été faites par M. Thomson en 1820 ou 1821 (*Annals of philosophy*, t. XIV), mais à une époque où l'analyse des substances organiques était loin d'avoir atteint le degré de perfection qu'elle possède aujourd'hui : aussi les résultats de M. Thomson s'éloignent-ils beaucoup de la vérité.

Quelques années plus tard, M. Karsten, dans un ouvrage fort étendu sur les combustibles minéraux de la Prusse, a donné la composition des principales variétés, et il a cherché à poser les caractères minéralogiques d'après lesquels on pouvait les distinguer les unes des autres. Les analyses de M. Karsten sont plus exactes que celles de M. Thomson, mais elles sont loin encore de donner la véritable composition des houilles. Ainsi, la quantité d'hydrogène s'y trouve presque constamment trop faible de la moitié, et très probablement le carbone y est souvent porté trop bas (1).

Nos connaissances sur la composition des combustibles minéraux paraissaient, d'après cela, encore bien incertaines, elles réclamaient de nouvelles recherches au moyen de procédés plus exacts que ceux qui avaient été employés. J'ai cru nécessaire de reprendre cette étude en me servant de procédés d'analyse qui ne puissent plus laisser d'incertitude.

J'ai apporté le plus grand soin dans le choix des houilles analysées, je me suis attaché à prendre des variétés, autant que possible, bien caractérisées et dont

(1) M. Th. Richardson vient de faire connaître les analyses de quelques houilles d'Angleterre, dans les *Annalen der Pharmacie* de M. Liebig.

j'étais à même de connaître la qualité par leur emploi dans les arts. Je n'ai pris également que les échantillons les plus purs et les plus homogènes ; j'ai toujours examiné si les cendres étaient calcaires ou fortement ocreuses : dans ce dernier cas la houille est généralement pyriteuse, et il reste alors quelque incertitude sur la composition du combustible. Dans les houilles proprement dites, on rencontre rarement des quantités considérables de chaux ; mais il n'en est pas de même des combustibles plus modernes, des lignites et des tourbes. Ceux-ci donnent généralement des cendres calcaires, et il peut alors y avoir un peu d'incertitude sur le carbone, surtout si la quantité de cendres est considérable. J'aurai soin d'indiquer à chaque espèce de houille analysée la nature de la cendre contenue.

Lors même que les houilles ne renferment pas de cendres calcaires ou pyriteuses, l'analyse pourra être inexacte, si les cendres sont abondantes. En effet, ces cendres sont généralement formées par une matière argileuse très fine, disséminée dans toute la masse, et qui, comme toutes les argiles, peut contenir une quantité considérable d'eau qui ne s'en va qu'à une température voisine du rouge. Par l'incinération, on obtient la cendre anhydre, tandis que dans la combustion avec l'oxide de cuivre, l'eau de l'argile augmente la quantité d'hydrogène et diminue le carbone, parce qu'elle se trouve elle-même comptée comme matière combustible.

Les fragmens de houille qui ont été soumis à l'analyse ont été triés avec le plus grand soin, et l'on a rejeté tous ceux qui présentaient quelques parties pyriteuses ou terreuses apparentes.

Les combustibles que j'ai analysés ont été préalablement séchés à 120°.

La détermination de l'hydrogène et du carbone a toujours été faite avec l'oxide de cuivre et au moyen de l'appareil ordinaire de M. Liebig. Mais l'opération demande des précautions particulières pour obtenir une combustion parfaite. En effet, les houilles, et surtout les anthracites, sont extrêmement difficiles à brûler, et l'on n'y parvient pas en mélangeant simplement le combustible avec l'oxide de cuivre, et faisant la combustion comme à l'ordinaire. Il faut mettre au fond du tube une certaine quantité de chlorate de potasse mélangé d'oxide de cuivre que l'on chauffe à la fin de l'opération : alors l'oxygène dégagé brûle complètement les dernières parcelles de charbon, après avoir réoxidé le cuivre réduit. La quantité de chlorate de potasse doit être telle qu'à la fin de l'opération il sorte une quantité notable d'oxygène qui enlève tout l'acide carbonique et le fait passer à travers la dissolution de potasse ; de cette manière on n'a pas besoin, à la fin de la combustion, d'aspirer de l'air à travers l'appareil, et l'on évite une erreur sur l'hydrogène qui, dans les analyses ordinaires, se trouve augmenté par l'eau hygrométrique de l'air aspiré à travers le tube.

J'ai essayé également de remplacer l'oxide de cuivre par le bichromate de potasse ou par le chromate de plomb, comme M. Liebig l'a proposé dernièrement : ces substances ont un grand avantage sur l'oxide de cuivre pour la combustion des substances très difficiles à brûler, ou que l'on ne peut pas réduire en poudre impalpable ; en se fondant, elles englobent complètement la matière et la combustion est toujours parfaite. J'ai employé avec succès le chromate de plomb dans plusieurs analyses ;

mais je dois dire cependant que j'ai obtenu constamment un peu plus de carbone en me servant d'oxide de cuivre et de chlorate de potasse ; cela tient, je crois, à ce que le chrômate de plomb ne prend jamais un état de fluidité parfait, et à ce qu'il reste rempli de bulles d'acide carbonique.

Toutes les houilles renferment une petite quantité d'azote, ce que l'on reconnaît facilement, quand on les chauffe avec de la potasse ; il se dégage alors de l'ammoniac qui est quelquefois en quantité assez considérable pour être reconnue à l'odeur et d'autres fois ne se laisse distinguer que par les vapeurs épaisses qui se forment à l'approche de l'acide hydrochlorique. La recherche de l'azote dans les houilles est une opération très délicate, à cause de la très petite quantité qui s'y trouve ; j'ai essayé plusieurs procédés, mais je suis revenu en définitive à celui de M. Dumas. Ce procédé présente cet avantage que l'on obtient le gaz azote isolé, et qu'après l'avoir mesuré on peut l'examiner, l'analyser même pour s'assurer qu'il consiste bien en gaz azote pur, ou bien s'il renferme du deutoxide d'azote ou quelque gaz carburé. On peut d'ailleurs employer une quantité considérable de matière pour la combustion, comme 0,800 à 1,000 qui donnent généralement de 5 à 15 cent. de gaz azote : dans le cas où la combustion ne serait pas parfaite, il ne pourrait rester dans le tube à combustion que quelques parcelles de carbone, ce qui ne peut pas porter erreur sur le dosage de l'azote. La plus grande difficulté consiste à éviter la production du deutoxide d'azote. Ce gaz, mélangé avec une énorme quantité d'acide carbonique, ne se décompose que très difficilement au contact du cuivre métallique. On y parvient cepen-

daunt en mettant au commencement du tube une longueur de 2 décimètres d'un cuivre très poreux, que l'on obtient en oxidant complètement dans un fourneau de coupelle de la tournure de cuivre, et réduisant ensuite cet oxide dans un courant de gaz hydrogène. Pendant tout le temps de la combustion, il faut maintenir à la plus forte chaleur possible la partie du tube qui contient le cuivre métallique. J'ai remplacé avec avantage le carbonate de plomb que l'on emploie ordinairement pour chasser l'air du tube par du bicarbonate de soude (1). Ce sel abandonne une grande quantité d'acide carbonique à une chaleur très modérée, et le gaz est toujours tout-à-fait pur. Il faut avoir soin également, après avoir fait le vide avec la petite pompe, de chauffer la partie du tube qui contient le cuivre métallique au milieu du courant d'acide carbonique destiné à enlever les dernières traces d'air. Sans cette précaution le cuivre peut retenir une petite quantité de gaz azote condensé qui vient ensuite se joindre à celui provenant de la matière combustible.

L'azote ne se trouvant qu'en très petite quantité dans les houilles, je ne l'ai déterminé que pour quelques espèces. On trouvera les résultats de cette recherche à la fin du Mémoire. Dans toutes les analyses qui vont suivre, l'azote et l'oxigène sont comptés ensemble et dosés par différence.

Pour chaque espèce de combustible analysé, j'ai déterminé la nature et le poids du coke qu'elle donnait à la calcination; et pour que ces essais soient comparables, je les ai faits tous, autant que possible, dans les mêmes

(1) M. Henry avait déjà proposé d'employer du bicarbonate de potasse.

circonstances. Cette précaution est indispensable, car la nature du coke et sa quantité varient suivant la manière dont la carbonisation est effectuée; telle espèce de houille qui, chauffée très lentement, ne donnerait qu'un coke pulvérulent, peut donner un coke aggloméré ou fritté, quand elle est saisie par une chaleur intense. J'ai toujours opéré sur 5 gramm. de houille en fragmens grossiers qui étaient placés dans un creuset de platine exactement recouvert de son couvercle. Ce creuset était posé immédiatement au milieu d'un feu bien allumé. On l'y laissait pendant 7 ou 8 minutes, après quoi on le retirait, on le laissait refroidir et l'on pesait le coke.

Dans l'étude que j'ai faite des combustibles minéraux, je les ai rangés d'après leur âge géologique. Je distingue quatre grandes formations renfermant des combustibles minéraux.

I. La *grande formation carbonifère* qui se compose des terrains de transition et du terrain houiller proprement dit. Ce dernier terrain était assez généralement considéré autrefois comme formant l'étage inférieur des terrains secondaires; mais aujourd'hui on le regarde comme formant l'étage supérieur des terrains de transition. La formation carbonifère peut être distinguée très nettement en deux étages, d'après la nature des combustibles qu'elle renferme. L'étage inférieur se composerait des anciens terrains de transition, et l'étage supérieur du terrain houiller proprement dit. Ces deux étages diffèrent en ce que, dans le premier, on n'a jamais rencontré qu'un combustible très sec, difficile à brûler, ne perdant que très peu de son poids par la calcination. Ce combustible, qui porte le nom d'*anthracite*, se trouve également dans l'étage supérieur; mais jamais on n'a encore

rencontré dans l'étage inférieur de ces combustibles gras, renfermant beaucoup de matières volatiles qui sont si abondants dans le terrain houiller et auxquels on donne plus particulièrement le nom de *houilles*. Les combustibles du terrain houiller portent aussi le nom de *houilles des grès*.

II. Les *terrains secondaires* qui peuvent être également divisés en deux étages :

1° L'étage inférieur se composant du grès bigarré, du muschelkalk, marnes irisées (trias de M. d'Alberti) et des terrains jurassiques;

2° L'étage supérieur qui se compose du grès vert et de la craie.

Nous conserverons le nom de *houilles* aux combustibles des formations précédentes, quoique certains combustibles de la craie, tels que le jayet, portent généralement le nom de *lignites*. Le nom de lignite avait d'abord été établi comme synonyme du *Braunkohle* des Allemands, il ne s'appliquait qu'à un combustible très moderne, présentant encore des traces bien apparentes de la texture végétale; mais ensuite on l'a étendu à des combustibles modernes dans lesquels l'organisation végétale avait tout-à-fait disparu, quelques auteurs même l'appliquent à tous les combustibles qui ne se trouvent pas dans les terrains de transition ou dans le terrain houiller. Cette extension est très fâcheuse : il n'y a pas plus de raison pour appeler *lignite* le jayet de la craie que le cannelcoal du terrain houiller, et aucun caractère extérieur ne distingue les combustibles des terrains secondaires de ceux des terrains houillers proprement dits. Nous ne donnerons ici le nom de *lignites* qu'aux combustibles de la formation suivante, celle des terrains tertiaires.

III. Les *terrains tertiaires* qui renferment deux espèces de combustibles :

1° Une espèce de houille imparfaite, présentant encore, au moins dans certaines parties, des traces d'organisation végétale, et à laquelle nous donnons le nom de lignite.

2° Les bitumes qui paraissent quelquefois s'être formés à la manière des houilles, et sont disposés en couches, et qui d'autres fois sont évidemment des produits de la décomposition des autres combustibles par l'action de la chaleur. Dans ce dernier cas, ils forment des amas irréguliers ou imprègnent les terrains à une certaine distance. On remarque toujours alors, dans leur voisinage, des roches ignées qui ont bouleversé le terrain, telles que des porphyres, des ophites ou des basaltes.

IV. La formation contemporaine qui renferme des combustibles qui se forment journellement sous nos yeux, tels que les *tourbes*.

Enfin il faudrait peut-être distinguer une cinquième formation de combustible minéral, celle du *graphite* ou *plombagine naturelle*. Cette espèce ne se trouve jamais que dans une position anormale : elle forme de petits amas dans les terrains primitifs ou de transition, ou bien elle se trouve en filons.

I. *Combustibles de la formation carbonifère.*

Les combustibles de la formation carbonifère que j'ai analysés sont les suivans (1) :

(1) On trouve les détails de ces analyses dans les *Annales des mines*, 3^e série, t. XII.

1^o Étage inférieur, terrains de transition.

1. *Anthracite de Pensylvanie.* — Cette anthracite vient des mines de Pittville en Pensylvanie, aux États-Unis; elle se trouve dans un schiste argileux de transition; on l'emploie pour le chauffage domestique, et même pour les chaudières. Elle est très homogène, à cassure vitreuse et conchoïde; ses arêtes sont très tranchantes. Les parois des fentes sont irisées et présentent les colorations les plus belles. A la chaleur rouge, cette anthracite ne perd que très peu de son éclat, mais sa consistance diminue beaucoup : elle se fendille dans tous les sens et se réduit ensuite en petits fragmens dans la main.

2. *Anthracite de la Mayenne.* — On trouve dans le département de la Mayenne, au milieu des schistes argileux de transition, deux espèces d'anthracite; l'une en masses écailleuses tendres, s'écrasant sous les doigts, d'un noir un peu grisâtre. Cette espèce est très impure; elle renferme jusqu'à 25 pour 100 de cendre : ce qui m'a empêché de l'analyser. La seconde espèce est beaucoup plus pure; elle présente l'éclat vitreux et la cassure conchoïde des anthracites de Pensylvanie : c'est celle que j'ai examinée. L'échantillon analysé vient des mines de la Baconnière; il présentait dans quelques endroits des petites parties de charbon minéral dans lequel on distinguait très nettement les fibres du bois. L'analyse a été faite sur la partie vitreuse.

2^o Étage supérieur, terrain houiller.

3. *Anthracite du pays de Galles.* — Cette anthracite forme plusieurs couches dans la partie inférieure du

terrain houiller du pays de Galles. L'échantillon analysé vient des mines de MM. Treachers et James, près de Swansea. On s'en sert depuis quelque temps avec succès dans les hauts fourneaux du pays. L'anhracite du pays de Galles est très homogène, sa cassure est vitreuse et conchoïde.

4. *Houille anthraciteuse de Rolduc.* — Cette houille se trouve dans un terrain houiller à Rolduc, près d'Aix-la-Chapelle; on ne l'emploie que pour la cuisson de la chaux. On peut la considérer comme formant le passage entre les anthracites et les houilles proprement dites; elle présente l'éclat vitreux des anthracites compactes, et la texture feuilletée ordinaire des houilles. A la calcination elle donne une petite quantité de matière huileuse, mais elle ne change que très peu d'aspect.

5. *Houille d'Alais.* — Cette houille vient de la mine de Rochebelle à Alais, département du Gard, où elle se trouve dans un grès houiller. Elle présente une cassure inégale, d'un noir bleuâtre et d'un éclat assez faible; on y voit çà et là des petits rognons pyriteux. Son coke est métalloïde, légèrement boursoufflé, mais beaucoup plus dense que celui des houilles marécales; on y distingue souvent encore les divers fragmens.

6. *Houille de Lavaysse.* — Cette houille se trouve près de Decazeville, dans le département de l'Aveyron. Elle forme une couche très puissante au milieu du grès houiller. Elle présente une cassure un peu conchoïde, beaucoup d'éclat; mais c'est un éclat résineux plutôt que gras; elle donne un coke boursoufflé et léger. On la regarde comme peu propre à la fabrication du coke destiné au haut fourneau, probablement à cause de la légèreté du coke; mais elle est très esti-

mée pour la grille, surtout pour les fours à puddler.

7. *Houille flénuée de Mons.* — Ce charbon se présente en fragmens rhomboïdaux d'une régularité remarquable; son éclat est moyen; il brûle avec une longue flamme, et donne un coke léger. Le flénu occupe le centre du bassin houiller de Mons. Il est très recherché pour la chaudière et pour la fabrication du gaz. •

8. *Houille de Mons* (2^e variété de flénu). — Cette variété ne présente pas le clivage rhomboédrique aussi prononcé et aussi régulier que la précédente. Ses autres caractères sont tout-à-fait les mêmes.

9. *Houille d'Epinac.* — C'est une houille à cassure schisteuse très brillante; les fissures sont remplies de pyrites ou d'efflorescences pyriteuses: aussi perd-elle assez facilement sa consistance à l'air et se réduit-elle en menu. A la calcination, elle n'augmente pas sensiblement de volume; elle donne un coke métalloïde collé, mais dans lequel on reconnaît facilement les différens morceaux qui ont servi à le former.

10. *Houille de Blanzv.* — L'échantillon analysé était de la meilleure qualité des mines de Blanzv. C'est une houille à cassure largement lamelleuse dans un sens, très brillante; mais elle ne présente pas l'éclat gras des houilles marécales; elle a peu de consistance, et entre ses feuillettes on rencontre souvent de la pyrite. A la calcination, les morceaux se collent un peu; mais ils se séparent à la moindre pression, ils conservent leur forme, les angles se sont seulement un peu arrondis. La houille de Blanzv est un charbon léger, elle brûle avec une flamme vive, mais qui dure peu. On ne peut pas en faire du coke, mais elle est estimée pour la chaudière.

11. *Cannelcoal du Lancashire.* — Ce combustible

vient des mines de Vigan dans le Lancashire, il est exploité dans un grès houiller. C'est une houille d'un noir brun, sans éclat, présentant une cassure compacte et esquilleuse, avec des arêtes très aiguës. Elle se casse difficilement, se laisse tailler au couteau et travailler au tour : aussi en fait-on en Angleterre des objets d'ornement ; mais sous ce rapport elle le cède bien au jayet qui présente beaucoup plus d'éclat. Le cannelcoal prend feu à la flamme d'une bougie et continue à brûler quelque temps après que la source de chaleur a été enlevée.

12. *Houille de Commentry.* — Cette houille vient des mines de Commentry, dans le département de l'Allier. C'est un véritable cannelcoal, sa cassure est conchoïde et extrêmement brillante, elle brûle avec une flamme vive et fuligineuse. Cette houille est beaucoup plus brillante que le cannelcoal du Lancashire, elle est aussi beaucoup plus dure et ne se laisse pas tailler. La houille de Commentry donne un coke métalloïde d'un gris presque blanc, très brillant et qui est seulement fritté.

13 et 14. *Houilles de la Grand' Croix, Rive-de-Gier.* — Ces deux houilles viennent toutes deux de la couche qui porte le nom de *grande-masse* ; la première vient du lit inférieur appelé *maréchal*, la seconde vient du lit supérieur appelé *raffaud*. Ces deux houilles sont d'une excellente qualité, très collantes et donnant un coke très boursoufflé, surtout la houille du *maréchal* : celle du *raffaud* passe pour être plus *dure*.

14. *Houille de la Concession Corbeyre, Rive-de-Gier.* — Cette houille vient des couches appelées *bâtardes*. Elle se rapproche par son aspect du *raffaud* de la Grand'-Croix. Son coke est aussi assez semblable à celui du *raffaud*. Elle est regardée comme tenant le milieu entre les

houilles sèches et dures de Rive-de-Gier et les houilles marécales de la Grand' Croix.

15 et 16. *Houilles du Cimetière, Rive-de-Gier.* — Ces houilles sont regardées à Rive-de-Gier comme peu propres à la forge; mais elles sont très recherchées pour les chaudières et pour le chauffage domestique. Les bateaux à vapeur du Rhône et de la Saône n'en consomment pas d'autres. Ces houilles ont un éclat moins vif et moins gras que les précédentes; elles donnent un coke boursoufflé, mais moins brillant que celui des houilles précédentes de Rive-de-Gier. La houille n° 15 vient de la couche appelée *bourrué*. La houille n° 16 vient de la couche appelée *seconde bâtarde*.

17 et 18. *Houilles de Couzon, Rive-de-Gier.* — On rencontre à Couzon les mêmes couches de houille que dans les autres parties du bassin de Rive-de-Gier, mais la qualité du combustible y est différente. La houille 17 vient de la couche *bâtarde*; la houille 18 de la *grande masse*. Cette dernière a très peu d'éclat, sa cassure est inégale, mais nullement schisteuse; elle donne un coke bien moins boursoufflé que celui des houilles de la Grand' Croix.

La composition de ces diverses houilles de la formation carbonifère est indiquée dans le tableau de la page 353. J'y ai divisé les houilles en cinq genres d'après leur emploi dans les arts.

1° Les *anthracites*. — Ces houilles ne changent que très peu d'aspect à la calcination, leurs fragmens conservent leurs arêtes vives et ne se collent aucunement les uns aux autres. Leur poussière est d'un noir pur ou d'un noir grisâtre; elles brûlent très difficilement: aussi, jusqu'à présent, n'ont-elles été guère employées en Europe que pour la cuisson des briques et de la chaux. Mais aux

États-Unis on en fait maintenant une consommation immense pour les foyers domestiques, et même pour le chauffage des chaudières; et dans le pays de Galles on commence à employer l'anhracite avec succès au haut fourneau. Il est probable, d'après cela, que l'anhracite reprendra bientôt dans les arts métallurgiques le rang qui lui appartient par la grande quantité de calorique qu'elle est susceptible de donner sous l'unité de volume. Il y a passage insensible des anhracites les plus dures aux houilles bitumineuses; la houille anhraciteuse de Rolduc peut être regardée comme formant la transition, elle renferme déjà une quantité considérable d'hydrogène et elle donne une certaine quantité de bitume à la distillation.

2° *Les houilles grasses et fortes ou dures.*—Ces houilles donnent un coke métalloïde boursoufflé, mais moins gonflé et plus lourd que celui des houilles marécales. Elles sont les plus estimées pour les opérations métallurgiques, qui demandent un feu vif et soutenu, et elles donnent le meilleur coke pour les hauts fourneaux. Ces houilles diffèrent des houilles marécales par un plus grand contenu de carbone; leur poussière est d'un noir brun.

3° *Les houilles grasses marécales.*—Ces houilles donnent un coke métalloïde très boursoufflé: ce sont les plus estimées pour la forge. Elles sont d'un brun noir, et présentent un éclat gras caractéristique; leur poussière est brune; le plus souvent elles sont fragiles et se divisent en fragmens rectangulaires. Comme types de cette espèce, je citerai les deux houilles de la Grand'-Croix que j'ai analysées, et le cackingcoal de Newcastle, analysé par M. Richardson.

4° *Les houilles grasses à longue flamme.*—Ces houil-

les donnent encore ordinairement un coke métalloïde boursoufflé, mais moins boursoufflé cependant que celui des houilles marécales ; souvent on y reconnaît encore les différens fragmens de houille employés à la carbonisation, mais ces fragmens se sont toujours très bien collés les uns aux autres. Ces houilles sont très recherchées pour la grille, quand il faut donner un coup de feu vif comme dans le puddlage. Elles conviennent aussi très bien pour le chauffage domestique, et ce sont celles que l'on préfère pour la fabrication du gaz d'éclairage. Elles donnent souvent un bon coke pour le haut fourneau, mais toujours en assez petite quantité. Pour type de cette espèce, je choisirai le flénu de Mons. Le cannelcoal du Lancashire vient aussi s'y ranger par sa composition et par les produits qu'il donne à la carbonisation. La poussière de cette qualité de houille est brune comme celle des houilles marécales.

5° *Les houilles sèches à longue flamme.*—Ces houilles donnent un coke métalloïde à peine fritté, souvent même les divers fragmens ne contractent qu'une adhérence très faible. Elles sont encore bonnes pour la chaudière, elles brûlent avec une longue flamme, mais qui passe assez rapidement, et elles ne sont pas susceptibles de donner une chaleur aussi intense que les houilles de la classe précédente. La couleur de la poussière est la même que celle des variétés précédentes.

Au reste, il est inutile de dire qu'il n'existe aucune séparation nette entre ces divers genres, il y a au contraire passage insensible de l'un à l'autre.

Le tableau suivant renferme réunies, les compositions élémentaires des combustibles de la formation carbonifère.

| DÉSIGNATION des combustibles. | LIEUX d'où ils proviennent. | NATURE du coke. | DENSITÉS. | COMPOSITION. | | | | DÉDUCTION faite des cendres. | | | | 1000 at. carbone sont unis avec atomes | |
|---|--|--|-----------|--------------|------------|-------------------|----------|---------------------------------|----------|------------|-------------------|--|----------|
| | | | | Carbone. | Hydrogène. | Oxigène et azote. | Cendres. | Coke donné à la calcination. | Carbone. | Hydrogène. | Oxigène et azote. | Hydrogène. | Oxigène. |
| I. Anthracites | { de Pensylvanie du pays de Galles de la Mayenne de Roduc | { pulvérisent id. id. id. | 1,462 | 90,48 | 2,43 | 4,67 | 89,5 | 94,89 | 2,56 | 329 | 20 | | |
| | | | 1,548 | 92,56 | 2,55 | 4,58 | 91,5 | 94,05 | 2,57 | 440 | 21 | | |
| | | | 1,567 | 91,98 | 3,92 | 0,94 | 90,9 | 92,83 | 3,96 | 522 | 26 | | |
| | | | 1,543 | 91,45 | 4,18 | 2,25 | 89,1 | 95,56 | 4,28 | 560 | 17 | | |
| II. Houilles grasses et dures | { Alais (Rochebelle) Rive-de-Gier (P. Henry) | { boursoufflé id. | 1,522 | 89,27 | 4,85 | 4,41 | 77,7 | 90,55 | 4,92 | 666 | 58 | | |
| | | | 1,515 | 87,85 | 4,90 | 2,96 | 76,5 | 90,55 | 5,05 | 684 | 57 | | |
| III. Houilles grasses maréchales | { Rive-de-Gier } 1 Grand'Croix } 2 Newcastle (Richardson) | { très boursoufflé id. id. id. | 1,298 | 87,45 | 5,14 | 1,78 | 68,5 | 89,04 | 5,25 | 719 | 49 | | |
| | | | 1,502 | 87,79 | 4,86 | 1,44 | 69,8 | 89,07 | 4,95 | 678 | 54 | | |
| | | | 1,230 | 87,95 | 5,24 | 1,40 | » | 89,19 | 5,51 | 729 | 47 | | |
| | | | 1,276 | 84,67 | 5,29 | 2,10 | » | » | 86,49 | 5,40 | 765 | 72 | |
| IV. Houilles grasses à longue flamme | { Flénu de Mons } 1 } 2 } 1 } 2 } 1 } 2 Lavausse Lancashire (Cannelcoal) Epinac Commentry | { boursoufflé » » » » » » » » » | 1,292 | 85,87 | 5,42 | 5,68 | » | » | 87,07 | 5,65 | 750 | 64 | |
| | | | 1,288 | 82,04 | 5,27 | 5,57 | 70,9 | 85,08 | 5,46 | 786 | 85 | | |
| | | | 1,294 | 84,85 | 5,61 | 2,99 | 69,1 | 87,45 | 5,77 | 808 | 59 | | |
| | | | 1,298 | 82,58 | 5,59 | 2,72 | 64,6 | 84,89 | 5,75 | 850 | 84 | | |
| | | | 1,511 | 81,71 | 4,99 | 5,52 | 65,6 | 86,50 | 5,27 | 748 | 75 | | |
| | | | 1,234 | 82,12 | 5,27 | 7,43 | 5,45 | 87,9 | 86,56 | 5,56 | 787 | 70 | |
| | | | 1,517 | 85,75 | 5,66 | 8,04 | 2,53 | 87,9 | 85,81 | 5,85 | 854 | 74 | |
| | | | 1,353 | 81,12 | 5,10 | 11,25 | 2,55 | 62,5 | 85,92 | 5,25 | 769 | 406 | |
| | | | 1,519 | 82,72 | 5,29 | 11,75 | 0,24 | 65,4 | 82,92 | 5,50 | 785 | 417 | |
| | | | 1,562 | 75,48 | 5,25 | 16,01 | 2,23 | 57,0 | 78,26 | 5,55 | 857 | 160 | |
| V. Houilles sèches à longue flamme. | | fritté | | | | | | | | | | | |

Les deux dernières colonnes du tableau montrent comment varient les nombres d'atomes d'hydrogène et d'oxygène pour un même nombre d'atomes de carbone dans chacune de ces espèces de combustibles.

Si nous partons de la troisième espèce, celle des *houilles grasses maréchales*, et que nous remontions de celle-ci à la seconde, celle des *houilles grasses et fortes*, nous trouvons que l'hydrogène est resté sensiblement constant, ou au moins n'a diminué que très peu ; mais que l'oxygène a au contraire diminué d'une manière notable et se trouve remplacé par du carbone.

Si nous passons de la seconde à la première, celle des *houilles anthraciteuses*, nous remarquons que l'hydrogène et l'oxygène diminuent tous les deux et que le carbone augmente dans le même rapport.

Si, en partant toujours des *houilles maréchales*, nous descendons vers la quatrième espèce, celle des *houilles grasses à longue flamme*, nous remarquons que l'oxygène augmente d'une manière notable par rapport à l'hydrogène, et que l'hydrogène a augmenté également un peu ; mais l'augmentation du nombre d'atomes d'hydrogène indiquée par l'avant-dernière colonne du tableau tient en grande partie à ce que le carbone a diminué.

Enfin, dans la cinquième espèce, celle des *houilles sèches à longue flamme*, l'oxygène a encore augmenté d'une manière très notable, et a remplacé une quantité correspondante de carbone.

On voit par là que les houilles grasses peuvent devenir sèches de deux manières, soit en passant à l'anthracite ; dans ce cas, l'hydrogène et l'oxygène sont remplacés par du carbone ; soit en marchant vers les combustibles

plus modernes, vers les lignites ; dans ce cas, le carbone est remplacé par de l'oxygène, et le rapport de celui-ci à l'hydrogène va alors en augmentant.

II. Houilles des terrains secondaires.

1° Etage inférieur (marnes irisées, terrains jurassiques).

Houille de Noroy. — Ce combustible se trouve au milieu des marnes irisées des Vosges, le terrain est formé par une série d'alternances de marnes irisées, de gypse et de grès schisteux. Cette houille est très impure, elle renferme beaucoup de pyrite disséminée dans toute la masse, elle est d'un noir pur terne ; sa cassure est inégale, nullement schisteuse ; à la calcination elle ne change pas de forme, et les morceaux ne se collent pas.

Anthracite de la Mure. — Cette anthracite vient d'une mine de la commune de Lamotte, canton de la Mure, département de l'Isère. Elle se trouve dans un terrain qui, d'après la nature des fossiles qu'il renferme, doit être rapporté au lias ; mais qui, en même temps, présente les empreintes végétales du terrain houiller. Ce terrain a été fortement bouleversé et disloqué par des roches primitives, et il est très probable que celles-ci ont exercé une très grande influence sur la nature du combustible.

L'anthracite de la Mure est excessivement dure, d'un noir un peu grisâtre, avec un éclat vitreux très brillant ; sa cassure est conchoïde, avec des arêtes extrêmement tranchantes. Dans la masse on rencontre çà et là des parties ternes beaucoup moins dures et renfermant souvent

des efflorescences pyriteuses : l'analyse a été faite sur la partie vitreuse.

Anthracite de Macot. — Cette anthracite se trouve dans une position géologique exactement semblable à celle de l'anthracite de la Mure ; elle n'est pas à large cassure conchoïde comme cette dernière.

Houille d'Obernkirchen. — Cette houille forme une seule petite couche de 0^m,40 d'épaisseur, au milieu d'une formation très puissante de grès, dans la principauté de Schaumburg-Lippe en Westphalie. La plupart des géologues allemands regardent ces grès comme le quadersandstein, formant l'étage supérieur du lias ; d'autres, au contraire, sont portés à le regarder comme correspondant au grès vert.

La houille d'Obernkirchen est une houille grasse marchale, d'excellente qualité ; elle est très collante et produit un coke très boursoufflé ; on l'emploie presque exclusivement dans les usines métallurgiques du nord de l'Allemagne ; son aspect la rapproche des houilles marchales de Rive-de-Gier ; son éclat est seulement moins vif, elle se réduit facilement en menu.

Houille de Céral. — Ce combustible forme deux couches assez étendues dans les marnes inférieures de l'oolithe inférieure de Céral, commune de Lavencas, département de l'Aveyron. Ce charbon brûle très bien ; il est employé à Milhau, à Sainte-Affrique et dans tous les environs pour la cuisson des briques et le service des usines. Il ressemble beaucoup, par son aspect, aux houilles à longue flamme du terrain houiller. La houille de Céral est très fragile, elle se divise en fragmens rhomboïdaux. Cette fragilité tient à ce que les feuilletés de la houille

sont séparés par de petites efflorescences pyriteuses. Elle donne un coke métalloïde fritté, les fragmens de houille se collent très bien.

2^o Etage supérieur. Terrain crétacé.

Houille de St-Girons. — Ce combustible a été trouvé dans la mine d'alun du Mas-d'Asile ; il forme des couches fort minces dans des bancs de grès correspondant au grès vert. C'est un jayet très brillant, à cassure conchoïde, très dur ; on en a long-temps fabriqué des bijoux et des objets d'ornement. Il donne un coke métalloïde brillant, les fragmens s'arrondissent et se soudent d'une manière assez ferme.

Jayet de Ste-Colombe. — Ce jayet était taillé en bijoux ; il se trouve dans un gisement semblable à celui du précédent. Il donne un coke métalloïde, les morceaux conservent leur forme, mais ils adhèrent assez fortement.

On trouvera la composition des combustibles des terrains secondaires dans le tableau qui renfermera celle des combustibles de la formation suivante, celle des terrains tertiaires.

III. *Combustibles des terrains tertiaires.*

Lignites des Bouches-du-Rhône. — Ce lignite existe dans presque toutes les parties du bassin tertiaire occupé par le calcaire d'eau douce du midi de la France. L'échantillon analysé vient de la mine du Grand-Rocher, commune de Pengoin, près d'Aix, dans le département des Bouches-du-Rhône. Ce lignite est très schisteux, d'un

noir pur très brillant, on n'y reconnaît plus la texture ligneuse, excepté dans certaines parties moins altérées et qui se distinguent par leur couleur brune. Son coke est d'un noir grisâtre, les fragmens ont conservé leur forme et ne se collent pas. Il brûle avec une flamme très brillante et fuligineuse.

Lignite de Dax. — Ce lignite est d'un beau noir, à cassure inégale ; il a peu d'éclat, et ne présente pas de texture ligneuse. A la calcination, les morceaux ne changent pas d'aspect et ne se collent pas les uns aux autres.

Lignite du Mont-Meisner. — Ce lignite se trouve dans une couche argileuse reposant sur le muschelkalk et formant la partie supérieure du plateau du Mont-Meisner, dans le duché de Hesse-Cassel. Dans quelques endroits, le lignite est recouvert par une couche de basalte qui s'est fait jour dans l'axe de la montagne et s'est épanchée sur le plateau ; dans ces endroits, le combustible a subi une altération très remarquable ; il est souvent complètement carbonisé, et se divise en fragmens prismatiques perpendiculaires au plan de la couche. L'échantillon analysé est extrêmement brillant, à cassure conchoïde, il ressemble au plus beau jayet, mais il se brise plus facilement. A la calcination, les morceaux se collent un peu, mais sans se friter.

Lignite des Basses-Alpes. — Ce combustible est exploité dans un calcaire d'eau douce ; il est de bonne qualité et peut être employé pour la forge ; il est compacte, noir et d'un éclat gras, et donne un coke un peu boursoufflé.

Lignite de Ellebogen en Bohême. — Ce lignite forme une couche puissante dans un terrain argileux tertiaire.

On l'emploie pour cuire la porcelaine ; il est compacte, homogène comme le jayet, à cassure conchoïde terne, d'un brun noirâtre, mais sa poussière est d'un brun clair. Il donne un coke métalloïde brillant très léger.

Lignite bitumineux de l'île de Cuba. — Ce lignite est extrêmement bitumineux, il forme le passage entre les lignites et les bitumes ou asphaltes. Sa position géologique nous est inconnue, mais tout fait présumer qu'il est de formation tertiaire ; sa couleur est un noir velouté avec un éclat très gras ; soumis à l'action de la chaleur, il fond facilement et laisse pour résidu un coke boursoufflé extrêmement léger.

Asphalte du Mexique. — Cet asphalte porte au Mexique le nom de Chapopote ; son gisement est inconnu.

Il est noir, très brillant, et répand une odeur extrêmement forte et désagréable ; il fond au dessous de 100°.

Lignite de la Grèce. — Ce combustible est exploité sur les bords de l'Alphée dans l'Élide ; il est feuilleté à feuillets épais, d'un noir terne, et présente beaucoup d'indices d'organisation végétale. Quelques morceaux ont conservé entièrement la structure du bois. A la calcination, les morceaux ne changent pas de forme. Ce lignite se trouve dans un terrain tertiaire, contemporain du terrain d'eau douce parisien. La partie analysée a été préalablement traitée par l'acide hydrochlorique très faible, pour enlever le carbonate de chaux qui est très abondant dans la cendre.

Terre d'ombre de Cologne. — Ce combustible forme des couches très puissantes au milieu d'une formation récente de sable et d'argile qui s'étend le long du Rhin, depuis Cologne jusqu'à Bonn ; il est friable, d'un brun

rougeâtre, présentant encore la texture fibreuse extrêmement prononcée; il donne un charbon qui ressemble au charbon de bois.

Bois fossile d'Usnach. — Ce bois fossile se trouve assez abondamment au milieu d'un lignite dans la molasse d'Usnach, sur les bords du lac de Zurich en Suisse. Cette molasse est considérée comme postérieure au dépôt du bassin gypseux de Paris. La texture du bois est encore parfaite : sa couleur est le brun presque noir. Il est fort dur et ne se laisse pas couper; mais on parvient, quoique avec beaucoup de peine, à le broyer dans un mortier.

Nous pouvons distinguer trois espèces principales dans les combustibles des terrains tertiaires.

1° Les lignites parfaits qui ne présentent plus la texture du bois;

2° Les lignites imparfaits qui présentent la texture ligneuse plus ou moins conservée;

3° Les lignites passant au bitume.

On trouve la composition des lignites analysés dans le tableau suivant, où nous avons réuni en même temps les combustibles des terrains secondaires.

TERRAINS SECONDAIRES.

| DÉSIGNATION des combustibles. | LIEUX d'où ils proviennent. | NATURE du coke. | DENSITÉS. | COMPOSITION | | | | DÉDUCTION faite des cendres. | | | | 1000 at. carbone sont unis avec atomes | |
|-------------------------------------|---|--|-----------|-------------|------------|-------------------|----------|---------------------------------|----------|------------|-------------------|--|----------|
| | | | | Carbone. | Hydrogène. | Oxigène et azote. | Cendres. | Coke à la calcination. | Carbone. | Hydrogène. | Oxigène et azote. | Hydrogène. | Oxigène. |
| I. Étage inférieur | Anthracite. id. Houille id. id. | La Mure. Macot Obernkirchen Céral. Noroy | 1,562 | 89,77 | 1,67 | 5,99 | 4,87 | 89,5 | 94,07 | 4,75 | 4,18 | 227 | 51 |
| | | | 1,949 | 71,49 | 0,92 | 1,42 | 26,47 | 88,9 | 97,25 | 1,28 | 1,82 | 456 | 42 |
| | | | 1,279 | 89,50 | 4,83 | 4,67 | 1,00 | 77,8 | 90,40 | 4,88 | 4,72 | 661 | 40 |
| | | | 1,294 | 75,58 | 4,74 | 9,02 | 10,86 | 55,5 | 84,86 | 5,52 | 10,42 | 771 | 92 |
| II. Étage supérieur | Jayet id. Belestat | pulvérulent id. très boursoufflé fritté pulvérulent fritté id. | 1,410 | 65,28 | 4,55 | 15,17 | 49,20 | 51,2 | 78,52 | 5,58 | 16,30 | 841 | 189 |
| | | | 1,516 | 72,94 | 5,45 | 17,35 | 4,08 | 42,5 | 76,03 | 3,69 | 18,26 | 916 | 134 |
| | | | 1,503 | 75,41 | 5,79 | 17,91 | 0,89 | 42,0 | 76,09 | 5,84 | 18,07 | 941 | 182 |

TERRAINS TERTIAIRES.

| | | | | | | | | | | | | | |
|--|---|--|-------|-------|------|-------|-------|------|-------|------|-------|------|-----|
| I. Lignite parfait. | Dax Bouches-du-Rhône. Mont Meisner Basses-Alpes. | pulvérulent id. id. id. | 1,272 | 70,49 | 5,39 | 18,95 | 4,99 | 49,1 | 74,19 | 5,88 | 20,45 | 970 | 207 |
| | | | 1,254 | 65,88 | 4,88 | 18,11 | 15,45 | 41,1 | 75,79 | 5,29 | 20,92 | 878 | 217 |
| | | | 1,551 | 71,71 | 4,85 | 21,57 | 1,77 | 43,5 | 75,00 | 4,95 | 22,07 | 827 | 251 |
| | | | 1,276 | 70,02 | 5,20 | 21,77 | 5,01 | 49,5 | 72,19 | 5,56 | 22,45 | 910 | 258 |
| II. Lignite imparfait. | Grèce Cologne Usnach (bois fossile) | analogue au char- bon de bois id. boursoufflé id. id. | 1,488 | 61,20 | 5,00 | 24,73 | 9,02 | 53,9 | 67,23 | 5,49 | 27,25 | 1000 | 509 |
| | | | 1,100 | 65,29 | 4,98 | 26,24 | 3,49 | 56,1 | 66,96 | 5,27 | 27,77 | 964 | 518 |
| | | | 1,467 | 56,04 | 5,70 | 56,07 | 2,19 | » | 57,29 | 5,85 | 56,88 | 1247 | 492 |
| III. Lignite passant au bitume | Ellebogen Cuba. | id. id. | 1,457 | 75,79 | 7,46 | 15,79 | 4,96 | 27,4 | 77,64 | 7,85 | 14,51 | 1258 | 445 |
| | | | 1,197 | 75,85 | 7,25 | 12,96 | 5,94 | 59,0 | 78,96 | 7,55 | 15,49 | 1257 | 426 |
| Asphalte. | » | id. | 1,065 | 79,18 | 9,50 | 8,72 | 2,80 | 9,0 | 81,46 | 9,57 | 8,97 | 4458 | 84 |

Si nous jetons les yeux sur le tableau précédent et si nous le comparons au premier tableau qui renferme les combustibles de la formation carbonifère, nous trouvons que les combustibles des terrains secondaires présentent des compositions analogues à celles des terrains plus anciens, et que dans l'étage inférieur des terrains secondaires on peut distinguer toutes les variétés de houilles que nous avons remarquées dans le terrain houiller proprement dit.

Ainsi, les anthracites de la Mure et de Macot, qui se trouvent dans le lias, présentent la même composition que celles des terrains de transition.

La houille d'Obernkirchen, qui se trouve dans des grès rapportés aux parties supérieures du lias, présente la composition des houilles grasses et fortes, n° 2, de la formation houillère.

La houille de Céral, qui se trouve dans l'oolithe inférieure, vient se placer, par sa composition comme par ses qualités métallurgiques, dans la classe n° 4, des houilles grasses à longue flamme.

Les combustibles de l'étage supérieur des terrains secondaires, c'est-à-dire du grès vert et de la craie, se rapprochent au contraire par leur composition des combustibles des terrains tertiaires ou des lignites.

La composition des combustibles des terrains tertiaires diffère de celle des terrains plus anciens, en ce que le carbone diminue d'une manière très marquée et se trouve remplacé par de l'oxygène. La composition de ces combustibles se rapproche ainsi de plus en plus de celle du bois vivant, leur charbon devient en même temps de plus en plus sec. Le jayet de la craie donnait encore à la

carbonisation un coke fritté, tandis que les lignites des terrains tertiaires ne donnent plus qu'un charbon non métalloïde, dont les fragmens n'adhèrent nullement, et qui se rapproche plus ou moins du charbon de bois.

Ce qui vient d'être dit des combustibles des terrains tertiaires ne s'applique néanmoins pas aux lignites passant au bitume, et aux bitumes proprement dits. Ceux-ci donnent, au contraire, un coke éminemment boursofflé, généralement très peu abondant; mais ils se distinguent par leur très grande fusibilité qui a lieu quelquefois au dessous de 100°. Ce genre de combustibles diffère de tous les précédens dans sa composition par la grande quantité d'hydrogène qu'il renferme.

IV. *Combustibles de formation contemporaine.*

Tourbe de Vulcaire, près d'Abbeville.— Cette tourbe est dans un état d'altération très avancée, elle présente cependant encore çà et là quelques fragmens de végétaux ayant conservé leur forme; sa couleur est d'un brun très foncé.

Tourbe de Long, près d'Abbeville. — En tout semblable à la précédente. Les cendres de ces deux tourbes renferment une quantité notable de carbonate de chaux.

Tourbe du Champ-du-Feu, près de Framont (Vosges). — Cette tourbe est dans un état d'altération un peu moins avancée que les précédentes; elle ne renferme cependant que peu de plantes intactes.

Le petit tableau suivant renferme réunies ces trois va-

riétés de tourbe, j'y ai joint la composition moyenne des diverses essences de bois, telle qu'elle résulte des analyses de MM. Schœdler et Petersen, et la composition du charbon roux du Bouchet, employé à la fabrication de la poudre.

| DÉSIGNATION des combustibles. | COMPOSITION. | | | | DÉDUCTION faite des cendres. | | |
|---|--------------|------------|----------------------|----------|---------------------------------|------------|----------------------|
| | Carbone. | Hydrogène. | Oxigène et azote. | Cendres. | Carbone. | Hydrogène. | Oxigène et azote. |
| Tourbe de Vulcaire | 57,03 | 5,65 | 51,76 | 5,53 | 60,40 | 5,96 | 53,64 |
| — de Long | 58,09 | 5,95 | 51,37 | 4,61 | 60,89 | 6,21 | 52,90 |
| — du Champ-du-Feu | 57,79 | 6,11 | 50,77 | 5,35 | 61,05 | 6,45 | 52,50 |
| Charbon roux de Bourdaine du Bouchet | 71,42 | 4,85 | 22,91 | 0,82 | 72,01 | 4,89 | 23,10 |
| Bois (composition moyenne). | » | » | » | » | 49,07 | 6,51 | 44,62 |

Les trois tourbes analysées présentent sensiblement la même composition. Le rapport entre les nombres d'atomes d'hydrogène et d'oxigène est presque exactement celui de 3 : 1 ; tandis que dans le ligneux intact ce rapport est de 2 à 1.

Le charbon roux du Bouchet renferme encore une quantité considérable d'oxigène et d'hydrogène, et par sa composition ce charbon imparfait se rapproche beaucoup de certains lignites.

Détermination de l'azote dans quelques combustibles minéraux.

J'ai déterminé la quantité d'azote contenue dans quelques unes des espèces de combustibles dont les analyses

précédent, en suivant le procédé que j'ai décrit au commencement de ce Mémoire. J'ai trouvé, azote contenu pour 100 :

| | |
|--|------|
| Anthracite de la Mure | 0,36 |
| Houille maréchale de la Grand' Croix.. | 1,70 |
| Houille d'Obernkirchen | 1,66 |
| Lignite d'Ellebogen | 1,77 |
| Tourbe de Vulcaire | 2,09 |

Ces résultats suffisent pour montrer entre quelles limites l'azote varie dans la composition des combustibles minéraux. La proportion en est très faible dans les anthracites ; mais dans les autres combustibles elle varie entre 1,5 et 2 pour 100.

Dans les tableaux que nous avons formés des combustibles minéraux, nous avons compté comme oxygène seul la somme de l'oxygène et de l'azote, dans les colonnes où se trouvent indiqués les rapports atomiques entre le carbone, l'oxygène et l'hydrogène. Ces rapports ne sont par conséquent pas tout-à-fait exacts, mais la différence est de très peu d'importance.

*De l'Action de l'Hydrogène phosphoré sur les
Dissolutions mercurielles ;*

PAR HENRI ROSE.

(Traduit de l'allemand par PHILIPPE WALTER.)

Les combinaisons gazeuses du phosphore et du soufre avec l'hydrogène ont peu d'analogie entre elles, tant dans leur composition que dans leurs propriétés et leur manière de se comporter envers les autres substances. La plus grande ressemblance de ces deux gaz existe dans l'action qu'ils exercent sur quelques dissolutions métalliques ; l'un y produit des sulfures, l'autre des phosphures métalliques. Cependant, ce n'est guère que dans les dissolutions d'oxide de cuivre, que l'hydrogène phosphoré produit du phosphure de cuivre (1). D'autres dissolutions métalliques, comme celles de l'or et de l'argent, traitées par l'hydrogène phosphoré, ne précipitent que de l'or et de l'argent métalliques (2) ; et les dissolutions de la plupart des autres métaux, exposés à un courant de ce gaz, ne subissent aucun changement. Cependant une ressemblance remarquable et toute particulière entre l'hydrogène sulfuré et l'hydrogène phosphoré existe dans leur manière de se comporter envers les dissolutions mercurielles ; ressemblance sur laquelle j'ai

(1) *Annales de Poggendorff*, t. xxiv, p. 320.

(2) *Ibidem*, t. xiv, p. 183.

tâché de fixer depuis long-temps l'attention des chimistes.

Les sels de deutocide de mercure , aussi bien que les combinaisons correspondantes de mercure avec le chlore, le brôme , l'iode et le fluor , se distinguent des autres sels métalliques , particulièrement par leur manière de se comporter envers l'hydrogène sulfuré , en ce que le sulfure de mercure produit par un courant d'hydrogène sulfuré a la propriété de s'unir au sel mercuriel , si ce dernier est en excès , et de former des combinaisons insolubles remarquables, d'une composition définie et dans lesquelles le sel mercuriel acquiert des propriétés qu'il ne présente pas dans l'état isolé ; ainsi , l'azotate de deutocide de mercure combiné avec le sulfure de mercure ne peut être décomposé, même à chaud , par l'acide sulfurique concentré.

Les sels d'aucun autre métal ne montrent , au moins au même degré , la propriété de s'unir aux combinaisons de soufre de leur propre métal. On remarque quelque chose d'analogue , mais à un degré très faible , dans les sels de plomb , d'antimoine et d'autres. Mais si ces sels forment en effet des combinaisons avec leurs sulfures métalliques , ces combinaisons ont si peu de stabilité que l'eau même les décompose avec la plus grande facilité.

L'hydrogène phosphoré montre une analogie avec l'hydrogène sulfuré dans sa manière d'agir sur les dissolutions mercurielles , en ce que les précipités produits par ce gaz dans ces dissolutions sont formés de combinaisons composées de phosphure de mercure et du sel

(1) Annales de Poggendorff , t. XIV, p. 189, et t. XXIV, p. 320.

(2) Ibidem , t. XIII, p. 64.

mercuriel employé ; mais il se distingue de l'hydrogène sulfuré, en ce qu'un excès d'hydrogène phosphoré ne saurait changer la combinaison formée en phosphure de mercure pur ; tandis que comme on le sait, généralement un excès d'hydrogène sulfuré change toutes les combinaisons du sulfure de mercure avec un sel de mercure en sulfure de mercure pur. J'ai fait la plus grande partie de mes expériences sur le précipité produit par l'hydrogène phosphoré dans les dissolutions du chlorure de mercure ; mais j'ai aussi examiné les précipités produits dans les dissolutions acides du sulfate et de l'azotate de deutroxyde de mercure et dans les dissolutions des sels de protoxyde de ce métal. En général, ces précipités, excepté celui produit dans la dissolution du chlorure de mercure, ont, au premier aspect, quelque ressemblance avec ceux produits par l'ammoniaque dans les dissolutions mercurielles. Mais cette ressemblance, qui a été cause que j'ai soumis ces précipités à un examen plus attentif, n'est cependant qu'apparente. Elle existe principalement dans la couleur des précipités. Les précipités produits par l'hydrogène phosphoré dans les dissolutions de deutroxyde de mercure possèdent à l'état humide une couleur blanche ; ceux produits dans les dissolutions de protoxyde de mercure, une couleur noire, de même que les précipités produits par l'ammoniaque dans ces deux mêmes cas. Cependant, il existe encore une autre analogie frappante entre les précipités produits par l'hydrogène phosphoré et l'ammoniaque, sur laquelle je reviendrai plus bas d'une manière plus particulière.

Par des expériences antérieures, j'ai essayé de démontrer qu'il n'existe qu'une espèce d'hydrogène phosphoré

et que ce gaz, quoique préparé par des procédés différens, possède toujours la même composition. Le gaz qui s'enflamme spontanément est mêlé d'hydrogène libre, par la raison que dans sa préparation, la potasse caustique libre agit sur une solution d'hypophosphite de potasse, et produit du phosphate de potasse et de l'hydrogène qui se dégage. Les diverses modifications de l'hydrogène phosphoré agissent de la même manière sur les dissolutions mercurielles que sur la plupart des autres substances. J'ai fait souvent usage du gaz obtenu en chauffant l'acide phosphoreux aqueux, mais plus souvent de celui obtenu par l'ébullition d'une dissolution de potasse caustique et de phosphore (1). Le gaz fut dans toutes les expériences conduit d'abord dans un récipient, de là il traversait un tube rempli de chlorure de calcium long au moins de quatre pieds, avant de se rendre dans les dissolutions mercurielles. J'ai déjà décrit antérieurement les précautions à prendre pour exécuter ces expériences sans aucun danger. (*Annales de Poggendorff*, t. xxxii, p. 470.)

Hydrogène phosphoré et dissolution de chlorure de mercure:

Si on fait passer n'importe quelle modification de l'hydrogène phosphoré dans une dissolution de chlorure de mercure, on obtient un précipité d'une couleur

(1) M. Le Verrier (*Annales de Chimie et de Physique*, t. lx, p. 174) a émis l'opinion que la différence qui existe entre l'hydrogène

jaune, si le gaz est pur et privé d'hydrogène. Si la dissolution mercurielle est en excès, le gaz est absorbé complètement. Les premières bulles de gaz produisent souvent dans la dissolution du chlorure de mercure, surtout si celle-ci est étendue, un précipité noir, mais il disparaît complètement et dans peu de temps. La couleur jaune du précipité a beaucoup de ressemblance avec celle de l'oxyde de mercure hydraté produit par un excès de potasse caustique pure dans une dissolution de chlorure de mercure. Si on évite autant que possible l'accès de l'air, et si on ne précipite pas de la dissolution toute la quantité de mercure, le liquide filtré, séparé du précipité jaune, ne contient alors que des traces d'acide phosphorique et d'acide phosphoreux, qui, au contraire, s'y trouvent en quantité sensible, si on fait passer le gaz dans une dissolution de chlorure de mercure contenue dans un vase découvert. J'ai toujours eu la précaution de faire passer le gaz très lentement dans le liquide qui se trouvait dans un flacon à ouverture étroite et rempli complètement. J'ai surtout tâché d'éviter qu'aucune bulle de gaz non absorbé ne s'enflammât au contact de l'air. J'ai interrompu toujours l'opération avant la dé-

phosphoré obtenu en chauffant l'acide phosphoreux aqueux et celui préparé en faisant bouillir ensemble une dissolution de potasse caustique et du phosphore, dépend de ce que l'hydrogène phosphoré préparé par ce dernier procédé possède une petite quantité d'un gaz $P + 2H$ qui se décompose à la lumière en hydrogène et en hydrogène phosphoré solide ($P + H$); ce dernier détermine l'inflammation spontanée du gaz. Je ne peux pas admettre cette hypothèse; plusieurs expériences que j'ai entreprises à ce sujet, et que je publierai dans un prochain mémoire, leur sont tout-à-fait contraires.

composition complète de la dissolution du chlorure de mercure.

Le liquide séparé du précipité contient de l'acide chlorhydrique libre. Cet acide ne dissout pas le corps jaune, car on peut complètement précipiter le mercure de la dissolution de chlorure de mercure ; le corps est toujours le même, qu'il se soit formé au commencement de l'opération ou plus tard ; on peut même faire passer l'hydrogène phosphoré dans le liquide après la précipitation complète du mercure sans que sa nature se modifie.

Le précipité doit être filtré promptement et lavé continuellement avec de l'eau froide, jusqu'à ce que la liqueur qui passe n'accuse plus la présence du chlore, au moyen d'une dissolution d'oxide d'argent. Le précipité est ensuite pressé entre un double de papier-joseph et desséché complètement dans le vide au dessus de l'acide sulfurique. Sans ces précautions, il se décompose avec une facilité extraordinaire. Si on le lave avec de l'eau bouillante, ou avec de l'eau d'une température de 60 à 70° centi., il devient gris à cause du mercure réduit, et subit alors le même changement que celui qui a lieu quand on l'expose à une température élevée. Si on fait passer dans une dissolution de chlorure de mercure un courant d'hydrogène phosphoré, qui n'est ni refroidi, ni desséché au moyen du chlorure de calcium, et qui surtout est chargé de vapeurs aqueuses chaudes, on n'obtient pas alors un précipité jaune pur, mais un précipité gris-sale et qui contient beaucoup de mercure réduit. Le précipité jaune se décompose même au contact de l'air humide ou de l'eau ; pour le conserver, il faut donc le dessécher avec soin et le garder à l'abri de l'air. Ce corps

est d'autant plus pur que sa couleur est plus jaune ; une couleur pâle indique déjà une décomposition partielle.

On obtient ce même corps en dissolvant le chlorure de mercure dans de l'alcool concentré et y faisant passer un courant d'hydrogène phosphoré. Cette combinaison, chauffée subitement devant le chalumeau, présente, au premier instant, une flamme verte comme la plupart des corps qui contiennent du phosphore.

Si on traite ce corps jaune par l'acide azotique étendu et qu'on chauffe doucement, on voit se dégager des vapeurs jaunes, et la combinaison se change en même temps en chlorure de mercure. La liqueur séparée contient de l'acide phosphorique et de petites quantités de chlore et de mercure qui ne sont pas plus considérables que les quantités ordinaires que contient l'acide azotique étendu mis en contact avec le chlorure de mercure.

J'ai déjà dit plus haut que cette combinaison traitée par l'eau se décompose ; elle devient grise à cause du mercure réduit. On peut observer cette décomposition d'une manière très nette en versant de l'eau bouillante par dessus ce corps placé dans un flacon ; fermant ce dernier hermétiquement et l'abandonnant pendant quelque temps dans un endroit chaud, au bout de quelques heures le corps se change en mercure métallique pur, l'eau contient de l'acide chlorhydrique et de l'acide phosphoreux, mais pas de traces de mercure dissous.

Cette combinaison, si on la traite par une dissolution de potasse caustique pure, noircit à l'instant ; et si on chauffe, tout le précipité n'est autre chose alors que du mercure métallique réduit. La dissolution contient du chlorure de potassium et du phosphite de potasse.

Si on chauffe la combinaison dans une petite cornue, elle se décompose complètement, des quantités considérables de gaz chlorhydrique se dégagent, on voit paraître du mercure métallique pur, et dans la cornue reste, après la calcination, une petite quantité d'acide phosphorique non fondu.

Le gaz chlorhydrique qui se dégage n'est pas tout-à-fait pur; il contient souvent de petites quantités d'hydrogène et d'hydrogène phosphoré; et selon que l'on chauffe d'une manière subite ou lente, il se sublime des traces plus ou moins appréciables de phosphore, mais qui quelquefois ne le sont pas du tout. Quelquefois on observe aussi des traces d'eau, mais alors le corps n'a pas été desséché comme il faut.

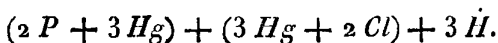
Ces expériences indiquent la composition de cette combinaison. Le traitement par l'acide azotique nous apprend que le chlore et le mercure se trouvent dans cette combinaison dans la même proportion que dans le chlorure de mercure. Les autres expériences nous démontrent que le chlore, le phosphore, l'hydrogène et l'oxygène sont combinés dans ce corps de la même manière que dans le chlorure de phosphore liquide ($\underline{P} \underline{Cl^5}$) et dans l'eau, et que la quantité de cette dernière est celle nécessaire pour changer le premier en gaz chlorhydrique et en acide phosphoreux. (On sait que 1 atome ($\underline{P} \underline{Cl^5}$) exige 3 atomes d'eau.) En chauffant, l'acide phosphoreux formé, à défaut d'eau, se change en acide phosphorique non fondu, et en même temps on voit se dégager de petites quantités de phosphore, d'hydrogène phosphoré et d'hydrogène.

D'après ces expériences, le corps jaune est composé :

1^o de phosphure de mercure, qui a une composition analogue à l'hydrogène phosphoré, c'est-à-dire il contient pour 2 atomes de phosphore 3 atomes de mercure ;

2^o de chlorure de mercure en quantité telle, que le mercure qu'il contient est égal à celui qui se trouve dans le phosphure de mercure ;

3^o d'eau, dans le rapport de 3 atomes pour 1 atome de phosphure de mercure. La composition peut donc être exprimée par la formule suivante :



Je ne me suis pas contenté de déduire la composition du corps jaune des expériences citées ; mais j'ai entrepris une série de recherches analytiques pour la confirmer.

J'ai traité 5^{sr},208 de ce corps par l'acide azotique étendu en chauffant doucement le tout ; le chlorure de mercure obtenu, séparé par un filtre, pesé d'avance et desséché, pesait 4^{sr},519. Ce chlorure de mercure, traité par une dissolution de chlorure d'étain par le procédé ordinaire, a donné une quantité de mercure métallique égale à celle qui devait s'y trouver d'après le calcul. La liqueur, séparée du chlorure de mercure, a été traitée par une dissolution d'azotate d'argent ; le précipité obtenu en chlorure d'argent pesait 0^{sr},171. Cette petite quantité de chlore vient d'un peu de chlorure de mercure dissous dans la liqueur et dont la présence s'explique par l'action très faible du reste de l'acide azotique sur le chlorure de mercure. Cependant, 0^{sr},171 de chlorure d'argent correspondent à 0^{sr},282 de chlorure de

mercure ; de sorte que la quantité totale de ce dernier, donnée par 5^{sr},208 de la combinaison , est de 4^{sr},801. Après avoir éliminé le chlorure d'argent de la liqueur, on y fait passer un courant d'hydrogène sulfuré ; l'oxide de mercure et l'oxide d'argent, précipités à l'état de sulfures , ont été mis de côté, et la liqueur claire, après y avoir ajouté 2^{sr},330 d'oxide de plomb , a été évaporée jusqu'à siccité ; la masse sèche, calcinée fortement, pesait 2^{sr},809 ; la quantité d'acide phosphorique trouvée est donc de 0^{sr},479. Cette expérience donne en centièmes 92,19 de chlorure de mercure, ou 78,47 de mercure, 13,72 de chlore et 4,04 de phosphore. •

Une autre analyse, exécutée de la même manière, en opérant sur 2^{sr},502 de la combinaison, m'a donné 2^{sr},274 de chlorure de mercure, 0^{sr},021 de chlorure d'argent, qui correspondent à 0^{sr},035 de chlorure de mercure ; de sorte que la quantité totale de ce dernier fut trouvée égale à 2^{sr},309. Cette quantité nous représente en centièmes 92,29 de chlorure de mercure, ou 78,56 de mercure et 13,73 de chlore.

2^{sr},914 de ce corps furent soumis dans une petite cornue à la distillation ; les gaz qui se dégagèrent furent conduits dans de l'ammoniaque qui absorba le gaz chlorhydrique et laissa intact le mercure qui fut recueilli avec beaucoup de soin. La liqueur ammoniacale, sursaturée par l'acide azotique et traitée par l'azotate d'argent, a donné 1^{sr},625 de chlorure d'argent. Le mercure obtenu pesait 2^{sr},261. Ces quantités nous représentent en centièmes 77,59 de mercure, et 13,76 de chlore.

Une autre expérience, faite de la même manière en prenant 2^{sr}1865 de la combinaison, m'a donné

1^{er},670 de mercure et 1^{er},188 de chlorure d'argent, ou en centièmes 76,38 de mercure et 13,40 de chlore.

Il n'est pas étonnant que dans les deux dernières expériences la quantité de mercure ait été trouvée un peu plus petite que dans les premières, si on réfléchit que la détermination du mercure à l'état métallique est toujours accompagnée d'une petite perte (1). Les quantités de chlore, au contraire, s'accordent entre elles dans les quatre analyses.

Ces quantités de chlore en centièmes de quatre expériences sont les suivantes : 13,72 ; 13,73 ; 13,76, et 13,40. La moyenne est donc de 13,65. Il n'est pas rationnel de prendre la quantité moyenne de mercure des quatre expériences, parce que les quantités obtenues dans les deux dernières expériences, par la marche de l'analyse elle-même, ne peuvent pas être aussi exactes que celles obtenues par les deux premières expériences, dans lesquelles on a dosé le mercure à l'état de chlorure de mercure. D'après ces expériences, cette quantité est de 78,47 et 78,56.

(1) J'en ai été d'autant plus étonné, qu'en déterminant la quantité de mercure par un autre procédé, c'est-à-dire en mêlant la combinaison pure avec du carbonate de soude ou du carbonate de chaux, et distillant, j'ai obtenu une quantité de mercure plus forte. En mettant 1^{er},510 de la combinaison avec du carbonate de soude desséché, l'humectant et le distillant, j'ai obtenu 1^{er},211 de mercure métallique, ou en centièmes 80,20. Dans une seconde expérience semblable, en chauffant 3,472 de la combinaison avec un mélange de carbonate de chaux et de chaux vive, j'ai obtenu 2,776 de mercure, ou en centièmes 79 95. Je n'ai pas fait d'expériences pour découvrir la cause de cet excès de poids.

La quantité de phosphore d'après une expérience est de 4,04. En calculant la composition de cette combinaison d'après la formule $\underline{P} Hg^3 + 3Hg \underline{Cl}^5 + 3\dot{H}$, on a

| |
|--------------------|
| 4,06 de phosphore, |
| 13,76 de chlore, |
| 78,68 de mercure, |
| 3,50 d'eau. |
| 100,00 |

Ou :

| |
|--------------------------------|
| 43,40 de phosphure de mercure, |
| 53,10 de chlorure de mercure, |
| 3,50 d'eau. |

Résultat qui s'accorde parfaitement avec celui obtenu par l'expérience. Il est clair qu'on peut se représenter cette combinaison comme composée de mercure métallique, de chlorure de phosphore liquide ($\underline{P} Cl^5$) et d'eau par la formule suivante ($6Hg + \underline{P} Cl^5 + 3\dot{H}$).

En mêlant le corps jaune avec de l'eau, et en faisant passer un courant d'hydrogène sulfuré dans ce mélange, on obtient un précipité noir qui constitue un mélange de sulfure de mercure, de mercure métallique et d'un peu de phosphure métallique non décomposé. La liqueur, séparée du précipité et évaporée avec précaution, donne de l'acide phosphoreux. Le précipité noir, chauffé subitement à la flamme du chalumeau, donne au premier moment de l'action une flamme verte de phosphore. Chauffé dans un petit ballon, il donne un sublimé composé de sulfure de mercure, de mercure métallique et d'une trace de phosphore. L'acide phosphoreux dans la

liqueur s'est formé aux dépens de l'eau ; si le précipité qui se forme contient du phosphore de mercure , c'est que le corps n'a pas été complètement décomposé par l'eau froide avant qu'on y ait fait passer un courant d'hydrogène sulfuré. Quand j'ai obtenu pour la première fois ce précipité , je l'ai soumis à une analyse ; j'ai pensé qu'il présenterait peut-être une combinaison de sulfure et de phosphore de mercure en proportions définies ; mais j'ai trouvé que la quantité du soufre est à celle du mercure dans le même rapport que dans le sulfure de mercure (rapport qui s'accorde avec la composition de la combinaison). Mais la petite quantité de phosphore n'est dans aucun rapport avec la quantité qui se trouve dans la combinaison jaune avant sa décomposition. (J'ai obtenu 1,79 pour cent de phosphore.) Du reste , on peut déjà , à l'aide d'une loupe , distinguer avec facilité dans ce précipité noir des globules de mercure métallique.

On ne peut pas nier l'existence d'une certaine analogie entre la manière de se comporter de l'hydrogène sulfuré et de l'hydrogène phosphoré , et celle de l'ammoniaque envers une dissolution de chlorure de mercure. D'après les nouvelles recherches de Robert Kane (1), le précipité produit par l'ammoniaque dans une dissolution de chlorure de mercure est composé de chlorure de mercure non décomposé et d'un amide de mercure , qui doit son origine à la formation de l'acide chlorhydrique aux dépens du chlore, du chlorure de mercure et du tiers de l'hydrogène de l'ammoniaque. Les sulfures et les phosphures métalliques produits par l'hydrogène sulfuré ou l'hydro-

(1) *Annalen der Pharmacie* , t. XVIII , p. 150.

gène phosphoré, dans les dissolutions des oxides ou des chlorides de métaux, ont dans leur formation cette analogie avec les amides, que la formation de ces derniers est toujours accompagnée d'une production d'eau ou d'acide chlorhydrique. Ils diffèrent entre eux par cela seulement que, dans la formation des sulfures et des phosphures métalliques, tout l'hydrogène est séparé de l'hydrogène sulfuré ou de l'hydrogène phosphoré; au lieu que dans la formation de l'amide, un tiers seulement de l'hydrogène de l'ammoniaque est employé à cet effet.

Dans l'action d'un atome double d'hydrogène phosphoré, $\underline{P} + 3\underline{H}$, sur 6 atomes de chlorure de mercure il se forme la combinaison $3\underline{Hg} \underline{Cl} + \underline{P} \underline{Hg}^3 + 3\underline{H}$, et 3 atomes d'acide chlorhydrique $3\underline{Cl} \underline{H}$.

En faisant agir 2 atomes d'hydrogène sulfuré sur 3 atomes de chlorure de mercure, on obtient la combinaison $\underline{Hg} \underline{Cl} + 2\underline{Hg} \underline{S}$ et 2 atomes d'acide chlorhydrique.

En décomposant 1 atome double d'ammoniaque $\underline{N} \underline{H}^3$, et 2 atomes de chlorure de mercure, on produit la combinaison $\underline{Hg} \underline{Cl} + \underline{Hg} \underline{N} \underline{H}^2$, et 1 atome d'acide chlorhydrique $\underline{Cl} \underline{H}$.

Cette analogie s'étend probablement aussi aux précipités obtenus dans des dissolutions d'oxide de mercure par l'hydrogène sulfuré, l'hydrogène phosphoré et l'ammoniaque. Mais on n'a pas encore prouvé par l'expérience si, par l'ammoniaque, il y a en effet formation d'un amide de mercure dans une dissolution d'oxide de ce métal.

Si on fait passer un courant d'hydrogène phosphoré

dans une dissolution de brômide de mercure , on obtient un précipité jaune , mais qui est plus brun que celui produit dans une dissolution de chloride de mercure . Par un contact long-temps prolongé avec de l'eau , il se noircit et se change en mercure métallique . Il n'est pas douteux que sa composition ne soit identique avec celle du précipité obtenu dans une dissolution de chloride de mercure .

Hydrogène phosphoré et dissolution de sulfate de deutoxide de mercure .

La dissolution d'oxide de mercure fut employée étendue . A cet effet , on y a ajouté assez d'acide sulfurique étendu , pour qu'une addition d'eau ne précipitât plus de la dissolution de sel basique jaune . Les premières bulles du gaz ont produit d'abord un précipité d'une couleur jaune , mais qui , dans très peu de temps , s'est changé en un précipité blanc , pesant , qui continuait de se former jusqu'à la fin de l'opération . Le précipité fut lavé le plus vite possible avec de l'eau froide , pressé entre deux feuilles de papier-joseph et desséché dans le vide au dessus de l'acide sulfurique . Par la dessiccation , il est devenu jaune ; mais , quoiqu'on l'ait laissé très long-temps dans le vide , sa couleur est restée toujours plus claire que celle du précipité obtenu dans une dissolution de chloride de mercure . Ce précipité , desséché dans le vide et exposé ensuite à l'air , redevenait blanc et augmentait de poids en attirant de l'eau , d'autant plus qu'il devenait plus blanc .

Si on chauffe cette combinaison dans une petite cornue , on remarque au commencement de l'action de la

chaleur un léger décrépitement ; ensuite on voit se dégager beaucoup d'acide sulfureux ; en même temps du mercure se sublime, et il reste dans la cornue, si on la chauffe jusqu'au rouge, de l'acide phosphorique fondu (de la modification qui produit un précipité blanc dans une dissolution d'oxide d'argent), mêlé d'acide sulfurique, si ce dernier n'a pas été chassé complètement. Cette combinaison s'est dissoute dans l'eau régale à l'aide de la chaleur. La dissolution obtenue contient beaucoup d'acide sulfurique.

0^{sr},873 de la combinaison dissous dans l'eau régale et traités par une dissolution de chlorure de baryum, ont donné 0^{sr},335 de sulfate de baryte, qui correspondent en centièmes à 13,19 d'acide sulfurique.

1^{sr},079 furent mêlés avec 4^{sr},536 d'oxide de plomb, et le mélange, traité par l'acide azotique, fut évaporé avec précaution jusqu'à siccité, et ensuite calciné. La masse calcinée pesait 4^{sr},735. La quantité d'acide phosphorique et d'acide sulfurique dans la combinaison est donc de 0^{sr},199, ou en centièmes de 18,44. Retranchant de ce nombre la quantité d'acide sulfurique 13,19 trouvée plus haut, il reste 5^{sr},25 d'acide phosphorique, ou 2,308 de phosphore.

1^{sr},018 de la combinaison furent mélangés avec de l'eau, ensuite on a fait passer avec précaution dans ce mélange un courant de chlore jusqu'à ce que tout fût dissous. Cette dissolution fut placée dans un endroit d'une température modérée, jusqu'à ce que toute l'odeur de chlore eût disparu ; on y a ajouté après de la potasse caustique en quantité presque suffisante pour la saturer, sans cependant dépasser le point de saturation ; ensuite

on y a versé une dissolution de formiate de soude. Le mélange a été exposé plusieurs jours à une température de 60 à 70° cent. Le chlorure de mercure qui s'est déposé fut mis sur un filtre pesé d'avance. Il pesait 0^{gr},912, ce qui correspond en centièmes à 76,25 de mercure dans la combinaison. Si on admet que la quantité obtenue de phosphore se trouve dans la combinaison à l'état de phosphure de mercure ($2P + 3Hg$), la quantité de mercure unie au phosphore est à la quantité de mercure qui reste encore dans la combinaison, dans le rapport de 1 : 2. Deux tiers de mercure sont donc combinés à l'acide sulfurique à l'état d'oxide, et constituent, non pas un sel neutre, mais un sel basique dans lequel l'oxigène de l'acide est à l'oxigène de l'oxide de mercure, comme 2 : 1. On ne peut pas obtenir ce sulfate d'oxide de mercure basique à l'état isolé. Il est différent du sulfate jaune d'oxide de mercure basique (turbith minéral), dans lequel, comme on le sait, l'oxigène de l'oxide est à l'oxigène de l'acide, comme 1 : 1. La combinaison contient en outre de l'eau, parce qu'en la calcinant au rouge dans une cornue, l'acide phosphorique qui reste est fondu et aqueux, et il paraît que l'acide sulfurique s'y trouve à l'état hydraté ($\ddot{S} \underline{H}$).

On peut donc exprimer sa composition chimique par la formule suivante : $(2P + 3Hg) + (6Hg + 4\ddot{S}) + 4\underline{H}$. La composition calculée en centièmes d'après cette formule serait :

| | |
|-----------------------------------|--------|
| Phosphore..... | 2,64 |
| Mercure..... | 76,77 |
| Oxigène dans l'oxide de mercure.. | 4,04 |
| Acide sulfurique..... | 13,52 |
| Eau | 3,03 |
| | 100,00 |

Ou :

| | |
|--|--------|
| Phosphure de mercure..... | 31,56 |
| Sulfate de bioxide de mercure à $\frac{2}{3}$ d'acide. | 65,41 |
| Eau | 3,03 |
| | 100,00 |

Le résultat de l'analyse s'accorde très bien avec cette composition calculée.

Il me paraît utile de remarquer que cette combinaison basique a été précipitée d'une dissolution acide.

Hydrogène phosphoré et dissolution d'azotate d'oxide de mercure.

La dissolution fut employée bien étendue ; mais pour éviter la formation d'un sel basique en l'étendant, on y a ajouté d'abord un peu d'acide azotique. L'hydrogène phosphoré a produit aussi dans cette dissolution, d'abord un précipité jaune, mais en continuant de faire passer le gaz, il est devenu blanc, se séparait bien du liquide et ne présentait aucune difficulté pour être filtré. Lavé avec de l'eau froide et desséché dans le vide au dessus de l'acide sulfurique, il est devenu jaune. Mais exposé à l'air, il redevenait blanc en attirant de l'humidité.

Ce corps peut être rangé dans les combinaisons qui détonnent avec une grande violence. Si on en chauffe doucement un petite quantité, à peu près égale au volume d'un petit pois, dans un vase ouvert, elle fait explosion avec une détonnation semblable à celle d'un coup de pistolet; c'est pourquoi il est dangereux de faire des expériences avec ce corps. Ce corps, en faisant explosion, détruit, comme toutes les substances qui détonnent avec violence, seulement les objets placés le plus près.

Cette combinaison fait aussi explosion par le choc, mais la détonnation n'est pas si violente que celle qui a lieu quand on la chauffe. Quand j'ai voulu la décomposer à froid par un courant de chlore sec, elle a détonné fortement et l'appareil a été brisé. Je suis indécis s'il faut attribuer cette explosion à l'élévation de la température qui a lieu par la décomposition. Le courant de gaz fut conduit très lentement, et l'explosion n'a eu lieu que quand l'appareil était complètement monté. Cependant si on mêle la combinaison avec de l'eau, on peut faire passer dans ce mélange un courant de chlore sans aucun danger. La combinaison se décompose et se dissout complètement dans l'eau.

1^{er}, 113 furent de cette manière dissous dans l'eau à l'aide du chlore; la dissolution fut traitée par l'acide phosphoreux, et donna 0^{sr},878 de mercure, ou en centièmes 78,89. Mais comme il est difficile d'éviter une petite perte en précipitant le mercure à l'état métallique, j'ai traité 2^{er},588 de la combinaison par l'eau, et j'ai fait passer un courant de chlore dans ce mélange. La dissolution fut presque saturée de potasse caustique; ensuite on y ajouta du formiate de soude. Après plusieurs jours

de contact, on a séparé le chlorure de mercure obtenu par un filtre; il pesait 2^{sr},423, ce qui correspond à 79,69 de mercure.

1^{sr},896 de la combinaison mêlés avec 2^{sr},647 d'oxide de plomb furent traités par l'acide azotique étendu; le mélange fut ensuite évaporé jusqu'à siccité et calciné. La masse calcinée pesait 2^{sr},774; elle contenait donc 0^{sr},127 d'acide phosphorique, qui correspondait en centièmes à 2,95 de phosphore.

Si nous admettons dans cette combinaison que le phosphore combiné avec le mercure soit à l'état de phosphure de mercure ($2P + 3Hg$), la quantité de mercure dans cette combinaison est à la quantité de mercure qui se trouve combiné avec l'acide azotique à l'état d'oxide, de même que dans la combinaison sulfatique, comme 1 : 2. L'oxide de mercure ne forme pas avec l'acide azotique un sel neutre, mais bien un sel basique; il n'y a pas d'eau dans la combinaison.

Si on calcule la composition d'après la formule ($2P + 3Hg$) + ($6\overset{\cdot\cdot}{H}g + 3\overset{\cdot\cdot}{N}$), on trouve en centièmes :

| | |
|-----------------------------------|--------|
| Phosphore..... | 2,72 |
| Mercure..... | 79,03 |
| Oxigène dans l'oxide de mercure.. | 4,16 |
| Acide azotique..... | 14,09 |
| | <hr/> |
| | 100,00 |

Ou bien :

| | |
|--|-------|
| Phosphure de mercure..... | 29,06 |
| azotate de bioxide de mercure à $\frac{1}{2}$ d'acide. | 70,94 |

Ce résultat s'accorde avec le résultat trouvé par les

analyses, surtout si on prend la moyenne des quantités de mercure données par deux expériences. Ici aussi l'hydrogène phosphoré a précipité une combinaison basique d'une dissolution acide. Les parties constituantes de cette combinaison, de même que celles de toutes les combinaisons dont j'ai parlé dans ce Mémoire, ne sont unies entre elles que d'une manière très faible. C'est à cette propriété, à ce que cette combinaison est anhydre, qu'il faut attribuer la forte détonation qui se manifeste dès qu'on la chauffe : c'est comme si l'acide azotique sec agissait instantanément sur le phosphore ; en outre, l'oxygène de l'oxide de mercure contribue probablement à l'oxidation subite du phosphore. La propriété que possède cette combinaison, de faire explosion, était pour moi d'autant plus inattendue, que la combinaison analogue des sulfures de mercure et d'azotate d'oxide de mercure, qu'on obtient en faisant passer de l'hydrogène sulfuré dans un excès d'une dissolution d'azotate d'oxide de mercure, ne fait pas explosion lorsqu'on l'expose à la chaleur.

Hydrogène phosphoré et dissolution d'azotate de protoxide de mercure.

En faisant passer un courant d'hydrogène phosphoré dans une dissolution d'azotate de protoxide de mercure, on obtient à l'instant un précipité noir foncé. Je ne l'ai pas analysé, non parce que l'analyse présente des difficultés particulières, mais parce que ce précipité, comme tant d'autres qui contiennent du protoxide de mercure, se change avec une extrême facilité en oxide et en métal. Je l'ai lavé le plus vite possible avec de l'eau froide, je l'ai

desséché dans le vide au dessus de l'acide sulfurique ; mais pendant la dessiccation , j'ai vu se former des globules considérables de mercure qu'on ne remarquait pas dans la combinaison récemment préparée. Si on chauffe ce corps , il décrépite avec bruit , mais sans détonner d'une manière dangereuse ; après la calcination , il laisse pour résidu de l'acide phosphorique fondu. Chauffé subitement à la flamme du chalumeau , il montre une flamme verte de phosphore. Sans aucun doute , cette combinaison est composée de phosphure de mercure , d'azotate de protoxide de mercure et d'eau. Mais je n'ai pas examiné dans quel rapport l'acide azotique se trouve uni au protoxide de mercure .

Sur le Bichromate de Perchlorure de Chrome ;

PAR M. PHILIPPE WALTER.

Présenté à l'Académie des Sciences de Paris le 27 novembre 1837.

Ce composé remarquable découvert par M. Berzélius , et désigné par ce savant sous le nom de *perchlorure de chrome* , parce que , mis en contact avec de l'eau , il se change en acide chromique et en acide chlorhydrique , ne fut l'objet d'un examen plus approfondi que dans ces derniers temps. C'est à M. Henri Rose que nous devons la connaissance de sa composition véritable ; l'étude même de ce corps , servant de point de départ à ce chimiste distingué , lui a fait entreprendre tout récemment l'examen des corps analogues , et constater que le perchlorure de tungstène , aussi bien que le perchlorure de

molybdène, ne sont, l'un, que du tungstate de perchlorure de tungstène; l'autre, du molybdate de perchlorure de molybdène: ainsi des corps qui doivent être rangés dans une nouvelle série de composés, dont le bichromate de perchlorure de chrome peut servir pour ainsi dire de type. Ce corps qui a fixé l'attention de MM. Dumas, Rose, Berzelius, chimistes des plus distingués de notre époque, n'a pu me laisser que très peu de nouveau à constater; si j'ai osé même aborder ce sujet; si j'ai entrepris quelques recherches pour compléter l'histoire de ce corps, je le dois à l'encouragement même d'un de ces chimistes qui m'honore de sa bienveillance et de son amitié.

La préparation de ce composé m'a réussi constamment en employant les doses et le procédé suivant :

J'ai placé dans une cornue de verre tubulée un mélange intime et réduit en poudre très fine de 100 parties de sel marin fondu, et 168 parties de chromate de potasse neutre; j'ai adapté une alonge et un récipient à deux tubulures à la cornue, et j'ai versé peu à peu par un tube en S, placé dans la tubulure de la cornue, 300 parties d'acide sulfurique concentré. L'action est dès le commencement très vive; des vapeurs rouges intenses se dégagent accompagnées de beaucoup de chlore. J'ai eu le soin de refroidir le mieux possible le récipient pour condenser complètement ces vapeurs; et en effet, je n'ai vu se dégager, par le tube adapté à une des ouvertures du récipient, que des vapeurs de chlore. Il faut verser l'acide peu à peu, sans quoi on s'expose d'abord à une perte des vapeurs rouges, et en outre la masse monte aisément et passe par l'alonge dans le récipient. Dès que tout l'acide fut mis, je chauffai le tout très doucement,

et je continuai d'élever la température jusqu'au moment que des vapeurs jaunes commençaient à se montrer : l'opération est alors terminée. On trouve dans le récipient un liquide d'un rouge intense et un corps solide qui, d'après M. Dumas, est une combinaison de ce même corps avec le chlore. Par la décantation, on les sépare l'un de l'autre ; et si on soumet le liquide rouge à une distillation, qu'il ne faut pas pousser jusqu'au bout, on obtient un liquide dont le point d'ébullition devient constant.

La liqueur ainsi obtenue est d'un rouge de sang magnifique ; elle est volatile et répand des fumées abondantes ; mise en contact avec une masse d'eau, elle tombe au fond en gouttelettes d'un aspect huileux, et se change en acide chlorhydrique et en acide chromique ; son point d'ébullition est constant et a lieu à 118° cent. ; sous la pression de $0^{\text{m}},76$, son poids spécifique, à la température de 21° cent., est $1,71$; elle attaque vivement le mercure : c'est pourquoi il faut éviter tout contact avec ce métal en prenant la densité de sa vapeur, et ne pas ouvrir le ballon sous le mercure ; elle est décomposée par le soufre, détonne avec le phosphore, dissout le chlore et l'iode et se combine avec l'ammoniaque avec dégagement de lumière. Une petite quantité, mêlée avec de l'alcool concentré, se combine avec une explosion violente, et l'alcool enflammé est projeté avec force. C'est cette réaction inattendue qui a failli me priver de la vue et m'a horriblement brûlé.

Ce corps a été déjà analysé par M. Henri Rose, dont l'exactitude dans ces genres de recherches est justement appréciée ; je ne fais que constater les résultats obtenus par cet habile chimiste.

J'ai pris $2^{\text{sr}},078$ de ce composé, pesé dans un petit

flacon bouché, et j'ai débouché ce dernier sous une quantité assez forte d'eau avec laquelle j'ai rempli une capsule en porcelaine ; le goulot du flacon étant bien petit, ce n'est que peu à peu que le bichromate de perchlore de chrome fut mis en contact avec l'eau ; par ce moyen, en ralentissant la décomposition, que j'ai fait durer une demi-heure et plus, j'ai évité toute perte, au moins une perte sensible à l'odorat. La dissolution, colorée en jaune-paille, fut traitée par une dissolution d'azotate d'argent en excès et très acide ; le chlorure d'argent s'est précipité mêlé de chromate d'argent. Pour éloigner ce dernier, j'ai ajouté encore de l'acide azotique et j'ai fait bouillir le tout légèrement. Le chromate d'argent s'est alors dissous, et le précipité a pris une couleur blanche. Après avoir fait refroidir un peu, j'ai filtré à chaud, et j'ai lavé le précipité avec de l'eau chargée d'acide azotique. Le précipité, lavé, desséché et fondu, pesait $3^{\text{sr}},807$; ce qui correspond à $0^{\text{sr}},939$ de chlore, ou en centièmes 45,19.

Une autre analyse, exécutée de la même manière en opérant sur $2^{\text{sr}},934$ de la combinaison, m'a donné $5^{\text{sr}},36$ de chlorure d'argent ; ce qui correspond à $1^{\text{sr}},322$, ou en centièmes à 45,06 de chlore. $3^{\text{sr}},0485$ furent décomposés par l'eau ; la dissolution fut mêlée d'un peu d'alcool et évaporée jusqu'à ce que toute l'odeur éthérée fût partie ; j'ai ajouté ensuite de l'ammoniaque et j'ai évaporé jusqu'à siccité ; j'ai repris la masse sèche par l'eau et j'ai séparé le précipité par un filtre. L'oxide de chrome, lavé et calciné, pesait $1^{\text{sr}},507$; ce qui correspond à $1^{\text{sr}},056$, ou en centièmes à 34,68 de chrome.

Une autre analyse, en procédant de la même manière et opérant sur $2^{\text{sr}},685$, m'a donné $1^{\text{sr}},34$ d'oxide de

chrôme ; ce qui correspond à 0^{sr},9394, ou en centièmes à 34,98 de chrôme.

J'ai décomposé 2^{sr},231 du corps par l'eau en excès ; la dissolution, saturée par l'ammoniaque, fut traitée par une dissolution d'azotate de baryte. Le précipité jaune obtenu, le chromate de baryte fut filtré le plus promptement possible sur un filtre pesé d'avance et lavé continuellement. Desséché jusqu'à ce que le poids fût devenu constant, il pesait 3^{sr},784. Cette quantité de chromate de baryte contient 1^{sr},533 d'acide chromique, qui lui-même contient 0^{sr},827 de chrôme. La quantité de chrome trouvée dans cette analyse est donc en centièmes 37,08.

La quantité moyenne de chlore d'après les deux analyses est = 45,14.

La quantité moyenne de chrôme d'après les trois analyses est = 35,58.

Le bichromate de perchlorure de chrôme est composé d'après mes analyses,

| | |
|--------------|--------|
| Chlore..... | 45,14 |
| Chrôme..... | 35,58 |
| Oxigène..... | 19,28 |
| | 100,00 |

Ce résultat s'accorde avec celui obtenu par M. Rose et d'une combinaison calculée d'après la formule $2\text{Cr O}^5 + \text{Cr Ch}^6$. En effet :

| | | |
|-----------------------|----------|--------|
| Cr ⁵ | 1055,457 | 35,37 |
| Ch ⁶ | 1327,950 | 44,51 |
| O ⁶ | 600,000 | 20,12 |
| | 2983,407 | 100,00 |

Le bichromate de perchlorure de chrome étant volatil, et doué d'un point d'ébullition constant, il était curieux de vérifier son poids atomique en déterminant la densité de sa vapeur. Cette opération, simplifiée d'une manière si heureuse par M. Dumas, m'a cependant présenté beaucoup de difficultés dépendantes de la nature même du corps; j'échouais presque toujours à la fin de l'opération. En effet, les vapeurs rouges, en se condensant dans le col rétréci, attaquaient le verre et le rendaient infusible. J'ai essayé vainement, en donnant plus d'épaisseur au col effilé, de remédier à cet inconvénient. Je n'ai pas été plus heureux en allongeant le col plus qu'à l'ordinaire, ou en le raccourcissant, de sorte qu'il dépassât à peine la surface du bain d'huile. Les flacons ordinaires, munis des bouchons à l'émeri dont j'ai voulu faire usage, éclataient au fond à cause de l'épaisseur inégale du verre; les ballons ordinaires, au contraire, effilés de sorte que le col rétréci pût être usé à l'émeri et fermé par un bouchon, se brisaient au moment où j'essayais de les fermer à l'endroit où je plaçais le bouchon; ce qui provient probablement de ce que le ballon chauffé à l'endroit du col, les molécules du verre du col prenaient un autre arrangement que celles de la panse qui restait froide; et le changement de température le moins considérable faisait par cela même éclater le col. Cette prévision a été justifiée, parce qu'ayant demandé des ballons de la capacité ordinaire, dont le col fût rétréci au moment même de la fabrication du ballon, cet inconvénient a disparu complètement. Je me suis donc servi pour prendre la densité de la vapeur de ce corps, d'un ballon d'une capacité ordinaire, muni d'un col et d'un

bouchon usé à l'émeri et qui fermait hermétiquement, et je crois que ce moyen pourra servir à prendre la densité des vapeurs des corps analogues. Comme l'ouverture du col est beaucoup trop large, et par cela l'accès de l'air pendant l'opération beaucoup trop facile, j'eus le soin de placer un fil d'amianté entre le col et le bouchon; je retirai ensuite le fil à la fin de l'opération, en enfonçant le bouchon davantage. Il faut en outre que le col du ballon soit entouré autant que possible par le bain d'huile, sans quoi il se forme à l'entour de l'ouverture un dépôt de bichromate de perchlorure de chrome décomposé, qui rend la fermeture du ballon impossible et fait manquer complètement l'opération. Le ballon fut ouvert sous l'eau; mais comme la pression à cause du vide dans le ballon est considérable, j'ai été obligé d'arroser avec précaution la panse du ballon avec de l'eau chaude, et par ce moyen j'ai réussi à ouvrir le ballon sans inconvénient. Voici les données d'une de mes expériences :

| | |
|--------------------------------|----------------------|
| Pression..... | 0 ^m ,76 |
| Température de l'air..... | 25° C. |
| Température du bain d'huile .. | 143°,7 |
| Excès du poids du ballon | 1 ^{gr} ,017 |
| Air restant..... | 10 cent. cub. à 25° |
| Volume du ballon | 280 cent. cub. |

La densité de la vapeur, déduite de l'observation, donne $D = 5,9$; la valeur donnée par le calcul, au moyen de la formule $2Cr O^s + Cr Ch^6$, est égale à $D = 5,48$.

En effet :

| | | |
|-----------------------------|---------|--------|
| 3 vol. de chrome, | 11,6433 | |
| 6 vol. de chlore, | 14,6760 | |
| 6 vol. d'oxygène | 6,6155 | |
| | <hr/> | |
| | 32,9348 | |
| | <hr/> | |
| | 6 | = 5,48 |

Ainsi chaque atome de bichromate de perchlorure de chrome représente six volumes de vapeur, et si le résultat de l'expérience diffère d'un peu de celui du calcul, il faut attribuer cette différence à la difficulté que présente l'opération elle-même.

L'analyse et la densité de la vapeur du bichromate de perchlorure de chrome s'accordent donc à représenter ce corps comme une combinaison d'acide chromique et de perchlorure de chrome; on peut cependant envisager sa constitution d'une manière différente qui, sans être en contradiction ni avec la composition, ni avec la densité trouvées, explique en quelque sorte mieux ses caractères remarquables et son peu de stabilité. M. Thompson, ayant soumis ce corps dans le temps à l'analyse, avait déjà présenté une opinion toute particulière sur sa constitution; il le regardait comme formé d'acide chromique et de chlore, et l'appelait « chloro chromic acid »; mais cette opinion n'a pu soutenir l'objection de M. H. Rose, que, dans cette supposition, la combinaison devait contenir 10 pour 100 de chlore plus que ne donne l'analyse. Mais si, au lieu de représenter cette combinaison comme formée d'acide chromique et de chlore, on la regarde comme formée de Cr O^2 et de chlore, le radical hypothétique Cr O^2 de l'acide chromique exprimé lui-même par la formule $\text{Cr O}^2 + \text{O}$, jouant ici le rôle

d'un corps simple à la manière de l'oxide de carbone et du benzoïle, si on regarde cette combinaison composée d'une manière analogue à l'acide chloro-oxi-carbonique, le chlore remplaçant alors l'oxigène qui se trouve hors du radical de l'acide chromique, on peut se représenter alors ce corps par la formule $\text{Cr O}^2 + \text{Ch}^2$, qui s'accorde tant avec l'analyse qu'avec la densité trouvée. En effet, l'analyse, calculée d'après cette formule, donne le résultat suivant :

| | | |
|---------------------------|---------|--------|
| 1 at. de chrome | 351,819 | 35,37 |
| 2 at. de chlore | 442,650 | 44,51 |
| 2 at. d'oxigène | 200,000 | 20,12 |
| | <hr/> | |
| | 994,469 | 100,00 |

Et en ce qui concerne la densité de la vapeur², calculée d'après la même formule, on trouve :

| | |
|----------------------------|----------------------------|
| 1 vol. de chrome | 3,8811 |
| 2 vol. de chlore | 4,8920 |
| 2 vol. d'oxigène | 2,2078 |
| | <hr/> |
| | $\frac{10,9809}{2} = 5,49$ |

Mais ici chaque atome du composé représente seulement deux volumes de vapeur. Ce corps peut donc être regardé comme un acide particulier qu'on pourrait désigner sous le nom d'*acide chloro-oxi-chromique*. En remarquant que le perchlorure de chrome n'existe pas à l'état isolé, que des composés analogues ne sont produits que par les acides qui pour 1 atome de radical contiennent 3 atomes d'oxigène, qui sont isomorphes entre eux

et qui tous peuvent s'exprimer d'après l'hypothèse de M. Persoz, par la formule $RO^2 + O$; en prenant en considération la facilité avec laquelle ce corps se décompose mis en contact avec d'autres corps et son peu de stabilité, cette manière d'envisager la constitution de ce corps, qui explique du reste si bien ses diverses réactions, présente beaucoup de probabilité.



*Recherches physiques, chimiques et physiologiques
sur la Torpille;*

PAR M. CHARLES MATTEUCCI.

« Si l'on découvre un jour que le fluide électrique intervient dans les phénomènes de la vie, ce sera en étudiant la propriété singulière que possèdent certains poissons, de donner, quand on les touche avec la main, une commotion semblable à celle de la bouteille de Leyde. »

Ces mots très profonds, d'un des plus grands physiiciens de notre époque, n'ont pu que m'affermir dans une idée que j'avais déjà émise dans mon premier mémoire sur la torpille, lu à l'Institut le 11 juillet 1836. Du corps de la torpille, disais-je à la fin de ce mémoire, nous verrons très probablement apparaître cette grande inconnue, jusqu'ici indéterminée, de la vie organique.

Sans cesse tourmenté par ces pensées, et soutenu par l'espoir de parvenir au but de mes recherches, je n'ai rien épargné pour réussir. Deux mois passés sur les bords

de l'Adriatique, juin et juillet de l'année courante, m'ont fourni 116 torpilles plus ou moins grandes, toutes vivantes. Je suis monté moi-même dans de petits bateaux pour en pêcher, et pour pouvoir ainsi étudier ce poisson dans toute sa vitalité. J'ose me flatter que toutes ces peines n'auront pas été perdues, et que la physiologie générale et l'histoire de ces poissons devront à mes recherches quelques nouvelles lumières. J'ai tâché d'étudier ces animaux sous tous les points de vue; j'ai interrogé les pêcheurs pour en connaître les mouvemens; j'ai obtenu la décharge lorsqu'ils étaient encore à peine hors de l'eau; j'ai analysé l'air de l'eau où je les ai fait vivre en les obligeant à donner de fortes décharges; j'ai examiné l'action sur eux, de la chaleur, du courant électrique, des différentes substances gazeuses, des poisons, etc.; tout cela a été le sujet de longues recherches.

J'ai donc pensé qu'il était nécessaire de disposer dans un certain ordre les matières de ce travail. Mais, avant tout, je dois rappeler en peu de mots l'histoire des découvertes faites sur la torpille, afin de fixer précisément l'état actuel de nos connaissances. Je ne le ferai pas avec toute l'étendue qu'on pourrait attendre; je ne le puis pas, faute d'une collection complète de tous les journaux et des ouvrages d'histoire naturelle dont j'aurais besoin. On trouvera, d'ailleurs, un chapitre très étendu sur ce sujet dans le grand ouvrage de M. Becquerel.

CHAPITRE PREMIER.

C'est un fait connu depuis l'antiquité, que la torpille donne des commotions lorsqu'on la touche encore vivante

avec la main , sur le dos et sur le bas-ventre à la fois. Cette propriété lui a fait donner le nom vulgaire de *tremble* , *poisson magicien* , etc. Il est encore connu , parmi les pêcheurs , que la torpille donne la commotion volontairement , pour se défendre et pour tuer les poissons dont elle veut se nourrir. Ils indiquent même la grande force de cette commotion , en disant qu'elle est assez considérable pour tuer les meuniers , qui sont les poissons de mer les plus vivaces et les plus hardis dans nos contrées. C'est à MM. Humboldt et Gay-Lussac que nous devons les premières recherches sur la nature électrique de cette commotion , et sur les lois générales de cette décharge. Les Italiens Redi et Lorenzini ont étudié les premiers ce poisson , sous le rapport anatomique , et surtout dans la disposition de l'organe électrique. Ce travail a été poursuivi dans tous les poissons électriques par Hunter et Geoffroy-Saint-Hilaire. Galvani et Spallanzani découvrirent encore l'influence des nerfs du cerveau et de la circulation sanguine sur la décharge de la torpille. Le travail le plus important qu'on ait publié sur la torpille dans ces derniers temps , est dû à John Davy , frère du célèbre chimiste. C'est à lui que nous devons la découverte de l'action du courant de la torpille sur l'aiguille aimantée , de son pouvoir d'aimantation , de son action électro-chimique (1). MM. Becquerel et Breschet ont aussi , dans l'année 1835 , fait quelques recherches sur la torpille. C'est au premier de ces deux savans que sont dus des moyens très exacts pour étudier

(1) Ce travail , qui a paru en 1832 , est spécialement important par la partie anatomique et d'histoire naturelle.

ce courant ; c'est lui qui a fixé précisément la direction du courant extérieur. Quant au second de ces deux savans, nous attendons avec impatience la publication de ses travaux anatomiques. Enfin, l'année dernière, j'ai imaginé d'appliquer au courant de la torpille l'appareil de l'extra-courant de Faraday pour en tirer l'étincelle. J'ai fait connaître cet appareil, avec les modifications qu'il exige pour le but en question, à M. Linari de Sienne, et, tous les deux séparément, nous avons obtenu l'étincelle dans la décharge de la torpille (1). J'ai encore découvert et publié en même temps plusieurs faits physiologiques, tels que l'action de certains poisons, les décharges après la mort, l'action du dernier lobe, etc. M. Colladon a confirmé mes recherches dans un travail fait dans le même temps, et a ensuite exposé des idées ingénieuses sur la production de cette décharge électrique. Enfin, M. Linari, dans le mois d'août de la même année, a pu obtenir l'étincelle de la torpille sans recourir à l'appareil que j'avais imaginé.

CHAPITRE DEUXIÈME.

Je décrirai en deux mots les appareils principaux que j'ai employés dans mes dernières recherches sur la torpille. Ce sont d'abord des galvanomètres construits suivant le modèle imaginé par M. Colladon. J'en avais un

(1) La discussion de priorité sur la découverte de l'étincelle, qui s'est élevée entre M. Linari et moi, m'a obligé malgré moi à montrer aux Commissaires de l'Institut la correspondance qui a eu lieu à ce sujet entre le physicien de Sienne et moi.

surtout qui était assez sensible ; le fil de cuivre , de $1/4$ de millimètre d'épaisseur, avait une double enveloppe de soie , et était recouvert encore d'une couche de vernis de gomme laque. Le fil faisait 600 tours autour de l'aiguille astatique. Aux extrémités étaient soudées deux lames de platine. Quoique le fil fût bien isolé , je n'ai jamais obtenu que de faibles traces de courant par la décharge d'une petite bouteille de Leyde. Un galvanomètre fait comme celui que je viens de décrire , est tout ce qu'il y a de mieux pour étudier la décharge de la torpille. Plus sensible , c'est-à-dire , à un très grand nombre de tours, il commence à être sensible aux actions électro-chimiques des lames de platine , et aux polarités secondaires ; et si on oblige le courant à passer à travers une couche d'eau, c'est plutôt le courant de la torpille que le courant d'origine électro-chimique qu'on risque d'arrêter. L'autre électroscope que j'ai employé très souvent , c'est la grenouille préparée à la manière de Galvani. J'ai réussi même à m'en servir pour déterminer la direction du courant ; j'ai pour cela coupé la grenouille au point où les deux cuisses sont attachées , et j'ai fait circuler la décharge électrique d'une patte à l'autre. Si la grenouille est un peu affaiblie , c'est toujours la cuisse par laquelle le courant sort qui s'agite lorsque le courant passe. L'appareil à l'aide duquel j'obtiens maintenant l'étincelle , sera décrit lorsque je parlerai de ce phénomène.

CHAPITRE TROISIÈME.

Des phénomènes de la décharge électrique de la torpille.

Toutes les fois qu'on prend dans la main une torpille vivante , on ne tarde pas long-temps à en ressentir une forte commotion, qui ordinairement peut se comparer à celle d'une pile à colonne de 100 à 150 couples , chargée avec de l'eau salée. Cette force est grandement affaiblie après un certain temps, même en conservant l'animal dans des vases d'eau salée. Ces décharges se succèdent avec une très grande rapidité , lorsque l'animal est encore tout vivant , et il est alors impossible de les supporter. Il suffit , pour en donner une idée, de raconter l'observation suivante , qui est commune parmi les pêcheurs , et que j'ai vérifiée moi-même. Lorsqu'ils soulèvent les filets et renversent les poissons dans la barque , ils commencent par les laver, en jetant dessus de grandes masses d'eau salée. Eh bien , on s'aperçoit à l'instant qu'il y a une torpille , par la secousse qu'éprouve le bras qui verse l'eau. Si alors on la prend dans la main pour l'essuyer , les décharges qu'elle donne sont tellement fortes et si rapprochées les unes des autres , qu'il faut l'abandonner , et le bras se trouve pour un certain temps engourdi. Ensuite elle cesse d'en donner, mais on est sûr d'en avoir une à l'instant où on la remet dans l'eau. — Des mouvements à peine sensibles s'aperçoivent dans le corps de la torpille lorsqu'elle donne la décharge électrique. Je me suis assuré , par une expérience très simple, qu'en effet elle peut se décharger-

sans qu'il arrive dans son corps aucun changement de volume. J'ai introduit une torpille femelle de médiocre grandeur, large de 0^m,14, dans un bocal plein d'eau salée, et avec elle une grenouille préparée et posée sur son corps. Le bocal était fermé exactement, et portait un tube de verre d'un diamètre très petit. Après avoir bien luté le bouchon, j'ai fini de remplir d'eau le bocal, de manière que le liquide s'élevât dans le petit tube. La torpille donnait de temps en temps des décharges par un procédé particulier que je décrirai ensuite; la grenouille, en effet, se contractait; mais le niveau du liquide dans le petit tube était immobile.

Lorsque l'animal est doué d'une grande vitalité, on ressent la commotion dans quelque point de son corps qu'on le touche. Au fur et à mesure que la vitalité cesse, la région de son corps où la décharge est sensible, se réduit à celle qui correspond aux organes appelés communément électriques.

Je me suis assuré, par l'expérience, que la torpille n'a pas le pouvoir de diriger la décharge où elle veut et où elle est irritée. Elle se décharge *quand* elle veut, mais non *où* elle veut. On avait cru qu'elle pouvait diriger sa décharge où elle veut, parce qu'on avait senti la commotion dans la partie du corps qui touche la torpille, et parce que le point irrité du poisson est le point où il est touché; mais voici ce qui arrive. Si les décharges sont fortes, l'animal étant en pleine vie, elles se ressentent dans quelque point que la torpille soit touchée. Lorsqu'elle est affaiblie, et qu'on vient à l'irriter pour en avoir la décharge, ce n'est plus dans tous les points de son corps qu'on la ressent. En effet, j'ai couché plusieurs

grenouilles préparées sur plusieurs points du corps d'une torpille un peu affaiblie : je l'ai irritée avec un couteau à la queue, aux nageoires, aux branchies, etc. Les grenouilles qui sautaient étaient, dans tous les cas, celles que j'avais posées sur les organes électriques.

Au moyen de la grenouille seule, j'ai pu établir quelle était, dans la décharge, la distribution de l'électricité sur le corps de la torpille. Pour que la grenouille, ou un corps quelconque, soient traversés par le courant électrique de la torpille qui se décharge, il faut toujours qu'ils en soient touchés en deux points différens. Si, par exemple, on prend une grenouille à laquelle on a laissé un seul filet nerveux crural, et qu'ensuite on touche la torpille avec la seule extrémité de ce nerf, en tenant la grenouille *isolée*, on ne voit jamais celle-ci se contracter, tandis que d'autres grenouilles posées sur le poisson souffrent de très grandes contractions. Pour voir la grenouille *isolée* se contracter par la décharge de la torpille, il suffit qu'elle la touche par deux filets nerveux, ou par un nerf et un muscle, enfin que deux points de la grenouille touchent deux points de la torpille. Si la grenouille n'est pas soutenue par un corps isolant, mais qu'au contraire elle communique avec la terre, on la voit alors se contracter, quand même elle ne toucherait la torpille que par la seule extrémité d'un filet nerveux.

Avec le galvanomètre, la distribution de l'électricité est très aisément déterminée. Il suffit de promener les lames de platine du galvanomètre sur les différens points de l'organe électrique. Lorsqu'on veut des résultats comparables et exacts, il vaut mieux détruire l'un des organes, ce qu'on fait en le coupant tout entier ou seule-

ment les nerfs. On fait alors l'expérience sur l'organe laissé intact, sans avoir à craindre que la décharge de l'autre vienne à troubler celui qu'on étudie. Voici quelles sont les lois générales de cette distribution :

1° Tous les points de la partie dorsale de l'organe sont positifs relativement à tous les points de la partie ventrale ;

2° Les points de l'organe sur la face dorsale, qui sont au dessus des nerfs qui pénètrent dans cet organe, sont positifs relativement aux autres points de la même face dorsale ;

3° Les points de l'organe sur la face ventrale, qui correspondent à ceux qui sont positifs sur la face dorsale, sont négatifs relativement aux autres points de la même face ventrale.

Ces trois lois, qui sont établies sur un très grand nombre d'expériences, expliquent très bien tous les cas du courant qu'on fait naître en touchant ou une seule face de l'organe dans deux points différens, ou bien les deux organes à la fois sur la même face, pourvu que les points touchés ne soient point symétriques.

J'ai encore déterminé de quelle manière le courant se meut dans l'acte de la décharge de la peau extérieure à l'intérieur de l'organe. Pour ces expériences, j'ai couvert de vernis mes lames de platine, de manière à en laisser à découvert seulement une bande très étroite. On coupe l'organe horizontalement, on sépare avec une lame de verre les deux faces intérieures ; ou bien on le coupe verticalement, et l'on y introduit plus ou moins profondément les lames de platine. On varie de toutes manières ces dispositions, et le résultat général est toujours le

suivant : la lame positive du galvanomètre est toujours celle qui touche la peau dorsale , ou qui est le plus près de cette partie, relativement à la lame qui touche la peau ventrale , ou la partie intérieure de l'organe qui est le plus près de cette peau.

En examinant l'intensité du courant avec le galvanomètre , on trouve qu'elle varie avec l'étendue des lames qui touchent les deux faces de l'organe.

J'ai voulu examiner encore quelle était la nature du courant de la torpille lorsqu'on le fait passer pendant plus ou moins de temps par une couche d'eau salée , ou par cette même couche séparée par un diaphragme métallique. Le principe général que j'ai découvert est le suivant : lorsque la torpille est douée d'une grande vitalité , au moment où on vient de la tirer de la mer , le courant qu'elle donne peut se comparer à celui d'une pile d'un grand nombre de couples , et chargée avec un liquide actif et bon conducteur. A mesure que la vitalité s'affaiblit , le courant de la torpille se rapproche toujours plus de celui d'une pile faible et d'un grand nombre de couples toujours moindre. Pour m'arrêter à une déviation du galvanomètre qui pût être comparable , j'ai procédé de la manière suivante : je pose la torpille , à peine tirée de l'eau et essuyée , sur un plat métallique qui est isolé. C'est le plat de l'appareil que je décrirai plus loin , et qui mène à produire l'étincelle. Un autre plat métallique , qui a un manche de verre , est posé sur la torpille. Des fils de cuivre sont soudés à ces plats , et vont se réunir où l'on veut. Pour avoir une déviation fixe , j'irrite la torpille , disposée comme nous l'avons dit , de manière qu'elle donne huit à dix décharges successives ,

et je prends la déviation finale à la moitié de l'oscillation. J'ôte ensuite la torpille, je la replonge dans l'eau de mer, et au bout de six à huit minutes, je la soumetts de nouveau à l'expérience et ainsi de suite. Sur une torpille femelle très vivace, large de 0^m,18, j'ai fait l'expérience suivante : en établissant un circuit tout métallique, j'ai eu une déviation de 80°. Ce même courant, passant ensuite par une couche d'eau salée, longue de 0^m,40, très large et très profonde, introduit par des électrodes de platine de 6 centimètres carrés, était à peine affaibli ; la même torpille, après quelque temps, m'a donné 50° avec le circuit tout métallique, et 12° avec l'addition de la couche d'eau salée. Le courant d'une autre torpille déjà faible me donnait 30° en passant par le fil métallique, et 6° en passant par la couche d'eau salée, longue de 0^m,20, large et profonde de 0^m,02, à la moitié de laquelle se trouvait un diaphragme de platine. Cette même torpille encore plus affaiblie m'a donné 12° dans le premier cas, et à peine des traces d'électricité dans le second cas.

Les phénomènes de décomposition électro-chimique, déjà obtenus par John Davy, ont été peu étudiés par moi. J'exposerai seulement une manière très simple de les produire. Elle consisté à fermer le circuit entre les deux faces de l'organe avec une bande de papier imbibée d'une solution très saturée de iodure de potassium. Deux lames de platine sont interposées entre les surfaces de l'organe et les bords du papier. Après quelques décharges, les indices de la décomposition apparaissent.

L'étincelle électrique s'obtient très aisément avec l'appareil que j'ai décrit. Des feuilles d'or sont appliquées,

avec de la gomme , sur les deux boules métalliques. On tient ces deux feuilles à la distance d'un demi-millimètre, et, en mouvant légèrement le plat métallique supérieur, on irrite l'animal ; dans le même moment, les feuilles se meuvent, se rapprochent et s'éloignent presque simultanément. On ne manque pas de voir des étincelles très brillantes éclater entre les feuilles d'or.

CHAPITRE QUATRIÈME.

Des causes extérieures et intérieures qui influent sur la décharge de la torpille.

J'entends par causes extérieures celles qui ne détruisent pas sensiblement l'organisation du poisson : c'est l'inverse pour les causes intérieures. J'en ferai l'exposition dans deux sections séparées.

1^o SECTION. — *Causes extérieures.*

La vie de la torpille se prolonge plus ou moins, suivant, 1^o la masse d'eau de mer dans laquelle on la tient ; 2^o la température de cette eau ; 3^o enfin, le degré de l'irritation qu'on fait souffrir à l'animal et par laquelle on l'oblige à se décharger très souvent. J'ai réussi à prolonger la vie de la torpille jusqu'à trois jours dans ma chambre, en réunissant d'une manière favorable à l'animal les trois circonstances ci-dessus mentionnées. Il faut pourtant observer que les causes qui prolongent la vie de la torpille ne sont pas les mêmes qui accroissent l'activité de sa fonction électrique. Nous verrons dans cette

section que la fonction électrique et le prolongement de la vie de l'animal varient par l'effet des mêmes causes agissant d'une manière opposée. Parlons d'abord de la chaleur.

Dans une masse d'eau de mer, haute de presque un mètre et contenue dans un vase de 30 centimètres de diamètre, dont la température est à $+ 18^{\circ}$ R., la torpille ne vit ordinairement que cinq ou six heures au plus, en conservant toujours sa force électrique avec une activité plus ou moins grande. Si la température vient à s'abaisser, la fonction électrique cesse presque en même temps. J'ai pris deux torpilles femelles, pêchées au même instant, et d'une grosseur moyenne. L'expérience a commencé trois heures après que je les avais prises. On les a mises dans des quantités d'eau de mer égales, mais de température différente, l'une étant à $+ 18^{\circ}$ R., l'autre à $+ 4^{\circ}$ R. Au bout de cinq minutes, la torpille plongée dans l'eau froide ne donnait plus de décharges électriques quoiqu'on l'irritât, et ne faisait aucun mouvement; cinq minutes plus tard, on ne voyait presque plus de mouvement dans ses branchies : on l'aurait crue morte. L'autre torpille était parfaitement dans son état ordinaire. J'ai retiré la première de l'eau et l'ai mise avec l'autre. Une dizaine de minutes s'étaient à peine écoulées qu'elle avait déjà repris sa première force, tout-à-fait comme l'autre. J'ai répété sur le même poisson quatre fois de suite la même expérience, toujours avec le même succès, si ce n'est qu'il demandait pour se rétablir un temps d'autant plus long qu'on l'avait plus longuement refroidi. J'ai vu une petite torpille mâle, large de six centimètres, transportée de nuit pendant dix heures dans

une très petite quantité d'eau de mer à la température de $+ 8^{\circ}$ à 10° R. ; elle arriva engourdie et presque morte. L'état où je la voyais me la fit retirer de l'eau , et mettre sur une table où tombait un rayon de soleil levant. Je la vis alors se mouvoir ; je la remis dans l'eau qui était à $+ 16^{\circ}$, et dans un instant elle me donna la décharge électrique. Elle vécut pendant une heure. J'ai étudié l'action du réchauffement sur une autre torpille. C'était une torpille femelle de dimension moyenne , et qui n'était même pas très vivace. Je la mis dans de l'eau de mer que je pouvais chauffer à volonté. A mesure que la température s'élevait , j'avais soin de toucher l'animal. Il ne cessa jamais de donner de fortes décharges électriques. La température était à $+ 30^{\circ}$ R. , lorsque l'animal me donna cinq à six décharges électriques plus fortes qu'avant, qui durèrent quelques secondes ; après quoi il mourut. J'ai prolongé le séjour d'une autre torpille dans de l'eau à $+ 26^{\circ}$ R. ; elle continua de donner des décharges , mais elle ne tarda pas à y mourir. Si l'on a soin de la retirer tout de suite de l'eau chaude jusqu'à $+ 24^{\circ}$ ou 26° R. et de la remettre dans l'eau à $+ 18^{\circ}$ R. , on parvient à la rétablir. C'est une expérience que j'ai répétée plusieurs fois. On peut très bien expliquer cette action de la chaleur , sans recourir à des causes inconnues ou à des analogies trop éloignées. Les principes établis dans les grands travaux d'Edwards , sur la respiration , suffisent pour faire comprendre ce phénomène. Il n'y a qu'à admettre que l'activité de la fonction électrique est proportionnelle au degré d'activité de la circulation et de la respiration de l'animal. Le poisson plongé dans l'eau froide a la circulation presque arrêtée à l'instant , et une petite quantité

d'air suffit pour entretenir son existence engourdie. Dans l'eau chaude, la circulation et la respiration prennent une très grande rapidité; mais le poisson doit bientôt mourir par l'effet de la diminution de l'air, dont la quantité n'est plus en rapport avec la nouvelle activité de ces deux fonctions.

Avant de commencer l'étude de la respiration de la torpille sous le rapport de sa fonction électrique, j'ai dû commencer par l'analyse de l'air dissous dans de l'eau de mer. Mon appareil était le même qui a été employé par M. Humboldt dans son célèbre travail sur la respiration des poissons. L'analyse de l'air fut faite par la potasse et par la combustion du phosphore. J'ai répété plusieurs fois cette analyse, et j'ai observé de grandes différences dans les résultats, suivant les lieux de la mer où l'eau était prise, et suivant la température à laquelle elle était exposée. Je donnerai ici la composition moyenne de l'air contenu dans l'eau de mer près de la côte de Cesenatico, prise à $+ 13^{\circ}$ R. et à 1 pied au dessous de la surface. 3500 cc. d'eau m'ont donné 62,5 dixièmes de pouce cube anglais, équivalant à $101^{\text{cc}},87$. La composition pour 100 de ce mélange était 11 d'acide carbonique, 60,5 d'azote, 29,5 d'oxygène. Cette composition a été constante relativement à l'oxygène et à l'azote; l'acide carbonique a varié de 0,08 à 0,27. La même eau de mer prise près de mon habitation, dans un petit réservoir qui débouchait dans le canal du port, à la température de $+ 22^{\circ}$ R., m'a donné la composition suivante : 35000 cc. donnent 45 dixièmes de pouce cube anglais, dont la composition pour 100 du mélange est de 17,8 d'acide carbonique, 24,4 d'oxygène, 57,8 d'azote. Voyons main-

tenant quel est le changement apporté dans cette quantité d'air et dans sa composition par la respiration de la torpille. J'ai fait deux expériences en choisissant deux torpilles femelles d'une vitalité presque égale et d'une grandeur très peu différente : l'une de ces torpilles a été plongée dans l'eau dont j'ai donné l'analyse ; elle a été tranquille pendant 45 minutes à la température de $+ 22^{\circ}$ R. ; l'autre torpille a été dans la même condition, si ce n'est qu'on l'obligeait continuellement à donner la décharge. Les ayant retirées de l'eau encore vivantes, j'ai passé tout de suite à l'analyse de l'air contenu dans ces deux masses séparées d'eau de mer. Voici les résultats :

Air de l'eau de la torpille qui a donné les décharges.

3500 cent. cubes ont donné 30,5 de pouce cube anglais.

Composition.

| | | |
|------------------------|--------|-------|
| Acide carbonique. | 11,0 | 30,6 |
| Azote | 19,5 | 69,4 |
| Oxigène ..? | traces | » |
| | <hr/> | |
| | 30,5 | 100,0 |

Air de l'eau de la torpille restée tranquille.

3500 cent. cub. ont donné 33,75 de pouce cube anglais.

Composition.

| | | |
|-----------------------|-------|-------|
| Acide carbonique. ... | 12,50 | 37,8 |
| Azote | 20,25 | 59,4 |
| Oxigène | 1,00 | 2,8 |
| | <hr/> | |
| | 33,75 | 100,0 |

On voit donc que la torpille tourmentée a respiré plus que l'autre. L'oxygène absorbé est à l'azote absorbé, comme 100 : 59 ; l'oxygène absorbé et l'acide carbonique produit, comme 100 : 37,2. Dans la seconde torpille, la première proportion est de 100 : 57,50 ; la seconde de 100 : 45. C'est un résultat bien singulier que de voir la torpille qui a plus d'action sur l'oxygène et l'azote, être en même temps celle qui développe le moins d'acide carbonique. Le premier résultat s'explique très aisément par l'accélération de la respiration et de la circulation de la torpille irritée.

Je décrirai encore une expérience qui confirme le principe déjà établi ; c'est-à-dire que l'activité de la fonction électrique est proportionnelle à l'activité de la circulation et de la respiration de l'animal. J'ai pris une torpille mâle très petite, qui était très affaiblie : à peine de temps en temps la voyait-on opérer le mouvement respiratoire, et bien difficilement on en obtenait une décharge. J'ai introduit cette torpille sous une cloche pleine de gaz oxygène. A l'instant même l'animal s'agita, il ouvrit la bouche plusieurs fois, il fit de fortes contractions, et dans le même temps il me donna cinq à six fortes décharges électriques, puis il mourut.

Pour achever l'exposition de mes recherches sur les causes extérieures qui influent sur la décharge électrique de la torpille, j'ai encore à parler de l'action du poison. Je suis revenu cette année sur les expériences que j'avais déjà faites et publiées l'an dernier. J'ai pris trois grains de strichnine et j'y ai ajouté quelques gouttes d'acide muriatique. J'ai introduit le muriate dans la bouche et l'estomac d'une grosse torpille très vivante, large de

vingt-cinq centimètres et longue de trente-deux. Au bout de quelques secondes, il y eut de fortes contractions à la moelle épinière; ensuite, avec ces contractions, il se fit quelques rares décharges très fortes; dix minutes après, les décharges devinrent plus faibles, mais plus rapprochées l'une de l'autre; enfin, les décharges cessèrent, et l'animal mourut dans de fortes contractions. Sa vie ne se prolongea certainement pas plus de dix à douze minutes. J'ai encore préparé, avec trois grains de morphine et des gouttes d'acide muriatique, le muriate de morphine. La torpille que j'avais employée dans cette expérience était encore plus grosse que l'autre, mais elle était moins forte; huit à dix minutes après l'introduction du poison, elle commença à donner par elle-même, sans être irritée et sans la moindre contraction, des décharges extraordinairement fortes; l'aiguille du galvanomètre était dans une agitation continuelle. Dans dix minutes, elle ne donna certainement pas moins d'une soixantaine de ces fortes décharges. Après ce temps, les décharges spontanées cessèrent, et il fallait alors, pour les obtenir, irriter l'animal dans la bouche et dans les branchies; il vécut ainsi tranquillement plus de quarante minutes, en donnant toujours des décharges plus ou moins fortes.

Parmi les causes extérieures qui influent sur la décharge électrique de la torpille, il faut mettre encore l'irritation qu'on produit en elle en la comprimant dans les différentes parties de son corps. Le frottement sur les branchies est une des manières les plus sûres d'avoir la décharge, comme l'est encore la compression de l'organe dans le point qui correspond au passage des nerfs.

La décharge a presque toujours lieu encore lorsqu'on plie le poisson, de manière que le bas-ventre devienne concave. Enfin, la compression des yeux et de la cavité qui est placée au dessus du cerveau ne manque jamais de donner lieu à de fortes décharges électriques. Si les nerfs qui s'introduisent dans cette cavité et qui traversent les muscles de l'œil sont liés ou coupés, cette compression ne produit plus la décharge.

Le courant électrique doit encore être placé parmi les causes extérieures qui déterminent la décharge de la torpille. Un courant de trente couples zinc et cuivre, larges de cinq centimètres, chargés avec une solution nitro-sulfurique, donne lieu à de fortes décharges de la torpille, chaque fois qu'on le fait passer de la bouche aux branchies, à la peau ou dans l'intérieur de l'organe. J'ai prolongé la durée du passage du courant, pour voir quel effet était produit lorsqu'il cessait de circuler. Je n'ai rien aperçu dans ce cas. L'application extérieure du courant, telle que je l'ai décrite, soit directement, soit inversement, produit le même effet.

2^e SECTION. — Causes intérieures.

J'ai déjà dit que par causes intérieures j'entends celles qui modifient l'organisation. J'en partagerai l'étude entre trois parties du corps de la torpille.

1^o *La substance propre de l'organe et les parties musculaires, cartilagineuses, etc., qui le recouvrent et l'entourent.* — Je rappelle ici ce que j'ai dit plus haut, que pour mieux étudier ces phénomènes, j'ai toujours eu soin de détruire la fonction de l'un de ces organes ;

j'indiquerai bientôt de quelle manière on peut y parvenir.

J'avais déjà observé, depuis l'année dernière, qu'en enlevant la peau de l'organe, celle du dos ou celle du bas-ventre, séparément ou ensemble, la décharge électrique ne diminue pas d'intensité. J'ai eu occasion de répéter encore cette année un grand nombre d'expériences de ce genre. J'ai coupé l'organe à la moitié, soit horizontalement, soit verticalement; j'ai introduit une lame de verre pour séparer les deux tranches coupées, et la décharge électrique continuait encore à se faire. J'ai coupé l'organe de manière à en laisser une moitié attachée à l'autre par une petite tranche: la décharge arrivait encore de l'une à l'autre, pourvu qu'elles communiquassent encore entre elles par une branche nerveuse intacte. J'ai vu une petite torpille mâle, très vivace, large de 12 centimètres, dont je suis parvenu à couper en plusieurs fois les trois-quarts de l'organe: eh bien, chaque fois qu'on recommençait de couper, les décharges arrivaient avec une intensité toujours croissante.

Ce n'est que par deux moyens que je suis parvenu à détruire la fonction électrique, en agissant sur la seule substance de l'organe. Ces deux moyens sont: le contact des acides minéraux concentrés et la chaleur de l'eau bouillante. Après avoir enlevé la peau supérieure de l'organe, j'ai mouillé la substance interne avec de l'acide sulfurique, et à l'instant j'ai obtenu de fortes décharges. Au bout de quelques minutes, la substance de l'organe est devenue blanche et coagulée. Alors il m'a été impossible d'en tirer plus de décharges. Ce même effet est produit par l'acide muriatique. Si l'on plonge dans de l'eau bouillante une torpille à laquelle la peau

dorsale de l'un des organes a été enlevée, on a, à la première impression de la chaleur, des décharges très fortes. Mais si on prolonge cette immersion pendant quelques secondes seulement, la décharge cesse, et la substance de l'organe est encore coagulée. Il faut faire cette expérience de manière que la torpille ne plonge dans l'eau bouillante que par l'organe qu'on a écorché. C'est ainsi qu'on parvient à la sauver. Opérant de cette manière, il m'est arrivé de faire une observation curieuse que je crois utile de rapporter. Une des torpilles qui avait perdu la fonction électrique dans l'un de ses organes, après avoir été tenue plongée pendant quelques secondes dans l'eau bouillante, fut remise dans de l'eau de mer, où elle vécut presque deux heures. La substance de l'organe n'était plus ni blanche, ni coagulée; elle avait repris ses propriétés ordinaires, sans être pourtant devenue capable de donner la décharge.

J'ajoute, enfin, que j'ai coupé en deux ou trois points l'arc cartilagineux qui environne l'organe, les tubes sécrétoires qui se réunissent en faisceaux, l'arc cartilagineux qui est sur les branchies; que j'ai détruit complètement la cavité, pleine d'une substance analogue à celle de l'organe, qui est au dessus du cerveau, sans avoir obtenu le moindre affaiblissement dans la force de la décharge électrique. J'ai obtenu le même résultat en coupant tous les muscles et les tendons qui environnent l'organe.

2° *Les nerfs qui se rendent dans l'organe.* — C'est un fait que Galvani et Spallanzani avaient déjà observé depuis long-temps, qu'en coupant les nerfs de l'un des organes, la décharge cesse de ce côté; tandis qu'elle con-

tinue du côté opposé. J'avais encore établi, dans mes recherches de l'année dernière, qu'il ne suffisait pas de couper un, deux, trois de ces nerfs pour détruire entièrement la décharge, qu'il fallait pour cela les couper tous les quatre.

J'ai observé cette année que la décharge de la torpille, lorsqu'on lui a coupé deux ou trois de ces nerfs des organes, se limite aux points dans lesquels se trouve ramifié le nerf qu'on a laissé intact. Lorsqu'on a soin d'essuyer parfaitement la peau de la torpille, on voit très bien avec le galvanomètre cette limitation de la décharge.

La torpille peut vivre long-temps, même après que les nerfs de l'organe ont été coupés. En effet, j'ai coupé trois nerfs de l'organe droit à une torpille femelle très petite et très vivace. Après l'opération, la peau fut réunie et cousue, et le poisson, lié par la queue, fut mis dans le canal de Césenatico : c'était le 27 juillet, à trois heures après midi. L'animal mourut dans la soirée du 28, après environ trente heures de vie. Le changement apporté dans la substance de l'organe était grand dans la partie où se ramifient les trois nerfs coupés ; elle y était tellement amincie et atrophiée, qu'il était impossible de la reconnaître ; la substance des troncs nerveux était devenue pulpacée ; le reste de l'organe était intact.

Il n'est point nécessaire de couper les nerfs pour détruire la décharge électrique ; il suffit de les lier ; avec un peu d'habitude, on y réussit très aisément. Le même phénomène que nous avons vu en coupant les nerfs s'observe si on se borne à les lier.

Lorsque les nerfs ont été coupés, et que par là toute fonction électrique a été détruite, si on tire avec une

pince un de ces troncs nerveux qui sont attachés à l'organe, on obtient encore quelques décharges électriques. Il faut, pour que cette expérience réussisse, que la torpille employée soit très vivace. Dans ce cas, le phénomène ne manque pas d'avoir lieu.

En mouillant avec une solution très concentrée de potasse les troncs nerveux de l'organe mis à découvert, la décharge disparaît sans que la substance nerveuse soit altérée, du moins en apparence.

3° Enfin, *le cerveau*. — Avec la lame d'un rasoir peu aiguisé je découvre très vite le cerveau d'une torpille. Si l'animal est encore très vivant, on observe ce qui suit : toutes les fois qu'on touche avec une plume, une pince, un tube de verre, etc., le cerveau de la torpille, la décharge électrique ne manque pas d'avoir lieu. On ne tarde pas à apercevoir quels sont les véritables points de cet organe dont l'irritation produit la décharge. Il vaut mieux, pour cette étude, que la torpille soit un peu affaiblie. Les premiers lobes (cérébraux) peuvent être irrités, coupés, détruits tout-à-fait, sans que la décharge cesse d'avoir lieu. Les lobes qui suivent les premiers donnent lieu, lorsqu'on les touche ou qu'on les blesse, à de fortes contractions musculaires, et quelquefois même, si l'animal est très vivace, à des décharges électriques ; pourtant on peut les couper sans que cela arrête la décharge. Le troisième lobe peut être irrité, blessé, enlevé tout-à-fait, sans contraction et sans que la décharge électrique cesse encore.

Le dernier lobe du cerveau, que je regarde comme un renflement de la moelle allongée, de laquelle partent les nerfs qui vont à l'organe, est la seule partie du cerveau

qu'on ne puisse toucher sans avoir de très fortes décharges électriques. Celle-là détruite, toute décharge électrique devient impossible quand même on laisserait le reste du cerveau intact. J'ai coupé sur une autre torpille la moelle allongée au point où elle sort du cerveau, c'est-à-dire, après qu'elle a donné les nerfs aux organes. De fortes décharges et contractions musculaires ont lieu lorsqu'on fait cette opération ; mais la décharge électrique continue toujours lorsqu'on touche le dernier lobe, que j'appellerai désormais le *lobe électrique*. La décharge électrique conserve une grande force, même après qu'on a coupé un gros faisceau nerveux formé par les premiers nerfs de la moelle épinière, et qui, partagé en deux branches, entoure l'organe en passant au dessus et au dessous de l'arc cartilagineux.

Les organes de la fonction électrique se réduisent donc au dernier lobe du cerveau, à ses nerfs et à l'organe proprement dit. L'action de ce dernier lobe sur la fonction électrique est *directe*. C'est ainsi que, si on touche la partie droite du lobe électrique, c'est l'organe droit qui donne la décharge. Le contraire arrive si c'est la partie gauche qu'on touche.

Je passe à la description des expériences que j'ai faites sur la torpille morte. J'appelle morte la torpille, lorsque ses branchies ne font plus de mouvemens, et que, irritée, blessée et comprimée, extérieurement et intérieurement, hors certains points du cerveau, elle ne donne plus de décharges électriques. Je ferai remarquer en passant que la torpille n'est pas assez morte, au moins selon la définition qui précède, même quand on a coupé ses gros vaisseaux sanguins, et détruit ainsi la circula-

tion. Dans ce dernier cas, on obtient encore quelques décharges électriques en irritant l'animal. Qu'on prenne donc une torpille morte comme je l'ai dit, et qu'on en découvre le cerveau. La première expérience que je rapporterai était connue depuis mon travail de l'année dernière. Si l'on touche le lobe électrique, les décharges apparaissent, et bien plus fortes que celles que l'animal donnait étant vivant. Les autres parties du cerveau, quoique irritées, ne produisent aucune décharge. L'action du lobe électrique est *directe*, et le courant de la décharge est dirigé comme à l'ordinaire, du dos au bas-ventre. Un certain temps étant écoulé, on fait cesser les décharges simplement en touchant le lobe électrique; mais les décharges apparaissent encore si ce lobe vient à être blessé. Ce qui est encore plus extraordinaire, c'est que les décharges que j'ai obtenues par la blessure du lobe électrique sont *indifféremment* dirigées du dos au bas-ventre, ou du bas-ventre au dos. J'en ai observé plusieurs, l'une à la suite de l'autre, dirigées dans ce dernier sens. Ces faits se sont présentés encore à moi cette année sur un grand nombre de torpilles. Les décharges que j'obtiens par la blessure du lobe électrique ne sont qu'au nombre de quatre ou cinq; après cela, tout phénomène électrique est à jamais détruit. J'avais donc raison de conclure que la direction de la décharge de la torpille dépend du cerveau.

Il me reste maintenant à exposer quelle est l'action du courant électrique appliqué sur le cerveau et sur les nerfs de l'organe de la torpille. C'est là la partie que je regarde comme la plus importante de ces recherches. La pile que j'ai employée était à colonne, dont les couples,

zinc et cuivre , avaient quatre centimètres de surface. Le liquide de la pile était de l'eau de mer avec $1/10$ d'acide nitro-sulfurique. C'est toujours une pile de vingt couples que j'ai employée.

J'ai découvert le cerveau d'une grosse torpille qui, quoique affaiblie , était encore vivante. J'ai introduit le réophore négatif de platine dans l'organe , sur la partie dorsale et près du bord extérieur. La torpille était couverte de grenouilles préparées , et deux galvanomètres étaient disposés , comme à l'ordinaire , sur les deux organes. Je commence par toucher légèrement , avec une pince , le lobe électrique ; j'obtiens plusieurs décharges ; mais dans peu de secondes elles cessent , même en le touchant. Alors je porte le réophore positif sur la partie droite du lobe électrique , c'est-à-dire , du même côté où se trouve le réophore négatif. A l'instant il y a décharge de l'organe. Je crois important d'assurer dès l'abord le lecteur que cette décharge , démontrée par les convulsions des grenouilles et par le galvanomètre , n'est pas due à une portion du courant de la pile qui parcourt les grenouilles et le galvanomètre. En effet, j'ai acquis , par d'autres expériences , la certitude que le même courant, qu'on fait passer dans d'autres parties du corps de la torpille , hors de l'organe et dans les mêmes conditions , ne donne aucun signe, ni aux grenouilles, ni au galvanomètre. J'ai coupé une torpille au milieu de son corps , de manière qu'il ne restât aucune partie des organes électriques attachée au côté inférieur. Le galvanomètre et les grenouilles préparées étaient disposés sur cette dernière partie du corps de la torpille. Le courant de la même pile a passé de la moelle épinière aux muscles de

la queue, sans exciter aucune contraction dans les grenouilles, ni donner aucun signe au galvanomètre. Cette moitié de la torpille était, au contraire, fortement agitée à chaque passage du courant. Je reprends maintenant la première expérience. Si, au lieu de toucher avec le pôle positif la partie droite du lobe électrique, on touche la gauche, c'est l'organe gauche qui se décharge, et c'est là une nouvelle preuve que ces décharges sont effectivement de la torpille. En effet, les grenouilles et le galvanomètre de l'organe gauche ne sont même pas compris dans le circuit de la pile. Si le réophore positif touche tout entier le lobe électrique, les deux organes se déchargent à la fois. Qu'on vienne maintenant à changer la direction du courant, c'est-à-dire, que le pôle positif soit introduit dans l'organe, et que le négatif touche le lobe électrique : il y a alors de fortes contractions musculaires, et *point de décharge* des organes. Le galvanomètre et les grenouilles ne se meuvent pas, et c'est encore une preuve que les décharges obtenues précédemment sont véritablement propres à la torpille. J'ai renouvelé encore l'action directe du courant électrique, et quoique l'animal fût beaucoup affaibli, les mêmes phénomènes se sont reproduits, c'est-à-dire, il y avait décharge de l'organe à chaque passage du courant électrique. Il faut bien observer que si la torpille est douée d'une grande vitalité, les décharges s'observent encore pendant un certain temps, lorsque le courant est inverse, c'est-à-dire qu'il va de l'organe au cerveau.

J'ai voulu étudier encore quel était l'effet de la ligature des nerfs de l'organe. Dans cette expérience, j'ai lié les quatre nerfs de l'organe droit d'une autre torpille, grosse

et très vivace; j'ai découvert le cerveau, et j'ai répété l'expérience précédente. Lorsque le courant marchait directement, il n'y avait aucune décharge de l'organe; quand il marchait en sens inverse, je n'ai observé que de très faibles contractions, et c'est là encore une preuve de la véritable nature des décharges dont j'ai parlé. J'ai répété ces expériences sur quinze individus, toujours avec le même résultat, en laissant les nerfs intacts, quelquefois en les coupant ou les liant, et en ayant toujours soin de commencer le passage du courant, après m'être assuré que le contact du réophore de platine, sans qu'il fût attaché à la pile, ne donnait lieu à aucune décharge de l'organe. Il est bien juste d'observer que ces décharges produites par le courant n'ont pas la force de celles que l'animal donne lorsqu'il est vivant; mais elles ne diffèrent certainement pas des dernières décharges qu'on tire de la torpille morte, en touchant légèrement son lobe électrique. En effet, les déviations du galvanomètre sont, dans ce cas comme dans l'autre, de 5 à 6 degrés; mais elles suffisent pour montrer clairement la déviation dans son sens ordinaire, c'est-à-dire, du dos au bas-ventre. Enfin, j'observerai encore que jamais on n'a les indices de la décharge de l'organe en touchant avec le pôle positif des muscles, la peau, le liquide du cerveau, etc., tous points qui ne diffèrent pas du lobe électrique par leur position et leur conductibilité; ce qui est encore une preuve de la véritable nature des décharges précédentes.

L'action du courant électrique sur les nerfs de l'organe est encore importante, et mérite d'être décrite avec le plus grand soin. J'ai séparé un des organes d'une torpille qui était encore vivante : c'était une torpille femelle très

grosse, la plus grosse de toutes les 116 torpilles que j'ai eues ; elle pesait 6 livres (3 kil.). L'organe a été séparé sans détacher la peau. Je n'ai fait que couper les nerfs et les branchies, en tranchant circulairement toutes les parties qui environnent l'organe du côté de la tête. Il me restait ainsi l'organe avec ses quatre nerfs, qui, un peu tirés en dehors, en ressortaient de 2 ou 3 centimètres. Tout cela a été mis sur une lame de verre. Alors, après avoir déposé le galvanomètre et les grenouilles sur l'organe, comme à l'ordinaire, j'ai introduit le réophore négatif dans la substance de l'organe, près du bord extérieur, et avec le réophore positif j'ai touché l'un des quatre nerfs qui étaient étendus sur la lame de verre. A l'instant il y a eu déviation de 4 degrés dans le galvanomètre, dans le sens du courant ordinaire de la torpille, et de fortes contractions dans les grenouilles. En touchant les autres nerfs, les mêmes phénomènes ont lieu. Je touche la substance de l'organe qui est entre les nerfs, et cela en plusieurs points, tels que la peau ou quelques morceaux de muscles attachés, et aucun phénomène n'a lieu. J'ai réuni les quatre nerfs sur une lame de platine, et c'est en touchant cette lame que les phénomènes précédens, qui indiquent la décharge de l'organe, se sont reproduits avec le plus d'intensité. Je suis parvenu encore à couper la ramification de l'un des nerfs avec la substance dans l'intérieur de l'organe, en laissant intact le tronc nerveux extérieur. Si ce tronc vient à être touché par le pôle positif, les indices de la décharge manquent. J'ai lié les nerfs, et les décharges ont manqué encore quand le courant passait. En répétant plusieurs fois ces expériences et sur plusieurs individus, il m'est arrivé

quelquefois de voir le phénomène de la décharge en touchant avec le pôle positif la substance de l'organe ; mais une légère attention m'a montré chaque fois qu'il y avait toujours contact du pôle avec quelques uns des filets nerveux répandus dans l'organe. La différence qu'il y a entre l'action du courant électrique sur les nerfs seulement, et son action sur le cerveau réuni par les nerfs de l'organe, mérite d'être remarquée. Nous avons vu que, dans le second cas, le courant inverse n'excitait aucune décharge. Le contraire arrive lorsque les nerfs et la substance de l'organe sont seuls parcourus par le courant électrique. Il y a décharge de l'organe quand le courant va des nerfs à l'organe, et il y a encore décharge lorsque la marche du courant est contraire. Le galvanomètre dévie toujours dans le même sens, et cela établit encore mieux que c'est la décharge propre de la torpille qui se produit. Si les torpilles sont mortes depuis quelque peu de temps, l'action du courant électrique que nous avons décrite, sur les nerfs de l'organe et sur le cerveau réuni à l'organe, est entièrement détruite, et on tâcherait inutilement de la reproduire par un plus grand nombre de couples. Ce résultat, qui arrive après un certain temps, et qui dépend du degré de vitalité de l'animal et du traitement variable qu'on lui a fait subir, peut, au besoin, servir encore à prouver l'exactitude de mon assertion.

J'ai cru encore important de déterminer le pouvoir conducteur pour l'électricité de la substance nerveuse et de celle de l'organe. J'ai fait cela avec l'exactitude qu'il est possible de porter dans ce genre d'expériences. J'ai employé un galvanomètre double, et j'ai fait passer les deux courans par une tranche de la substance de l'organe,

et par cinq à six troncs nerveux de la torpille réunis. Je me servais de la pile de vingt couples. La conductibilité m'a semblé toujours plus forte pour la substance de l'organe, et cela me paraît bien aisé à concevoir.

Conclusions.

Lorsqu'on réfléchit, 1° aux faits que nous avons déjà établis dans notre premier travail sur la torpille, c'est-à-dire qu'aucune trace d'électricité ne se trouve dans l'organe sans qu'il se décharge; 2° qu'on peut détruire la peau, les muscles, l'arc cartilagineux qui entoure l'organe, et une grande partie de la substance même de l'organe, sans que la décharge cesse ou même s'affaiblisse; 3° que des poisons narcotiques déterminent de fortes décharges électriques; 4° que l'irritation du lobe électrique du cerveau, après la mort, donne de très fortes décharges électriques; 5° qu'en tirant et comprimant les nerfs seulement, on a la décharge; 6° que de fortes contractions musculaires s'observent dans les parties qui environnent l'organe, sans que la décharge ait lieu; 7° que la blessure du lobe électrique du cerveau détermine les décharges dont la direction n'est plus constante du dos au bas-ventre, mais va quelquefois du bas-ventre au dos; 8° enfin, aux derniers faits que j'ai rapportés sur l'action du courant électrique, il est impossible de ne pas en tirer les conclusions suivantes :

1° L'élément nécessaire à la décharge électrique de la torpille et à la direction de cette décharge, est produit par le dernier lobe du cerveau, et transmis par les nerfs dans la substance de l'organe;

2° Il en résulte que ce n'est pas dans l'organe et par l'organe que cet élément est préparé ;

3° Un courant électrique , dirigé du cerveau à l'organe par les nerfs , détermine la décharge , ainsi que le ferait cet élément , qui me semble pouvoir être regardé comme du fluide électrique ;

4° Puisque les décharges électriques de la torpille , même sous l'influence du courant électrique , cessent lorsque les nerfs sont liés , il faut admettre que cet élément , que je regarde comme analogue au courant électrique , et comme le courant électrique lui-même , a besoin , pour fonctionner , d'une disposition moléculaire dans les nerfs , dont la destruction entraîne la cessation de la fonction (1).

(1) L'hypothèse émise par M. Becquerel pour expliquer les contractions musculaires me semble rentrer dans l'explication que j'ai donnée dans le temps , de la secousse qu'éprouvent les grenouilles lorsque le courant inverse cesse de les parcourir. Voici comment ces phénomènes peuvent s'entendre : le courant *direct* déplace les globules nerveux dans le sens du courant , et dans ce cas il y a contraction. Lorsque le courant cesse , les globules reviennent à leur place ; mais le mouvement ne détermine pas a contraction , au contraire , il devrait correspondre à ce qu'on appelle *sensation*. Il est maintenant clair que lorsque le courant est *inverse* , il ne doit pas y avoir de contraction à l'introduction du courant , parce que le déplacement des globules , qui se fait toujours dans le sens du courant , est dans ce cas le même qui est produit par le courant direct qui cesse de passer. On voit par là que lorsque le courant *inverse* cesse , les globules , pour revenir à leur place , font le même mouvement que ces globules mêmes lorsqu'ils sont envahis par le courant direct. Il doit donc y avoir , comme dans ce cas , contraction.

CHAPITRE CINQUIÈME.

De l'électricité de la torpille et de tous les animaux en général.

La fonction de la torpille me paraît maintenant mieux connue. Voilà un animal qui a une organisation spéciale, à l'aide de laquelle le courant électrique peut être modifié de manière à se changer en charge d'une batterie ou d'une pile. Nous ignorons quelle est l'organisation propre à cet effet. Sans doute l'appareil de condensation pour le fluide électrique, qui existe dans l'organe de la torpille, n'est pas semblable à ceux que nous connaissons. C'est là une grande découverte qui reste à faire pour la physique, et qui peut se faire même hors de ce poisson. Deux conditions sont nécessaires pour que cet organe fonctionne : 1° que la substance albumineuse, qui le compose en grande partie, ne soit pas coagulée, quoique cette coagulation puisse avoir lieu sans détruire la conductibilité électrique de cette substance ; 2° que les nerfs qui entrent dans l'organe aient leur parfaite organisation. Une fois les nerfs liés, le courant électrique passe également, mais la décharge manque. Il y a donc une autre fonction dans les nerfs, outre celle de transporter le courant électrique, et cette autre fonction exige cette parfaite organisation normale qu'il nous reste encore à découvrir.

La fonction électrique de la torpille ainsi posée, il ne reste plus qu'à résoudre un problème de physiologie générale. Y a-t-il de l'électricité préparée dans les ani-

maux ? Le cerveau , les nerfs , sont-ils plus propres que les autres parties des animaux à préparer , à conduire ce fluide électrique ? Si cela est , quelle est l'action physico-chimique à laquelle on peut comparer cette production d'électricité dans les animaux ?

Un grand fait est dû à Galvani : les cuisses d'une grenouille récemment préparée , repliées sur le nerf sciatique , se contractent comme par l'effet du passage d'un courant électrique. On a voulu , dans ces derniers temps , voir dans ce fait un cas d'électricité développée par l'action chimique de différens liquides animaux , ou bien un courant thermo-électrique. Il suffit , pour faire rejeter ces explications , de répéter cette expérience après avoir lavé trois ou quatre fois dans l'eau distillée la grenouille préparée. Les contractions , quoique plus faibles , arrivent encore en mettant en contact le nerf et les muscles. Le célèbre de Humboldt a observé ces contractions , même en mettant en contact les nerfs et les muscles par un morceau de substance musculaire. Des expériences de ce genre se trouvent encore décrites dans le traité de galvanisme d'Aldini. Lorsqu'on touche avec la moelle épinière d'une grenouille préparée une partie quelconque du cerveau , des muscles , des viscères mis à découvert d'un animal encore vivant ou tout fraîchement tué , on ne manque jamais d'observer de fortes contractions dans la grenouille. M. Nobili , avec son galvanomètre très sensible , a obtenu par le courant propre de la grenouille , une déviation même assez grande ; et certainement les différentes parties d'une grenouille morte depuis long-temps et mouillée de solutions salines acides , alcalines , à des degrés différens de température , ne donnent jamais un courant

aussi sensible et aussi fort que celui de la grenouille. J'ai vu bien des fois mon galvanomètre, qui est assez sensible, m'indiquer le courant de la grenouille ; mais jamais cela ne m'est arrivé avec les solutions susdites.

J'ai essayé de reproduire sur la torpille même ces expériences. Toutes les fois qu'une grenouille récemment préparée touchait avec ses nerfs le cerveau de la torpille, elle se contractait fortement, et ces contractions étaient encore plus fortes lorsqu'une goutte de sang se répandait sur les points touchés. J'ai même vu constamment les contractions propres de la grenouille se raviver fortement par l'effet d'une goutte de sang frais du même animal, répandue parmi les muscles et les nerfs en contact. J'ai varié, répété de toutes manières ces expériences, et il m'a fallu conclure que, toutes les fois que du sang, ou liquide ou organisé en substance musculaire, touche la substance nerveuse organisée en nerfs, ou en moelle allongée, ou en cerveau, il y a production d'un courant électrique. Ce courant persiste un certain temps après la mort ; il exige, pour se produire, un certain degré de vitalité, et il est constamment dirigé de la molécule sanguine ou musculaire à la nerveuse. Les belles observations de M. Donné, sur les courans électriques qu'il a découverts entre les organes des sécrétions, finiront aussi par rentrer dans les phénomènes cités.

Quoique les faits que j'ai rapportés puissent suffire pour démontrer que l'origine de ce courant n'est ni thermo-électrique, ni électro-chimique, j'ai cru toutefois qu'une étude plus approfondie du courant propre de la grenouille aurait peut-être quelque importance.

J'ai d'abord découvert qu'on pouvait très bien observer

le courant propre sur la grenouille vivante. On coupe longitudinalement la peau de ses flancs, et l'on retire avec une pince, ou une pointe en bois, un de ses nerfs spinaux. On enlève la peau des cuisses, on porte la cuisse sur ce nerf, et on voit les contractions à chaque contact. On peut découvrir les cuisses sans enlever la peau, et on parvient ainsi à conserver long-temps l'animal. Cette expérience est comme celle de Galvani, c'est-à-dire qu'elle ne réussit pas sur toutes les grenouilles. J'ai voulu étudier l'action de la chaleur sur ce courant propre. Cette action est extrêmement importante. Aussitôt qu'un morceau de glace a recouvert une grenouille pendant quatre à cinq minutes, le courant *propre* est détruit, l'animal étant encore tout vivant. En réchauffant ensuite la grenouille, en lui soufflant de l'oxygène dans les poumons, j'ai réussi quelquefois à exciter fortement l'animal, et alors le courant propre a reparu encore. Dans le plus grand nombre des cas, cependant, lorsque l'action du froid s'est prolongée, l'animal vit, mais le courant propre manque. Cette analogie, ou mieux, cette identité de l'action de la chaleur sur la fonction électrique de la torpille, et sur le courant propre de la grenouille, me semble démontrer l'existence d'une force commune à ces deux phénomènes. Le premier fait que j'ai remarqué en étudiant ce courant propre sur l'animal vivant, c'est qu'il est plus faible que le courant qu'on a après la mort, et que, quelle que soit la vitalité de la grenouille, il s'affaiblit après un certain temps, et finit même par disparaître.

Il faut attendre que ce courant ait disparu par lui-même, pour voir se produire un phénomène singulier.

Qu'on coupe alors la grenouille et qu'on la prépare à la manière de Galvani ; on voit se faire une forte contraction , en mettant en contact la cuisse et les nerfs dans le même point à peu près qu'on l'avait fait , l'animal étant encore vivant. J'ai encore observé que , si l'on attend un certain temps , on voit disparaître aussi ces contractions ; mais il suffit , pour les reproduire encore , de couper les nerfs spinaux à leur origine, ou au point où ils sortent de la moelle épinière , et de les toucher encore avec la cuisse.

Ces faits n'ont aucun rapport avec une loi physiologique établie dans le temps par Ritter , savoir , que la sensibilité des nerfs va en diminuant depuis son origine à ses ramifications. Dans ma manière d'opérer , ce sont les mêmes points des nerfs et des muscles qui sont touchés. Le fait qui pourrait se déduire de la loi de Ritter, est le suivant : lorsque le nerf spinal ne donne plus de courans propres , qu'on découvre son prolongement qui est caché dans les muscles de la cuisse ; si on touche les muscles avec cette partie , on aura encore de très fortes contractions. Ce cas diffère de celui de Ritter , le courant propre étant la cause de la contraction.

Je reviens maintenant aux caractères tranchés qui distinguent le courant propre de la grenouille , d'un courant thermo-électrique , ou électro-chimique. D'abord , le sens du courant est tout-à-fait opposé à celui qu'on lui verrait s'il avait une origine chimique , ou au moins il faudrait supposer les muscles chargés d'alcali , et les nerfs d'acide , ce qui est contraire à tout ce que nous savons de leur composition chimique. J'ai découvert après cela deux différences extrêmement tranchées. Je compare le

courant propre de la grenouille à un courant développé par le contact d'une solution d'acide nitrique et d'une de potasse. Lorsque j'ai constaté l'existence de la contraction, en mettant en contact muscles et nerfs, et en faisant passer le courant d'origine électro-chimique, je lie avec un fil le nerf spinal ou crural à la moitié de sa longueur; je replie alors la cuisse au dessus de la ligature : il n'y a plus de contraction; je touche au dessous : elle existe comme auparavant. Alors je fais passer le courant électro-chimique, et je trouve qu'il excite la contraction, soit qu'il passe au dessus ou au dessous de la ligature. Une autre différence, qui n'est pas moins tranchée, c'est que, tandis que le courant propre se prolonge même pendant une demi-heure, le courant électrique, au contraire, produit par les deux solutions acide et alcaline (à peu près 1/40 d'acide et d'alcali), n'excite plus de contractions.

J'ajouterai, enfin, que la ligature du nerf ne détruit en rien sa conductibilité. En effet, j'ai fait passer le courant d'un couple, dans le même temps, par les deux filets nerveux spinaux d'une grenouille, et par un galvanomètre. J'ai attendu, pour lier le nerf, que l'aiguille se fixât : au moment de l'opération, on observe dans celle-ci un petit mouvement, qui quelquefois est en plus et quelquefois en moins, après quoi elle s'arrête comme auparavant. Ce mouvement n'est donc pas dû à un affaiblissement de conductibilité produit dans le nerf par la ligature, ni à une plus grande intensité du courant dû à l'action chimique des deux solutions, puisque ce dernier courant cesse de faire contracter la grenouille avant le

courant propre. Tout ce qu'on peut conclure de ces recherches sur le courant propre de la grenouille, est ce qui suit :

1° Le courant propre de la grenouille doit avoir la même origine que le courant qui est produit dans le cerveau de la torpille, et qui va charger l'organe ;

2° Ce courant ne peut se développer et exciter de contractions, ou fonctionner, en général, par les nerfs, sans que l'organisation du nerf même, dans toute sa ramification successive, soit intacte.

Il me semble encore qu'on peut assez bien comprendre les faits établis sur le courant propre. Lorsque le circuit nerveux, en y comprenant le cerveau, la moelle, les nerfs, est complet, le fluide électrique doit y circuler d'une manière complète, et il n'y a pas de raison pour qu'on en puisse distraire une partie. Ce n'est que quand l'animal est sur-excité qu'on parvient à en constater la présence. On conçoit, d'après cela, comment le courant propre disparaît sur l'animal vivant. Mais si ce circuit est détruit, ce qui arrive lorsqu'on tue la grenouille et qu'on la prépare à la manière de Galvani, l'électricité peut alors changer de route : on voit effectivement ce courant propre être plus fort sur la grenouille morte, et très souvent on l'a sur la grenouille morte, tandis qu'on ne parvient pas à l'observer sur l'animal vivant. Il n'est donc plus difficile de concevoir pourquoi nous n'avons pas encore réussi à avoir des indices de courant dans les nerfs.

J'espère qu'on ne jugera pas, après cela, que j'admets des forces vitales inconnues. Loin de moi cette idée ; je n'ai jamais vu dans les fonctions organiques que les effets

des grandes forces physiques, des agens généraux, agissant à travers cette *mystérieuse* disposition moléculaire qu'on appelle organisation. Je suis bien content, dans l'intérêt de la science, de voir un des plus grands physiologistes de notre époque pousser dans ce sens ses recherches et ses importants travaux de physiologie.

Quant à la torpille, le problème de sa fonction électrique me semble aujourd'hui plus clairement posé qu'il ne l'était. Il y a dans la torpille, comme dans tous les animaux, des réactions physiques, chimiques (vitales), qui développent des courans électriques; il y a chez elle un organe spécial dans lequel le courant électrique introduit par les nerfs se condense et donne lieu à la décharge électrique propre à ce poisson.

CHAPITRE SIXIÈME.

Analyse chimique de la substance de l'organe.

J'ai analysé la substance de l'organe d'une torpille de moyenne grandeur, après l'avoir dépoignée de toutes les membranes, des muscles et des gros troncs nerveux qui y sont attachés. J'ai commencé par déterminer la quantité d'eau qu'elle contient, et j'ai procédé par la méthode ordinaire. Dans une première expérience, j'ai obtenu, de 1120 parties de substance, 104 de produit desséché; dans une seconde expérience, de 1307, 136 parties desséchées. La quantité moyenne d'eau se réduit ainsi à 903,4 sur 1000 de la substance de l'organe. L'analyse du produit desséché a été faite en le traitant avec de l'alcool

à 36°, et en renouvelant trois fois cette dissolution à des intervalles de 24 heures. J'ai repris le résidu par le même alcool bouillant, et j'ai renouvelé deux fois ce traitement. Enfin, le reste a été traité par l'eau bouillante, et ensuite par l'acide acétique concentré. Voici le résultat : 6^{sr},65 du produit desséché m'ont donné :

3^{sr},171 substance dissoute dans l'alcool froid (A).

0^{sr},893 substance dissoute dans l'eau bouillante (B).

2^{sr},587 substances insolubles dans l'alcool (C).

Les produits A et B se composent de muriate de soude, de lactate de potasse, d'acide lactique, d'extrait de viande de Berzélius, de phocénine, d'une substance grasse, analogue à l'élaïne du cerveau, et enfin d'une substance grasse, solide à la température ordinaire. Le produit C est formé presque entièrement d'albumine et de quelques traces de gélatine.

Lorsqu'on évapore la solution alcoolique obtenue à froid, il se forme d'abord des couches cristallines, puis des gouttes d'une huile jaunâtre : celles-ci se déposent au fond du liquide. Ce liquide est extrêmement acide et forme un précipité avec une infusion de noix de galle. En évaporant toute la solution, il reste une masse jaune-verdâtre, huileuse, très acide et déliquescente. Elle se dissout presque entièrement dans l'eau en faisant une espèce d'émulsion. Elle dégage une odeur d'huile de poisson rance. La potasse dissout la substance grasse, détruit l'odeur et neutralise le liquide ; l'acide tartrique ajouté rétablit l'acide gras, et donne par l'évaporation et la distillation de l'acide lactique et phocénique. Le produit de

l'alcool bouillant donne encore de l'acide lactique et une substance grasse solide, qui, traitée par l'acide nitrique, donne des traces de soufre et de phosphore. La substance insoluble dans l'alcool, bouillie dans de l'eau distillée, donne une solution d'un blanc sale qui se trouble par le bichlorure de mercure; l'infusion de noix de galle y donne un précipité floconneux qu'on dissout en partie en chauffant le liquide. Enfin, le résidu est soluble, surtout à chaud, dans les acides et dans les solutions acides alcalines. Ce n'est que de l'albumine pure (1).

La substance albumineuse qui recouvre le cerveau ne diffère de la substance de l'organe que par une plus grande quantité d'eau.

Il me serait impossible de ne pas faire remarquer l'analogie qui existe entre la composition de la matière cérébrale, et celle de l'organe électrique de la torpille, que nous venons d'analyser.

(1) Lorsque la substance desséchée de l'organe est traitée par trois fois avec l'éther froid et qu'on évapore la solution, on obtient une matière grasse, jaunâtre, d'apparence nacrée, qui se dissout faiblement dans l'éther et l'alcool froid; elle est sans saveur, d'une odeur fade, et se saponifie par la potasse; brûlée et calcinée dans un creuset de platine, elle laisse une cendre acide, et traitée par l'acide nitrique bouillant, elle donne des traces d'acide sulfurique et phosphorique. C'est donc de la stéarine cérébrale.

Description de deux Appareils pour trouver et déterminer les Gaz contenus dans les Vapeurs des Fumerolles, et l'Acide Carbonique dans les Eaux minérales ;

PAR H. ABICH.

L'expérience m'a fait connaître les difficultés qui s'opposent à l'analyse des fluides élastiques dégagés par les fumerolles des solfatures, comme dans l'intérieur des cratères des volcans pendant le cours de leurs phénomènes d'éruptions périodiques. « Recueillir avec fidélité et dans toutes les localités des quantités quelconques du gaz à examiner, sans le moindre accès de l'air atmosphérique, » c'est la première condition de cette sorte de recherches. Je fus cependant convaincu, par des expériences multipliées, qu'à l'aide des appareils (proposés jusqu'ici), il est impossible d'atteindre parfaitement ce but, et je fus amené enfin à la composition d'un appareil qui remplissait à ma satisfaction cette condition nécessaire. La simplicité de sa composition et la facilité de recevoir (à l'aide de cet appareil) les résultats qualitatifs surs et prompts sans être gêné par le dégagement des vapeurs chaudes et parfois irrespirables, sont des qualités qui justifieront peut-être une description plus détaillée. Voilà la composition de l'appareil : une bouteille de verre fort, et autant cylindrique que possible, est

perforée immédiatement au dessus du fond. L'ouverture se ferme hermétiquement par un bouchon de liège qui donne passage, dans l'intérieur de la bouteille, à un tube de verre A recourbé deux fois à angle droit selon la figure 18. Le genou supérieur du tube se trouve de niveau avec la partie inférieure du bouchon qui ferme hermétiquement le goulot de la bouteille traversée par le tube B ouvert qui descend jusqu'au fond, et dont le genou extérieur est muni d'un tube en caoutchouc pour y appliquer à volonté un tube d'allongement C. Au moyen de cet appareil, on parvient à recueillir avec sûreté les gaz mêmes de telles localités qui, comme cela arrive souvent, ne permettent qu'une approche momentanée, bien loin d'un séjour plus long et de l'application immédiate des mains, tant qu'elles soient bien défendues. On assujétit l'appareil sur un petit support convenable dans le voisinage le plus près possible du lieu où se dégagent les vapeurs à examiner, puis l'on enfonce profondément dans l'intérieur de la fumerolle le tube d'allongement C. Après avoir exposé ce tube quelque temps au passage des vapeurs, on l'unit hermétiquement au tube B à l'aide du tube en caoutchouc ; puis on n'a qu'à tourner et abaisser le tube A dans le bouchon pour faire écouler l'eau ou le mercure et entrer le gaz dans la bouteille, dont l'accès peut être arrêté à volonté par le refroidissement du tube dans sa position antérieure. En prenant soin de ne pas trop diminuer le fluide qui retient le gaz, l'appareil reste fermé après la séparation du tube C, pendant un mouvement très fort même en vertu du tube B. On voit bien qu'avec un flacon gradué et un petit appareil pneumati-

que à mercure, sous forme d'une capsule de bois dur, ajustée convenablement au flacon, on arrive facilement à faire l'analyse quantitative même d'un mélange de gaz. Pour déterminer la quantité de l'acide carbonique, par exemple, dans un mélange de gaz, pourvu qu'il n'y soit pas mêlé avec des gaz susceptibles d'être absorbés aussi par l'hydrate potassique, on n'a qu'à employer ce dernier, recueillir le gaz sur du mercure, et après avoir placé le flacon dans la capsule remplie de mercure, couper le tube A tout près du tube, pour apercevoir l'absorption de l'acide carbonique dont le volume est annoncé immédiatement par l'échelle de la bouteille même.

Quand on se sert des liqueurs réactives pour recueillir les gaz, l'appareil devient plus propre encore pour déterminer avec sûreté la présence des différens gaz dans un mélange. Il est facile d'augmenter la quantité du précipité en faisant traverser de nouveaux volumes du gaz par la même solution, et je crois bien qu'au moyen de ce procédé on saurait faire des conclusions approximatives même sur la quantité de certains gaz dans un volume donné du mélange.

A l'aide de cet appareil simple, je me suis convaincu bien des fois de la présence de l'acide carbonique, hydrochlorique, sulfurique et hydrocyanique dans les vapeurs des localités où l'emploi d'une des manières ordinaires à recueillir le gaz n'aurait jamais pu donner des résultats exacts. C'est pourquoi je crois pouvoir recommander l'instrument surtout au géologue voyageur, qui se trouve rarement en état de porter avec lui des appareils plus compliqués. Deux ou trois bouteilles ajustées de la ma-

nière décrite, quelques tubes de réserve de différentes épaisseurs, recourbés antérieurement et effilés en pointe fine pour les pouvoir élargir facilement ou fermer au chalumeau, selon le besoin ; une bouteille remplie d'eau distillée ou de pluie et quelques dissolutions concentrées des réactifs nécessaires, suffisent presque dans tous les cas, et peuvent être transportés sans difficultés sur les lieux qui promettent un champ riche pour ces sortes de recherches.

J'ajoute ici la description d'un second appareil (*fig. 19*) dont je me suis servi avec succès pour déterminer l'acide carbonique libre dans les eaux minérales. L'appareil, sinon parfait de toutes parts, permet de précipiter d'une manière prompte et simple, et sans la moindre perte possible, l'acide carbonique immédiatement dans la source même : ce qui saurait rendre son usage très propre peut-être dans des courses rapides. Un cylindre suffisamment large et soigneusement gradué est fermé hermétiquement par un bouchon fort de liège ; le bouchon est percé de deux trous dans lesquels on adapte les tubes de verre ouverts A et B. Le tube A, coupé tout près du bouchon, descend jusqu'au fond de la bouteille. Le second tube B, à peu près de la même longueur, doit être susceptible de souffrir le mouvement de bas en haut dans le bouchon, sans que celui-ci perde sa fermeture hermétique. L'emploi de l'appareil au moyen d'une dissolution d'un réactif capable de précipiter l'acide carbonique, est simple. On sait, par des expériences préalables, combien il faut employer d'une dissolution de chlorure barytique mêlée d'ammoniaque, pour précipiter tout l'acide carbonique

dans un volume d'eau égal à la capacité du cylindre. Une quantité un peu plus que suffisante pour ce but est versée dans le cylindre et mesurée exactement au moyen de l'échelle du dernier ; puis on retire le tube B jusqu'à ce que son ouverture inférieure se trouve encore peu éloignée du bouchon , et plonge l'appareil aussi profondément dans la source , que le bout du tube reste encore visible à la surface de l'eau. Lorsque le liquide est arrivé dans le cylindre jusqu'à l'extrémité inférieure du tube B, tout l'acide carbonique libre, comme celui des carbonates et bicarbonates alcalins et terreux dissous dans l'eau, se trouve parfaitement précipité sans que la moindre partie puisse s'échapper et se trouver ainsi perdue.

On retire l'appareil, et on le porte chez soi, ou, ce qui vaut mieux, on donne le temps au précipité de se déposer, et après l'avoir séparé par la filtration du liquide sur les lieux mêmes, on le conserve pour le soumettre à des recherches ultérieures dans un petit flacon garni d'un bouchon usé à l'émeri. Il va sans dire qu'il doit être l'objet d'une autre analyse à part, à déterminer dans l'eau la quantité des carbonates et bicarbonates alcalins et terreux pour pouvoir corriger l'acide carbonique obtenu par le précipité.

Nouvelle Simplification de l'Eudiomètre de Volta.

L'eudiomètre de Volta, tel que cet illustre physicien l'avait fait connaître, était défectueux en ce que, après la détonation, il s'y faisait un vide à la faveur duquel l'air contenu dans l'eau s'en dégagait et augmentait les résidus. J'avais remédié à ce grave inconvénient au moyen d'un petit appareil à soupape, adapté à la base du tube eudiométrique, qui fermait exactement l'eudiomètre au moment de la détonation, et qui, immédiatement après, permettait à l'eau d'y entrer, et empêchait ainsi le vide d'avoir lieu. Ce petit appareil à soupape, quoique très simple, gêne un peu les transvasemens de gaz, et pour les rendre plus faciles, j'en ai débarrassé entièrement l'eudiomètre en le fixant à la planchette même de la cuve à eau. Voici en quoi il consiste :

B (*fig. 13*) est un bouchon en liège, conique dans sa moitié inférieure, par laquelle il se fixe solidement dans la planchette avec du mastic. Ce bouchon est percé dans sa longueur, et pour qu'il ne s'affaisse pas sous la compression qu'il doit éprouver, on introduit dans toute la longueur du trou un tube *a, a*, en verre ou en métal. Le trou est fermé en haut par un petit disque de fer blanc *d*, portant une queue en fil de cuivre, laquelle est destinée à ramener le disque sur le trou après chaque explosion. Cette soupape, très mobile, se tient par son poids appliquée sur le trou qu'elle ferme exactement

pendant l'explosion , et se soulève incontinent après pour laisser entrer l'eau qui doit remplir le vide produit dans l'eudiomètre.

L'instrument est représenté en place dans la figure 14, qui n'a pas besoin de description. Si la tablette T (fig. 15) était en métal , et conséquemment peu épaisse , on lui ferait souder inférieurement un anneau conique *nn*, taraudé intérieurement pour recevoir et fixer le bouchon de liège à soupape. Avant de déterminer l'explosion dans l'eudiomètre , on le pose sur le bouchon , taillé exprès pour le fermer exactement , et on le presse avec force d'une main sur sa base qui doit être bien plane. J'ai essayé de fermer l'eudiomètre avec le bouchon à soupape, sans le fixer à la tablette de la cuve ; mais il a été constamment projeté par la force d'explosion. Il faudrait , pour le retenir , que le bas de l'eudiomètre fût taraudé. Au reste , la disposition que je viens de décrire me paraîtrait encore préférable. G.-L.

Moyen simple de faire servir un Fourneau ordinaire de Fourneau à l'oufle.

Soit C (fig. 16) un creuset ordinaire au fond duquel on fait un petit trou *t*. Ce creuset ainsi préparé sert de moufle dans un grand nombre d'occasions.

S'agit-il d'opérer une calcination dans un petit creuset *c*? on le place sur un fromage en terre *f*, et on le recou-

vre avec le creuset C. Le tout étant mis sur la grille d'un fourneau, on fait du feu, comme d'ordinaire, suivant le besoin. L'air pénètre dans le creuset par les trous *o*, *o* de la grille et s'échappe par le trou supérieur *t*; en sorte que l'air vicié est constamment renouvelé par de l'air frais. On peut, pour obtenir une température élevée, recouvrir le creuset C de charbon, mais alors il faut placer sur le trou *t* un fragment de creuset qui, sans le fermer, empêche des parcelles de charbon d'y pénétrer.

Vent-on oxider des planures du cuivre pour l'analyse organique ?

Le même creuset C (*fig. 17*) est rempli de planures; on le ferme avec un têt à rôtir *u u*, sur le fond duquel on pratique quatre ou cinq petits trous avec la pointe d'un clou; on lute le creuset au têt, puis on renverse le creuset et on le place immédiatement sur la grille d'un fourneau. Le têt servira de fromage. En portant le creuset au rouge obscur, le cuivre s'oxidera rapidement.

Ces deux applications suffiront pour montrer le parti qu'on peut tirer de cette nouvelle espèce de moufle.

G.-L.

OBSERVATIONS METEOROLOGIQUES — DECEMBRE 1837.

| Jours. | heures du matin. | | | Midi. | | | 3 heures du soir. | | | 9 heures du soir. | | | Thermomètre. | | ÉTAT DU CIEL A MIDI. | VENTS A MIDI. |
|--------|------------------|--------|------------------|--------|--------|------------------|-------------------|--------|------------------|-------------------|--------|------------------|--------------|--------|-----------------------------------|----------------------|
| | Barom. | Therm. | H ^{gr.} | Barom. | Therm. | H ^{gr.} | Barom. | Therm. | H ^{gr.} | Barom. | Therm. | H ^{gr.} | Maxim. | Minim. | | |
| | à o°. | extér. | | à o°. | extér. | | à o°. | extér. | | à o°. | extér. | | | | | |
| 1 | 756,72 | + 7,0 | | 757,72 | + 10,0 | | 758,41 | + 10,6 | | 761,52 | + 6,5 | | + 10,9 | + 5,0 | Couvert. | S. O. |
| 2 | 764,50 | + 4,1 | | 765,04 | + 4,0 | | 764,99 | + 5,2 | | 766,08 | + 3,4 | | + 4,0 | + 2,8 | Brouillard très épais. | E. |
| 3 | 766,93 | + 2,2 | | 766,71 | + 2,4 | | 766,60 | + 2,1 | | 766,85 | + 1,4 | | + 2,4 | + 1,0 | Couvert. | E. |
| 4 | 768,18 | + 0,4 | | 767,80 | + 2,8 | | 766,95 | + 2,8 | | 767,27 | + 0,5 | | + 5,0 | + 0,5 | Vapoureux. | N. E. |
| 5 | 764,14 | + 1,1 | | 762,55 | + 3,1 | | 761,51 | + 3,4 | | 760,46 | + 2,1 | | + 5,8 | + 0,2 | Beau ciel. | E. |
| 6 | 756,84 | + 1,9 | | 755,74 | + 2,5 | | 754,18 | + 2,0 | | 752,41 | + 1,5 | | + 5,0 | + 0,5 | Très nuageux. | E. N. E. |
| 7 | 750,51 | + 2,3 | | 749,94 | + 4,0 | | 749,74 | + 4,1 | | 750,41 | + 4,2 | | + 4,4 | + 0,4 | Couvert, pluie. | E. N. E. |
| 8 | 755,28 | + 2,2 | | 752,46 | + 3,4 | | 751,56 | + 3,5 | | 752,20 | + 0,9 | | + 5,4 | + 1,4 | Couvert, pluie. | S. S. E. |
| 9 | 750,28 | + 2,2 | | 750,45 | + 5,5 | | 750,65 | + 2,0 | | 752,88 | + 1,5 | | + 5,9 | + 0,2 | Brouillard très épais. | N. |
| 10 | 756,74 | + 0,8 | | 756,48 | + 0,5 | | 756,24 | + 0,4 | | 755,68 | + 1,0 | | + 1,8 | + 1,4 | Brouillard très épais. | N. N. E. |
| 11 | 756,74 | + 0,3 | | 756,91 | + 1,4 | | 756,96 | + 1,7 | | 757,71 | + 1,0 | | + 1,8 | + 0,2 | Quelques éclaircies. | E. N. E. |
| 12 | 757,98 | + 0,4 | | 757,50 | + 0,8 | | 756,87 | + 0,4 | | 756,48 | + 0,1 | | + 0,2 | + 0,9 | Couvert. | N. O. |
| 13 | 757,54 | + 1,5 | | 758,00 | + 3,5 | | 758,94 | + 5,0 | | 760,67 | + 5,0 | | + 5,0 | + 0,2 | Couvert. | O. N. O. |
| 14 | 763,14 | + 1,4 | | 764,86 | + 5,2 | | 764,75 | + 5,0 | | 766,05 | + 0,4 | | + 5,9 | + 1,6 | Beau ciel. | E. N. E. |
| 15 | 765,98 | + 2,9 | | 762,55 | + 0,2 | | 761,48 | + 0,2 | | 761,20 | + 5,2 | | + 0,7 | + 4,5 | Beau ciel. | S. E. |
| 16 | 759,41 | + 5,2 | | 758,85 | + 2,8 | | 757,29 | + 5,2 | | 757,75 | + 2,0 | | + 4,4 | + 5,1 | Beau ciel. | S. S. E. |
| 17 | 758,05 | + 2,5 | | 756,88 | + 6,4 | | 754,91 | + 7,5 | | 755,56 | + 2,7 | | + 7,6 | + 1,1 | Beau ciel. | S. |
| 18 | 750,19 | + 8,7 | | 751,55 | + 11,2 | | 751,24 | + 12,5 | | 755,29 | + 10,0 | | + 12,9 | + 2,1 | Couvert. | S. S. O. |
| 19 | 760,75 | + 8,1 | | 760,95 | + 10,1 | | 760,57 | + 10,2 | | 757,42 | + 11,0 | | + 11,2 | + 6,5 | Couvert. | O. |
| 20 | 755,59 | + 14,6 | | 751,59 | + 15,0 | | 748,82 | + 14,5 | | 748,71 | + 9,7 | | + 15,1 | + 11,0 | Couvert. | S. O. |
| 21 | 751,92 | + 8,0 | | 755,58 | + 7,5 | | 758,04 | + 6,0 | | 765,02 | + 5,5 | | + 8,0 | + 4,8 | Couvert. | N. O. |
| 22 | 765,10 | + 8,0 | | 762,51 | + 6,4 | | 761,54 | + 6,7 | | 760,20 | + 7,1 | | + 8,2 | + 5,6 | Couvert. | O. |
| 23 | 759,28 | + 10,4 | | 758,29 | + 11,4 | | 757,80 | + 11,5 | | 758,65 | + 9,4 | | + 11,4 | + 8,0 | Couvert. | O. S. O. |
| 24 | 761,01 | + 10,6 | | 760,17 | + 11,9 | | 759,55 | + 11,6 | | 760,06 | + 11,2 | | + 11,9 | + 9,1 | Couvert. | O. S. O. |
| 25 | 758,88 | + 11,9 | | 758,12 | + 14,1 | | 758,20 | + 12,6 | | 759,14 | + 10,4 | | + 14,1 | + 9,5 | Nuageux. | O. S. O. |
| 26 | 757,25 | + 8,9 | | 755,54 | + 9,1 | | 754,44 | + 8,8 | | 751,99 | + 5,8 | | + 9,2 | + 8,5 | Couvert. | S. E. |
| 27 | 755,40 | + 6,0 | | 754,18 | + 8,0 | | 754,60 | + 8,2 | | 756,06 | + 4,2 | | + 8,4 | + 5,9 | Couvert. | E. |
| 28 | 757,11 | + 2,2 | | 756,62 | + 5,2 | | 756,19 | + 4,5 | | 756,50 | + 5,4 | | + 4,5 | + 1,1 | Brouillard très épais. | S. E. |
| 29 | 756,92 | + 2,6 | | 756,89 | + 7,6 | | 756,78 | + 9,1 | | 758,12 | + 6,9 | | + 9,2 | + 2,1 | Beau ciel. | S. E. |
| 30 | 760,17 | + 5,0 | | 760,05 | + 6,4 | | 759,55 | + 7,4 | | 760,15 | + 5,2 | | + 7,4 | + 4,5 | Brouillard très épais. | S. E. |
| 31 | 760,19 | + 5,5 | | 759,97 | + 7,8 | | 759,62 | + 8,7 | | 759,94 | + 5,2 | | + 9,5 | + 2,2 | Très nuageux. | S. |
| 1 | 758,77 | + 2,5 | | 758,49 | + 5,5 | | 758,06 | + 5,4 | | 758,56 | + 2,2 | | + 4,1 | + 0,7 | Moyenne du 1 ^{er} au 10. | Pluie en centimètres |
| 2 | 758,51 | + 5,1 | | 757,94 | + 5,2 | | 758,06 | + 5,6 | | 757,46 | + 5,6 | | + 6,5 | + 0,8 | Moyenne du 11 au 20. | Cour. 2,075 |
| 3 | 758,92 | + 7,1 | | 758,76 | + 8,5 | | 758,56 | + 8,6 | | 759,56 | + 7,4 | | + 9,5 | + 5,2 | Moyenne du 21 au 31. | Terrasse . . . 1,760 |
| | 758,59 | + 4,2 | | 758,15 | + 5,7 | | 757,68 | + 5,8 | | 758,19 | + 4,4 | | + 6,6 | + 2,2 | Moyennes du mois | + 4,4 |

Fig. 5.

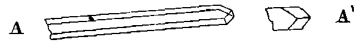


Fig. 6.

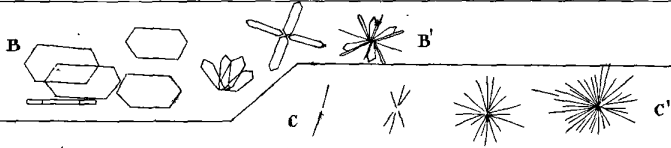


Fig. 7.

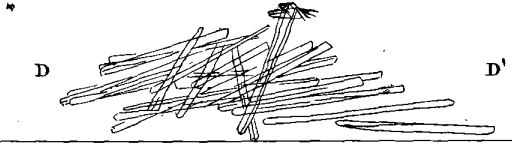


Fig. 8.

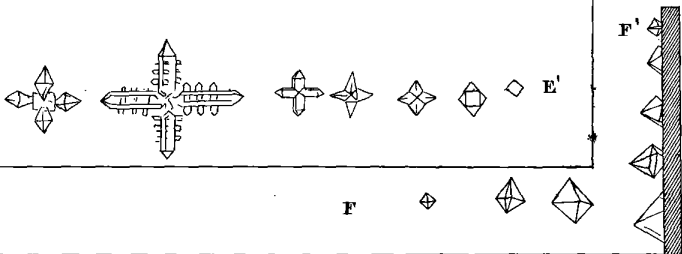


Fig. 10.



Fig. 11.

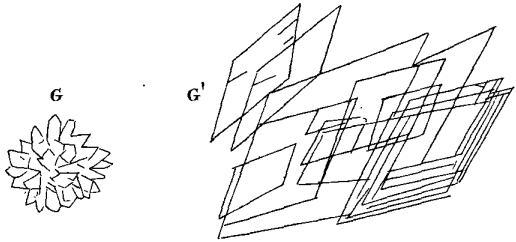


Fig. 12.

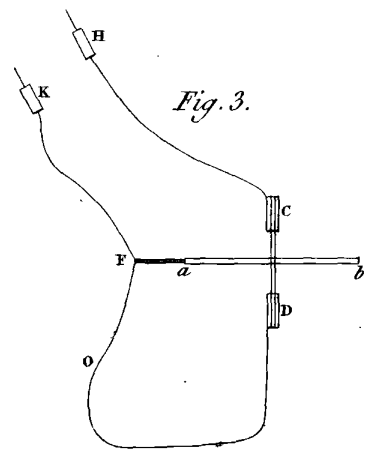
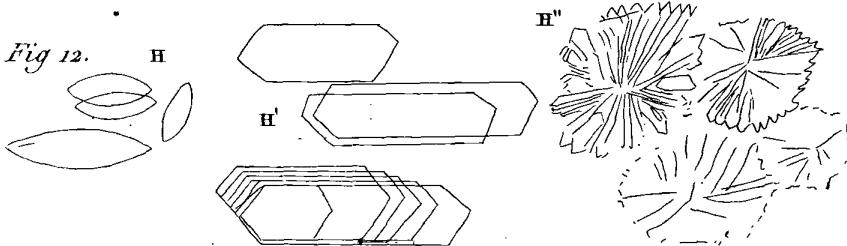


Fig. 3.

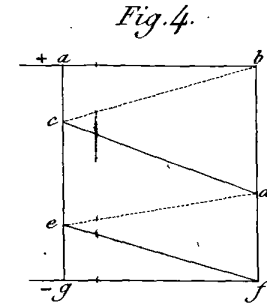


Fig. 4.

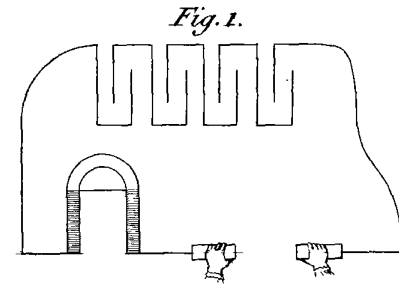


Fig. 1.

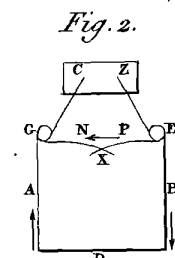


Fig. 2.

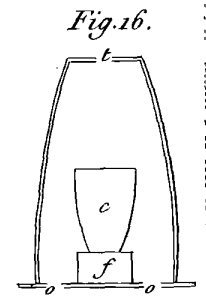


Fig. 16.

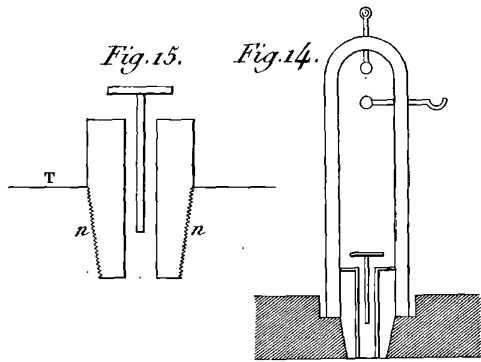


Fig. 15.

Fig. 14.

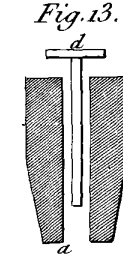


Fig. 13.

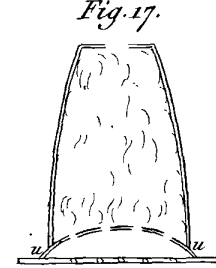


Fig. 17.

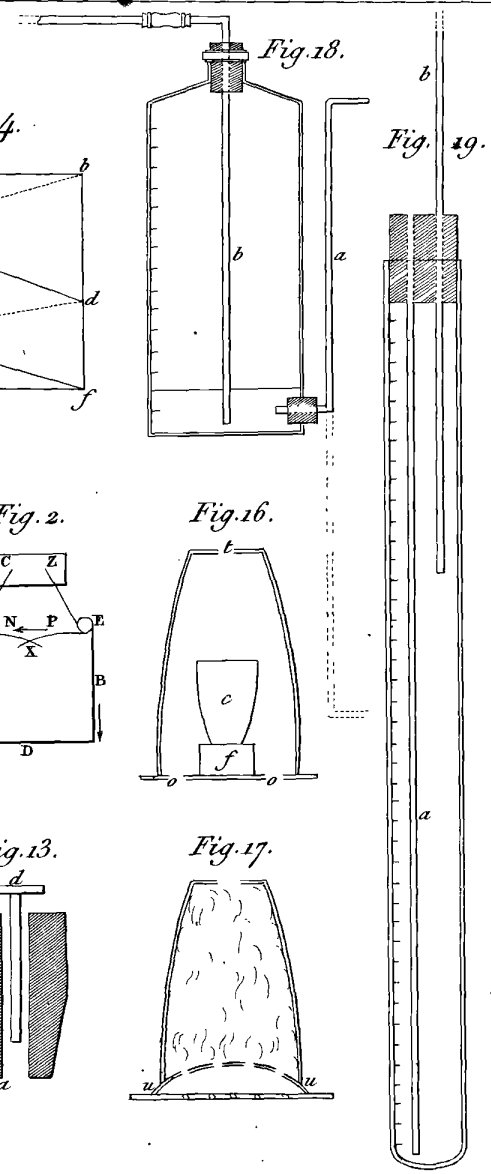


Fig. 18.

Fig. 19.

TABLE DES MATIÈRES

CONTENUES

DANS CE VOLUME.

| | |
|---|-----|
| De l'Induction d'un Courant sur lui-même; par M. A. MASSON. | 5 |
| Mémoire sur les Acétates et le Protoxide de Plomb; par M. PAYEN. | 37 |
| Recherches chimiques sur la Teinture; par M. CHEVREUL. | 67 |
| Description et Usage de la Balance électro-magnétique et de la Pile à courans constans; par M. BECQUEREL. | 84 |
| Nouvelles Observations sur les Chaux hydrauliques magnésiennes; par M. VICAT. | 93 |
| Sur la Densité des Argiles cuites à diverses Températures; par M. AUG. LAURENT. | 96 |
| Action du Fer sur l'Acide Benzoïque à une température élevée; par M. FÉLIX D'ARCET. | 99 |
| Analyse de la Nontronite trouvée aux environs d'Autun; par M. JACQUELAIN. | 101 |
| De l'Action de l'Acide Sulfurique anhydre sur le Monohydrate de Méthylène; par V. REGNAULT. | 106 |
| Sur le Chloréthéral; par M. FÉLIX D'ARCET. | 108 |
| Action du Fer sur le Camphre à une température élevée; par M. FÉLIX D'ARCET. | 110 |
| Observations météorologiques du mois de septembre. | 112 |
| Mémoire sur quelques Combinaisons du Bismuth; par M. JACQUELAIN. | 113 |

| | |
|--|-----|
| Recherches diverses de Chimie organique ; par M. AUG. LAURENT. | 136 |
| Sur une nouvelle Série des Combinaisons volatiles du Chlore ; par HENRI ROSE. | 213 |
| Observations météorologiques du mois d'octobre. | 224 |
| Sur la Propagation du Courant Electrique dans les Liquides ; par M. CHARLES MATTEUCCI. | 225 |
| Recherches diverses de Chimie organique ; par M. AUG. LAURENT. | 314 |
| Observations météorologiques du mois de novembre. | 336 |
| Recherches sur les Combustibles minéraux ; par M. V. REGNAULT. | 337 |
| Sur la manière de se comporter de l'Hydrogène phosphoré envers les Dissolutions mercurielles ; par HENRI ROSE. | 366 |
| Sur le Bichromate de Perchlorure de Chrome ; par M. WALTER. | 387 |
| Recherches physiques , chimiques et physiologiques sur la Torpille ; par M. CHARLES MATTEUCCI. | 396 |
| Description de deux Appareils pour trouver et déterminer les Gaz contenus dans les Vapeurs des Fumerolles , et l'Acide Carbonique dans les Eaux minérales ; par H. ABICH. | 438 |
| Nouvelle Simplification de l'Eudiomètre de Volta ; par M. GAY-LUSSAC. | 443 |
| Moyen simple de faire servir un Fourneau ordinaire de Fourneau à Moufle ; par M. GAY-LUSSAC. | 444 |
| Observations météorologiques du mois de décembre. | 446 |

FIN DE LA TABLE.