

ANNALES
DE
CHIMIE.

IMPRIMERIE DE H.-L. PERRONNEAU.

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

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

30 Avril 1812.

TOME QUATRE-VINGT-DEUX.

A PARIS,

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



ANNALES DE CHIMIE,

OU

RECUEIL DE MÉMOIRES

CONCERNANT LA CHIMIE

ET LES ARTS QUI EN DÉPENDENT.

S U I T E

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

PAR M. J. BERZELIUS.

β) *Combinaisons de l'eau avec des bases salines.*

La quantité de gaz hydrogène qui se dégage pendant la réduction des alcalis fixes, par le moyen du fer incandescent, prouve

que ces alcalis ont la propriété de retenir une certaine quantité d'eau avec une telle affinité, que la seule élévation de la température ne suffit point pour la dégager. Plusieurs chimistes ont tâché de déterminer la quantité d'eau qui se trouve dans les alcalis fixes fondus au feu. Leurs expériences ont donné des résultats un peu différens les uns des autres ; mais on voit clairement qu'ils tournent autour du même point.

Comme il est très-difficile, ou peut-être même impossible d'obtenir un alcali caustique, qui, étant fondu au feu soit complètement libre d'acide carbonique, ou d'autres substances qui contribueraient à donner un résultat erroné ou moins exact, j'ai choisi parmi les terres alcalines la chaux et la magnésie, pour m'en servir dans mes recherches sur la quantité d'eau que peuvent absorber ces bases, et je suis persuadé que ce que les expériences prouvent de deux de ces bases, doit aussi être considéré comme prouvé quant aux autres. C'est-à-dire que l'eau, qui dans ce cas joue le rôle d'acide ou de corps électro-positif, a la propriété qu'ont les acides de présupposer la même quantité d'oxygène dans les bases, avec lesquelles elle donne une combinaison pour ainsi dire neutre.

A) *La chaux.* Pour obtenir cette terre parfaitement pure, j'ai brûlé du marbre de Carare, et j'ai éteint la chaux vive avec de l'eau pure; je l'ai fait sécher, et enfin je l'ai brûlée dans un creuset de platine à un feu suffisant pour rendre la chaux caustique. La chaux ainsi obtenue, je l'ai fait dissoudre dans de l'acide muriatique sans le moindre dégagement d'acide carbonique, et en produisant une solution parfaitement limpide. Je mêlai 10 grammes de cette terre avec une quantité d'eau suffisante pour l'éteindre, et je fis sécher la terre humide dans un creuset de platine sur la flamme d'une lampe à esprit de vin. Elle avait gagné 3,21 grammes en poids. Dans une autre expérience 30 grammes de la même terre avaient gagné 9,75 grammes en poids, ce qui fait 32,5 pour 100. Dans cette dernière expérience, faite dans le même creuset avec une plus grande quantité de chaux, la dessiccation durait plus longtems, et la chaux avait par conséquent du tems pour absorber une petite quantité d'acide carbonique. Si nous supposons que dans la première expérience cette circonstance n'avait presque pas eu lieu, 100 parties de chaux pure, qui contiennent 28,16 parties d'oxygène, se combinent avec 32,1 parties d'eau, lesquelles con-

tiennent 28,5 parties d'oxygène. Cette expérience prouve donc que l'eau qu'absorbe la chaux pure, contient une quantité d'oxygène, égale à celle contenue dans la chaux.

B) La magnésie. Pour répéter cette expérience avec la magnésie, il me fallait connaître la quantité d'oxygène qui se trouve dans cette terre, ce qui se fit aisément par le calcul, d'après la composition du sulfate de magnésie.

a) 10 grammes de sulfate de magnésie, privé de son eau de cristallisation, produisirent avec du muriate de baryte 19,43 gramm. de sulfate de baryte, égaux à 6,664 grammes d'acide sulfurique. ♦

b) 5 grammes de magnésie pure (préparée de sulfate de magnésie précipité par une quantité de carbonate de potasse insuffisante pour précipiter toute la quantité de la terre contenue dans le sulfate) saturés avec de l'acide sulfurique, produisirent 14,772 parties de sulfate de magnésie neutre et exempt d'eau. En dissolvant de nouveau le sulfate qui avait été séché dans un feu très-vif, il laissa une petite quantité de magnésie non dissoute, ce qui prouve qu'un peu d'acide avait été dégagé par le feu. D'après cette

expérience, le sulfate de magnésie contient 66,1 parties d'acide sulfurique pour 100.

Quoiqu'il soit très-possible que cette dernière expérience ait donné un résultat qui se rapproche beaucoup plus de la vérité que celui de la première, il faut cependant employer celui-ci, parce que l'erreur qu'il peut y avoir est proportionnelle dans toutes les expériences sur lesquelles j'ai basé mes calculs. Nous supposons donc que le sulfate de magnésie est composé de la manière suivante :

Acide sulfurique.	66,64 .	100,00.
Magnésie.	53,36 .	50,06.

Il s'ensuit que la magnésie doit contenir 39,872 pour cent d'oxygène. D'après l'expérience *b*, elle n'en contient que 38,8, et d'après une analyse de muriate de magnésie que M. Hisinger a eu la bonté de me communiquer, cette terre n'en doit contenir que 38,3 pour cent.

10 grammes de magnésie pure, humectés avec de l'eau pure et séchés à la flamme d'une lampe à esprit de vin, produisirent, en différentes expériences, 14,2, 14,3, jusqu'à 14,4 grammes d'hydrate de magnésie; c'est-à-dire que 100 parties de magnésie avaient absorbé de 42 à 44 parties d'eau. Les 44 parties d'eau

contiennent 32,84 parties d'oxygène. Ces expériences indiquent donc que la magnésie, tout comme la chaux, se combine avec une quantité d'eau, dont l'oxygène est égal en quantité à celui de la terre. La différence des résultats dans ces expériences doit son origine à ce que la magnésie perd son eau à une plus basse température que la chaux, et que par conséquent une petite quantité de terre au fond du vaisseau en est privée, avant que l'intérieur soit parfaitement séché. J'observai dans ces expériences que la magnésie humide se réduisit aisément jusqu'à 14,7 grammes ; mais qu'il fallut une demi-heure pour la porter à 14,4 ou à 14,3 grammes.

Il paraît par ces expériences, que les alcalis fixes, ainsi que la baryte et la strontiane doivent observer les mêmes rapports avec l'oxygène de l'eau, c'est-à-dire que la portion de l'eau, que retiennent ces quatre substances, après avoir été rougies au feu, contient une quantité d'oxygène égale à celle de l'alcali ou de la terre. Ces hydrates, dans lesquels l'eau joue le rôle d'acide, ont la propriété de se combiner avec une nouvelle quantité d'eau, en forme d'eau de cristallisation, tout comme les combinaisons de l'eau avec les acides, dans lesquelles l'eau joue le rôle de base. La

potasse caustique, la baryte, etc., cristallisée, nous en fournissent des exemples.

MM. Berthollet, Davy et d'Arcet ont fait des expériences pour déterminer la quantité d'eau qui se trouve dans la potasse caustique fondue. En comparant leurs résultats, l'on trouve qu'ils s'approchent tous de 16,15 d'eau dans 100 parties de potasse, c'est-à-dire la quantité d'eau qui contient une égale quantité d'oxigène avec l'alcali. Je crois donc que nous pouvons les considérer comme de nouvelles preuves pour l'idée que je viens d'avancer. Par les expériences du savant Bucholz, faites avec la baryte, nous savons que les cristaux de cette terre perdent à-peu-près la moitié de leur poids dans le feu. Alors la baryte continue à être fondue, et le feu ne peut point la priver de l'eau qui reste et qui la rend fusible. D'après l'analogie avec la chaux et avec la magnésie, cette eau doit contenir la même quantité d'oxigène que la baryte, c'est-à-dire 100 parties de baryte fondue doivent contenir 10,59 parties d'eau; et si 200 parties de baryte cristallisée contiennent, d'après M. Bucholz, environ 100 parties d'eau de cristallisation, nous voyons que la quantité de cette eau doit être 9 ou 10 fois plus grande, que celle qui joue le rôle d'acide.

Il reste à déterminer, par des expériences plus exactes, lequel de ces deux, 9 ou 10, est le véritable multiplicateur.

La propriété des alcalis fixes ainsi que de la baryte et de la strontiane, de retenir l'eau dans la fusion au feu, nous procure un moyen de comparaison entre les puissances chimiques et les forces mécaniques. Nous savons qu'elle force il faut pour conserver l'eau en forme liquide dans des températures plus élevées; et peut-être ne serait-il pas possible d'obtenir un vaisseau que l'eau ne brisât point à la température de l'incandescence. Cela est cependant effectué par l'affinité des alcalis fixes et des terres précitées, quoique la présence de l'eau ne soit point nécessaire à leur existence. Nous voyons donc que l'affinité de ces substances avec l'eau est une force extrêmement grande, mais dont les bornes ne se laissent pas encore déterminer. La chaux et la magnésie perdent leur eau à une température beaucoup plus élevée que celle de l'eau bouillante, mais qui ne va cependant pas jusqu'au feu rouge. Il ne sera pas bien difficile de déterminer la hauteur du baromètre à laquelle l'ébullition de l'eau pure commencerait dans la température justement nécessaire pour pri-

ver l'une et l'autre de ces terres de son eau. Il est évident que dans cette expérience la pression du mercure est une puissance mécanique égale à l'affinité chimique de la terre avec l'eau. En comparant d'autres affinités chimiques avec celle-ci, nous parviendrons peut-être un jour à pouvoir comparer une affinité chimique quelconque avec la mesure commune de toutes les forces mécaniques, c'est-à-dire, avec la pesanteur.

C) *L'alumine.* Pour déterminer la composition de cette terre, je préparai du sulfate d'alumine en précipitant la terre de l'alun à l'aide de l'ammoniaque caustique, et en faisant dissoudre la terre dans de l'acide sulfurique, jusqu'à ce que l'acide ne put en recevoir davantage. Je fis évaporer la solution, je précipitai le sulfate neutre avec de l'alcool, et je lavai le précipité avec une nouvelle quantité d'alcool, afin d'éloigner tout acide sulfurique libre, qui aurait pû se trouver auprès du sulfate.

Le sulfate neutre avait le goût à-la-fois doux, acidule et très-astringent, précisément comme l'alun, mais un peu plus fort. Je le chauffai dans un creuset de platine sur la flamme d'une lampe à esprit-de-vin, en le pesant de tems en tems. Lorsqu'il ne perdait

plus rien en poids, je le considérai comme privé de son eau de cristallisation. Le sulfate d'alumine se fond à la chaleur, se gonfle, et laisse enfin une masse blanche et écumeuse, précisément ressemblante à l'alun brûlé. Dans cet état il a peu de goût, paraît terreux et indissoluble dans l'eau, mais en chauffant la liqueur, il se dissout enfin complètement. J'exposai 10 grammes du sel desséché à un feu très-vif, jusqu'à ce que la terre restante ne perdît plus rien lorsque je la chauffai de nouveau. Ces 10 grammes laissèrent 2,9932 grammes d'alumine. Le sulfate d'alumine est donc composé de la manière suivante :

Acide sulfurique. . . 70,066 . 100,00.

Alumine. 29,934 . 42,722.

Si 42,722 parties d'alumine contiennent 19,96 parties d'oxygène, cette terre en doit contenir 46,726 pour 100. J'essayai de produire l'hydrate de l'alumine en précipitant la terre d'alun avec de l'ammoniaque versé dessus en surabondance; mais l'hydrate ainsi obtenu contenait de l'acide sulfurique, qui se manifestait quand il fut calciné. L'alumine donne donc un sulfate à excès de base, que

l'ammoniaque ne décompose qu'imparfaitement. Je privai l'alumine de son acide sulfurique par le feu, et je la fis ensuite dissoudre dans de l'acide nitrique. La solution nitrique précipitée par de l'ammoniaque en surplus, donna un précipité très-volumineux, qui fut lavé, séché au soleil, réduit en poudre très-fine et lavé de nouveau dans de l'eau chaude, pour en éloigner les particules salines que le grand volume de la masse aurait pu retenir malgré le lavage sur le filtre. La terre séchée de nouveau au soleil et poussée au feu dans une petite cornue, dégagede au commencement de l'eau pure, et puis de l'acide nitreux. Il fallait chauffer la terre jusqu'à incandescence, pour dégager entièrement l'acide qu'elle avait retenu. Cet hydrate contenait donc une quantité d'un sous-nitrate d'alumine que l'ammoniaque n'avait pas pu parfaitement décomposer. Ce sous-nitrate d'alumine est très-volumineux et a beaucoup de ressemblance avec une décoction très-concentrée d'amidon, ou avec la gelée que produit la silice. On peut l'obtenir aussi en mêlant de l'hydrate d'alumine avec une petite quantité d'acide nitrique; l'alumine s'amollit, se gonfle, et donne un mélange amidonneux.

Je fis dissoudre une autre partie d'alumine calcinée dans de l'acide muriatique, je précipitai la solution avec de l'ammoniaque en grande surabondance, et je fis digérer la liqueur alcaline avec la terre précipitée pendant six heures. Après avoir séché au soleil le précipité parfaitement bien lavé, je le réduisis en poudre que je fis sécher encore quelque tems au soleil, pour en éloigner toute humidité mécaniquement adhérente. L'hydrate ainsi obtenu, chauffé dans une petite cornue exactement pesée, donna de l'eau pure, dont les vapeurs avaient apporté dans le récipient un peu de la terre, en forme d'une poudre très-fine, ce qui augmenta un petit peu la perte que fit la terre dans le feu. 5 grammes d'hydrate d'alumine avaient laissé 3,2466 grammes d'alumine pure qui, examinée par le nitrate d'argent, ne donna aucune trace d'acide muriatique. D'après cette expérience, 100 parties de terre se combinent avec 54 parties d'eau. Celles-ci contiennent 47,65 parties d'oxygène, et nous en avons trouvé 46,726 parties dans la terre. Je ne veux point prétendre qu'aucune de ces analyses précitées de l'hydrate et de la terre aient été poussées à un tel degré de précision, qu'on puisse les considérer comme

parfaitement correctes ; mais il est évident qu'elles le sont assez , pour prouver que l'alumine suit les mêmes lois que les autres terres et les alcalis ; c'est-à-dire , qu'elle se combine avec une quantité d'eau dont l'oxigène est égal en quantité à celui de la terre.

L'alumine calcinée attire l'humidité de l'air avec une telle rapidité , qu'a peine on peut la peser avec exactitude. Dans une des expériences , 100 parties d'alumine gagnèrent dans un air sec 15,5 parties , et puis exposées à une air au *maximum* d'humidité , elles avaient gagné jusqu'à 33 parties ; mais elles se réduisirent de nouveau à 115,5 parties dans un air plus sec. Son état d'humidité dépend donc de l'humidité de l'air. Mais par quelle affinité l'alumine calcinée attire-t-elle l'eau ? Il est évident que celle-ci y est combinée par une affinité beaucoup plus faible que dans l'hydrate de l'alumine , parce que la chaleur du soleil suffit pour éloigner de la terre la plus grande quantité de l'eau , lorsqu'au contraire l'eau de l'hydrate ne se dégage qu'à une température un peu inférieure à celle qui l'aurait fait rougir.

D). *La silice.* La silice qui se dépose par l'évaporation du *liquor silicum* , sur-

Tomie LXXXII. 2

saturé avec de l'acide muriatique, contient comme l'on sait, une certaine quantité d'eau; ce qui fait que dans les analyses des minéraux, il faut toujours chauffer la silice jusqu'à rougeur, avant de la peser. J'ai trouvé qu'il en est de même de la silice précipitée sans avoir été dissoute dans l'acide muriatique.

J'avais préparé trois portions différentes de silice pure, que je séchai ensemble dans la même soucoupe, sur un bain de sable assez chaud. Toutes les trois, séparément rougies dans un creuset de platine pesé, perdirent 11,2 à 11,3 pour 100 d'eau.

J'avais d'abord eu l'espérance de pouvoir calculer la quantité d'oxigène de la silice, d'après la quantité d'eau qu'elle pouvait avoir absorbé; et il me parut que la terre en contenant l'oxigène à une multiplication par quatre de celui de l'eau, elle devait être composée de 45 parties d'oxigène, et de 55 parties de radical. Mais ayant assujetti, quelque tems après, l'oxide d'étain aux mêmes expériences, je trouvai que la quantité d'eau y variait d'après la température dans laquelle il avait été séché. Je répétai alors mes expériences avec la silice, et je trouvai qu'une portion de silice séchée à

l'air, à une température de $+22^{\circ}$ cent. , perdit sur un bain de sable 26,8 pour 100 d'eau ; laissée sur la balance elle en reprit en moins d'un quart-d'heure $1\frac{1}{2}$ pour 100. 100 parties de la silice, séchée au bain de sable, perdirent au feu encore 14,2 pour 100. La terre avait la forme de petits morceaux à demi transparents, qui après avoir été calcinés conservèrent encore leur transparence au même degré qu'auparavant. Il paraît donc que l'eau n'est point combinée chimiquement avec la silice, parce que son absence n'altère point la pellucidité des morceaux calcinés ; et que la silice l'attire par la même affinité que nous venons de voir dans l'alumine calcinée.

E) *L'oxide de fer.* M. Liedbeck a prouvé, il y a quelque tems (*Samlingar i Bergsvetten skapen af E. S. svedenshekna orh C. Liedbeck*, 9. N. 1809) que le minéral de fer, qu'on trouve en forme d'ocre, n'est en effet qu'un hydrate d'oxide de fer, mécaniquement mêlé avec du sable, et de quelques autres impuretés. Mon digne ami, M. Hausmann, à Cassel, m'écrivit il y a quelques mois, qu'il avait tiré de ses expériences la même conclusion que M. Liedbeck, et qu'il avait trouvé de 19 à 21 pour 100

d'eau dans ces hydrates. Il croit que le premier nombre est le plus exact, et que dans ce cas, l'eau dans l'hydrate contient $\frac{2}{3}$ autant d'oxygène que l'oxide de fer, c'est-à-dire, une quantité égale à l'oxygène plus étroitement lié avec le fer dans l'oxidule de fer, lequel peut être considéré comme une partie constituante de l'oxide. Quoiqu'il n'y ait rien d'absurde dans cette manière de voir la chose, elle me parut cependant contraire à une quantité d'autres résultats que j'avais déjà obtenus, et je ne connais aucun cas, où dans une combinaison binaire, l'une des substances contienne une fois et demi autant d'oxygène que l'autre, les multiplicateurs étant toujours des nombres entiers.

Dans les minerais de fer, analysés par M. Liedbeck, il avait trouvé de 20,2, 21,1, jusqu'à 25 pour 100 d'eau ou de substances volatiles, et dans les deux premiers cas, il trouva après la séparation de la silice et des substances étrangères, comme du sable, de l'argile, etc., 60 à 62 pour 100 d'oxide de fer. On voit que ces quantités d'oxide de fer et d'eau contiennent la même quantité d'oxygène. Je me proposai donc de répéter ces expériences sur d'autres espèces d'ocres, dont je choisis les morceaux les plus purs.

Je trouvai qu'elles perdaient au feu 14,4, 13,1 jusqu'à 11,6 parties d'eau, selon qu'elles avaient été séchées au soleil ou à un bain de sable très-chaud. Je trouvai aussi que ces minerais étaient en effet des combinaisons triples d'oxide de fer, de silice et d'eau, parce qu'après être dissous dans de l'acide muriatique, ils laissèrent tous de la silice dans un état semi-gélatineux; ce qui n'aurait pas pu avoir lieu avec du sable, mécaniquement mêlé avec l'oxide de fer. Les impuretés qui se trouvent mêlées avec ces minerais, m'empêchèrent d'obtenir de ces expériences des résultats assez exacts, pour pouvoir les employer dans un calcul sur la composition de cette combinaison ternaire.

J'analysai maintenant la croûte jaune, qui se forme quelquefois sur le sulfure de fer naturel, et qui souvent ne contient point d'acide sulfurique. Une de ces croûtes perdit dans le feu 17,5, et l'autre 12 pour 100, et dans toutes les deux, l'oxide de fer contenait de la silice.

J'essayai ensuite de préparer de l'hydrate d'oxide de fer, en précipitant des sels à base d'oxide de fer avec de l'ammoniaque en surabondance; mais je trouvai bientôt que l'acide

nitrique aussi bien que l'acide muriatique produisirent des sels à excès de base, qui n'avaient point été complètement décomposés par l'ammoniaque. Je fis donc digérer avec de l'ammoniaque de l'oxide de fer précipité d'une solution dans de l'acide nitrique; je lavai très-bien l'oxide ainsi obtenu, je le séchai au soleil, et je le calcinaï dans une petite cornue de verre. Il perdit 22,15 pour 100 d'une eau qui était fortement imprégnée d'ammoniaque: je n'avais donc point encore obtenu un hydrate pur d'oxide de fer.

Je versai sur du fer, contenant du silicium, de l'eau par laquelle je voulus oxider ces métaux, sans l'intervention d'un acide, afin d'obtenir le charbon sans perte, et pour pouvoir déterminer la composition de la silice. Après l'espace de deux ans et demi, il s'était formé une quantité d'oxide de fer jaune, qui se laissa aisément séparer moyennant l'eau de l'autre masse, laquelle fut si fortement attachée au verre, que l'oxigène n'avait pu pénétrer dans l'intérieur, et que par conséquent l'expérience n'avait pu donner aucun résultat. J'espérai de trouver dans ledit oxide jaune un hydrate pur; je le séparai de la masse non-oxidée, et je

Je fis sécher dans un bain de sable, mais qui par hasard fut plus chaud, que je ne l'avais désiré, ce qui lui fit perdre peut-être un peu de son eau chimiquement combinée, parce qu'une partie de l'eau se sépare aisément de l'hydrate d'oxide de fer dans une température peu élevée. Calciné dans un creuset de platine, il perdit encore 10 pour 100 d'eau, et dissout dans de l'acide muriatique, 100 parties de la masse calcinée laissèrent 9,09 parties de silice rougie au feu. Comme je n'avais qu'une très-petite quantité de cette masse, je n'en pus déterminer la composition avec une exactitude plus particulière. On voit cependant que cet oxide jaune ne fut point un hydrate pur, et qu'il présenta une combinaison ternaire artificielle exactement ressemblante à l'ocre. Il y a grande apparence, que nous ne parviendrons pas à des connaissances exactes de cette espèce de minerais de fer, sans les préparer artificiellement; de fer allié avec du silicium, parce que celles que la nature nous présente, sont ordinairement mêlées avec une quantité de substances étrangères, qui rendent l'analyse difficile et inexacte.

Pour me procurer enfin un hydrate pur, je versai de l'eau pure sur de la limaille de

fer, je changai l'eau de jour en jour, en ramassant dans un vaisseau séparé l'oxide de fer qui s'était formé. Enfin, je fis sécher au soleil tout l'oxide de fer que j'avais obtenu, et je le chauffai ensuite au rouge dans une petite cornue de verre préalablement pesée. L'hydrate laissa un oxide d'un beau rouge qui pesa 85,185 pour 100. Les 85,185 parties d'oxide de fer contiennent 25,54 parties d'oxigène, et les 14,815 parties d'eau en contiennent 13 parties, ou à-peu-près la moitié autant que l'oxide. L'oxide fut attiré un peu par l'aimant, ce qui peut avoir été produit par le charbon du fer, mécaniquement mêlé avec l'hydrate, à cause de quoi, la perte dans le feu n'a pu être seulement de l'eau. Je me procurai une autre quantité d'hydrate d'oxide de fer, par l'action de l'eau pure sur quelques cordes de clavecin (n°. 11). Cet hydrate possédait une couleur orange très-belle. Après être séché au soleil pendant trois jours, je le chauffai au rouge dans un creuset de platine; il perdit 14,5 parties d'eau, qui contiennent 12,81 parties d'oxigène; les 85,5 parties d'oxide de fer en contiennent presque précisément le double, ou 25,84 parties; car $12,81 \times 2 = 25,62$. Il paraît donc que l'oxide de fer se combine

avec la quantité d'eau, qui contient la moitié autant d'oxigène que l'oxide lui-même. Nous verrons par la suite, que cet oxide en formant avec l'acide sulfurique un sel à excès de base, se combine avec une quantité d'eau qui contient une quantité égale d'oxigène avec celle de la base. L'oxide de fer peut donc avoir la propriété de se combiner avec l'eau dans plusieurs proportions.

f) L'oxide d'étain. Pour déterminer la composition de cet oxide, je fis dissoudre 10 grammes d'étain en feuilles très-pur, par de l'acide nitrique, dans une fiole exactement pesée. Je fis évaporer le mélange dans la fiole, et je le fis rougir au feu. La fiole avait gagné 12,72 parties d'un oxide jaune pâle. Dans une autre expérience, l'oxide produit pesait 12,71 grammes. D'après la première de ces expériences, l'oxide d'étain est composé de la manière suivante.

Etain	79,16 .	100,0.
Oxigène.	21,84 .	27,2.

Il est généralement connu que l'oxide d'étain produit par l'acide nitrique, a la propriété de rougir le papier de tournesol. Je tâchai en vain de lui ôter cette propriété,

en le lavant avec de l'eau bouillante, qui ne put rien en dissoudre. En versant une quantité d'ammoniaque dans l'eau, avec lequel je le digérai, l'alcali disparut presque dans l'instant, et fut entièrement absorbé par l'oxide d'étain. Celui-ci étant chauffé au rouge, il rendit l'ammoniaque avec une petite quantité d'eau. Dans les expériences par lesquelles je tâchai d'ôter l'acide nitrique, que j'avais supposé comme étant la cause de la réaction de l'oxide d'étain, il se manifesta qu'il possédait ces propriétés par lui-même, tant qu'on ne l'avait pas chauffé au rouge, et qu'il mériterait presque aussi bien d'être considéré comme un acide que l'acide wolframique

Pour déterminer la quantité d'eau que l'oxide d'étain peut fixer, je le séchai sur un bain de sable très-chaud, et je le chauffai ensuite dans un creuset de platine. Il perdit par là 6,6 pour 100. Après quelques heures, lorsque le bain de sable avait diminué considérablement de chaleur, je pris une autre portion restée, et je la fis rougir au feu; elle perdit 9,66 pour 100. Après quelques heures de plus, le bain de sable étant encore moins chaud, l'oxide d'étain resté, perdit, après avoir été rougi, 10,8 pour

100. Enfin une autre quantité restée jusqu'au jour suivant, lorsque le bain de sable avait été refroidi pendant toute la nuit, perdit 12,5 pour 100 au feu. Une autre quantité exposée à l'air pendant quelques jours, fit au feu la même perte. Les 12,5 parties d'eau contiennent à-peu-près la moitié autant d'oxygène que les 87,5 parties d'oxide d'étain avec lesquelles elles avaient été combinées ; je ne crois cependant pas qu'on en puisse tirer aucun résultat, parce qu'on ne peut pas déterminer si cette eau n'a pas été hygroscopique, ou si elle a été chimiquement combinée avec l'oxide. L'affinité entre ces deux corps est si petite, qu'elle se trouve dans une lutte continuelle avec l'expansion de l'eau, par laquelle elle est vaincue dans des températures moins élevées.

Des expériences futures avec les oxides de wolfram, de tantale, de titane, etc. nous procureront peut-être des idées plus générales et plus concises sur la manière dont l'eau se combine avec les oxides qui ne possèdent que des affinités très-faibles, et qui occupent le milieu entre les acides et les bases salines.

L'alumine calcinée ayant la propriété d'attirer l'eau par une affinité qui a paru dif-

férente de celle qui forme l'hydrate , il paraît que , ni la silice , ni l'oxide d'étain ne mériteront d'être classés parmi les hydrates : leur affinité avec l'eau se rapproche trop de celle que nous appellons hygroscopique , par laquelle chaque substance en poudre , (par exemple un métal pulvérisé) ou poreuse , (par exemple le papier) , s'approprie de l'air une certaine quantité d'eau , qu'on peut en séparer facilement de nouveau par une douce chaleur. Y a-t-il donc une différence réelle entre l'affinité qui se caractérise par des proportions déterminées , et celle par laquelle l'alumine calcinée , la silice et l'oxide d'étain s'approprient une quantité d'eau de l'atmosphère ? Cette dernière est-elle un degré inférieur de la première , ou bien n'est-elle qu'une modification de l'attraction des surfaces ? Je n'ose rien décider là dessus.

Nous trouvons une différence analogue à celle-ci entre l'affinité par laquelle un sel se dissout dans l'eau à des quantités différentes pour chaque degré de température , et celle par laquelle un sel se combine avec l'eau en forme solide ; c'est-à-dire , en forme d'eau de cristallisation. Il paraît que celles-ci n'observent aucun rapport entre elles , parce qu'un sel qui ne contient point d'eau de

cristallisation , peut être très-soluble dans l'eau (par exemple le salpêtre , le muriate de potasse), tandis qu'un autre qui contient beaucoup d'eau en forme solide , peut être parfaitement indissoluble (par exemple le sulfate , le nitrate et le muriate avec excès d'oxide de cuivre).

γ. Combinaisons de l'eau avec des sels neutres.

Parmi les sels neutres à base de potasse , j'ai examiné le sulfate , le nitrate , le muriate et le tartrate , dont aucun ne contient de l'eau de cristallisation. Il en est de même des muriates de soude et de plomb , du nitrate de baryte et de plomb ; car si on les réduit en poudre , et si on sèche la poudre au soleil , elle ne donne plus d'eau , quand on la chauffe dans un appareil convenable.

Quant au tartrate de potasse , qui ne peut point être exposé à une température élevée sans que l'acide tartarique se décompose et forme de l'eau , je me suis convaincu de la manière suivante qu'il ne contient point d'eau de cristallisation. Le sel cristallisé réduit en poudre , et exposé à la plus grande

chaleur qu'il pouvait supporter sans se décomposer, ne perdit rien de son poids. 100 parties de ce tartrate de potasse sec, dissoutes dans de l'eau et précipitées par du nitrate de plomb neutre, produisirent 155,7 parties de tartrate de plomb. D'après l'analyse précitée du tartrate de plomb, celui de potasse doit être composé de la manière suivante, présupposant toutefois qu'il ne contient point d'eau de cristallisation :

Acide tartarique . .	58,69	. 100,0.
Potasse.	41,51	. 70,4.

Ces 70,4 parties de potasse contiennent 11,93 parties d'oxygène, ce qui correspond avec la quantité d'oxygène dans l'oxide de plomb, dont ladite quantité d'acide tartarique est saturée. La petite différence qu'il y a entre elles peut être causée par la difficulté de ramasser le tartrate de plomb sans perte. On voit donc clairement que le tartrate de potasse ne peut point contenir de l'eau de cristallisation.

Le tartrate acidule de potasse contient une petite quantité d'eau, mais qui n'en peut être chassée sans décomposition du sel. Le sel neutre dont je viens de donner

l'analyse, avait été préparé en saturant l'acide tartarique avec du carbonate de potasse pur. En redissolvant de nouveau une certaine quantité de ce sel neutre cristallisé, et en le précipitant par de l'acide tartarique, j'obtins le sel acidule très-pur. Je le réduisis en poudre, et je fis sécher celle-ci très-bien. Je fis incinérer dans un creuset de platine 100 parties de ce sel acidule, et je fis dissoudre la masse noire au moyen de l'acide muriatique, délayé dans une fiole (afin d'empêcher toute perte par l'effervescence). La solution filtrée, évaporée, et le sel rougi dans un creuset de platine pesé, produisit 3,91 grammes de muriate de potasse, égaux à 2,48 grammes de potasse pure. Par une autre expérience, je me persuadaï de ce que M. Wollaston avait déjà prouvé de l'oxalate acidule de potasse, savoir : que 100 parties du sel brûlé suffisent pour neutraliser 100 parties du sel acidule non exposé au feu, et que par conséquent la potasse est combinée avec deux fois autant d'acide dans le sel acidule, que dans le sel neutre. D'après cette observation, les 24,8 parties de potasse ont été combinées dans le sel acidule avec 70,45 parties d'acide tartarique. Ce sel est donc composé de la manière

suivante :

Acide tartarique.	70,45.
Potasse.	24,80.
Eau.	4,75.

Les 24,8 parties de potasse contiennent 4,206 parties d'oxygène, et les 4,75 parties d'eau en contiennent 4,192 parties. Ce sel contient donc une quantité d'eau dont l'oxygène est égal en quantité à celui de la base. Il m'a paru douteux si cette eau devait être considérée comme eau de cristallisation, ou plutôt comme une seconde base, dans un sel triple, parce qu'elle ne se laisse pas dégager sans l'aide d'une autre base qui la remplace.

La plupart des sels à base de soude contiennent une grande quantité d'eau de cristallisation, qu'ils perdent dans un air sec. Cette dernière circonstance fait qu'il est très-difficile de déterminer avec précision la quantité qu'ils en contiennent; il m'est fort souvent arrivé qu'une telle combinaison a commencé à effleurir sur les bords, avant qu'elle eût été parfaitement sèche dans le milieu.

Sulfate de soude. Je fis broyer une quantité de ce sel cristallisé en grains avec une solution saturée de ce même sel ; la masse humide fut ensuite séchée entre du papier brouillard que j'avais soin de changer souvent ; et enfin, je mis le sel enveloppé d'une grande quantité de ce papier, entre les plaques d'une presse très-forte, où il resta vingt-quatre heures. 50 grammes du sulfate de soude ainsi séché, chauffés dans un creuset de platine pesé, perdirent 16,8 grammes de leur poids, ou précisément 56 pour 100. D'après l'analyse de ce sel que j'ai déjà communiquée, les cristaux sont composés de la manière suivante :

Acide sulfurique.	24,76.
Soude.	19,24.
Eau.	56,00.

Or, les 19,24 parties de soude contiennent 4,953 parties d'oxygène, pendant que 56 parties d'eau en contiennent 49,42 parties. Il n'y a donc point de doute que l'eau de cristallisation dans ce sel ne contienne 10 fois autant d'oxygène que la base saline.

La suite au prochain numéro.

M É M O I R E

Sur les limites de combustibilité des mélanges gazeux inflammables, à une densité décroissante, et sur les couleurs de l'étincelle électrique dans différens milieux ;

PAR M. DE GROTHUSS ,

Traduit par M. VOGEL (1).

§ I^{er}.

Dans le neuvième volume du Journal de Chimie de Gehlen, j'ai fait voir combien l'influence de la pression de l'air était grande sur la combustion des corps, et principalement sur les mélanges gazeux. J'ai prouvé qu'à une hauteur de 35000 pieds environ, toute combustion devait cesser dans l'atmos-

(1) Voy. le Journ. de chimie de Schweigger, t. III, p. 219.

phère. On peut conclure de mes expériences décrites alors, que la combustibilité d'un gaz se comporte comme le degré de la dilatation auquel il cesse d'être inflammable. En posant ce principe comme mesure de combustion des mélanges gazeux inflammables, nous rencontrons des anomalies qui sont intéressantes, mais difficiles à expliquer.

§ II.

Il est généralement reconnu que la plupart des corps combustibles s'enflamment mieux à la pression ordinaire de l'atmosphère, dans du gaz oxi-muriatique, que dans du gaz oxigène. Le gaz oxi-muriatique produit une inflammation subite par le simple contact avec le phosphore, avec différens métaux et certains gaz, inflammation qui n'a pas lieu par le gaz oxigène, que lorsqu'il atteint un *maximum* de compression, qui peut devenir, comme je l'ai démontré, un résultat de l'action réunie de l'expansion et de la résistance. Un mélange de gaz oxi-muriatique et de gaz hydrogène s'enflamme par une légère chaleur appliquée extérieurement, même par les rayons solaires; et d'après cela il était à présumer

qu'un gaz si facilement inflammable, exigeait une dilatation bien plus considérable pour perdre la propriété de s'enflammer, que le gaz tonnant, composé de deux mesures de gaz hydrogène et d'une de gaz oxigène. Cela serait une conséquence, qui est cependant contredite par le fait suivant.

§ III.

J'ai rempli un tube (dont l'intérieur était muni à son extrémité supérieure, d'un cylindre métallique), jusqu'à $\frac{1}{8}$ de capacité, de parties égales de gaz oxi-muriatique et de gaz hydrogène. Le tube fut renversé dans un gobelet, et rempli à $\frac{1}{8}$ d'eau privée d'air. La plus petite étincelle électrique enflamma le gaz avec une telle violence, que plusieurs fois le tube fut réduit en poussière. J'ai répété l'expérience dans un tube plus fort, et après avoir placé l'appareil sous le récipient de la machine pneumatique, j'ai soutiré l'air jusqu'à ce que le gaz occupât presque entièrement le tube, un espace six fois plus considérable.

En y faisant passer alors l'étincelle électrique, je la vis traverser, mais il ne m'a pas été possible d'enflammer le gaz ainsi dilaté. Après avoir rétabli la pression ordinaire de

l'atmosphère, on remarqua une légère diminution du volume du gaz, ce qui indique la formation lente de l'eau. Il y resta cependant encore assez de gaz oxi-muriatique non décomposé, pour être enflammé par le fluide électrique. Je n'ai pas pu déterminer exactement par ce moyen le degré de dilatation auquel un mélange de ces deux gaz perd la faculté de s'enflammer, en raison du récipient qui ne fermait pas hermétiquement. J'ai cependant parfaitement atteint le but de cette expérience, savoir : prouver que ce mélange gazeux si inflammable, perd sa faculté de brûler à un degré bien moindre de dilatation, qu'un mélange de gaz oxygène et de gaz hydrogène (air tonnant), qui ne cesse d'être inflammable, qu'à une dilatation qui surpasse seize fois son volume primitif.

La cause de cette anomalie ne pourrait-elle pas résider en ce que dans le gaz oxi-muriatique, l'oxygène est en un état plus concret, et renferme en conséquence moins de calorique que n'en contient le gaz oxygène; de sorte que, si à une certaine dilatation, quelques-unes des parties de l'oxygène du gaz oxi-muriatique se portent sur une partie d'hydrogène, il se développe trop peu de chaleur pour opérer la continuation de

l'union de deux principes dans le reste du gaz ?

§ IV.

Voilà donc une nouvelle preuve que la pression variée de l'atmosphère, change singulièrement le jeu de l'affinité chimique. La capacité inflammable du gaz hydrogène et de tous les corps combustibles, serait sans doute ignorée à une pression de l'air convenablement diminuée, et il faut supposer que beaucoup de corps nous paraîtraient très-inflammables au contraire à une pression de deux jusqu'à dix fois plus forte. Les gaz nitreux, muriatique et hydrogène sulfuré, seraient peut-être, sous ces circonstances, aussi inflammables que le gaz hydrogène phosphoré.

Des expériences de ce genre, faites par un observateur habile, pourraient donner des résultats intéressans pour la science.

§ V.

Au lieu de raréfier les mélanges gazeux, par le moyen de la machine pneumatique, j'ai employé la chaleur.

Expériences. Le tube fut rempli de mercure, et renversé dans un gobelet contenant

le même métal. J'y fis passer un pouce d'air tonnant, composé de deux parties d'air et d'une de gaz hydrogène pur. A l'aide d'une lampe mobile à l'esprit-de-vin, je chauffai la partie supérieure du tube, jusqu'à ce que le gaz occupât un volume quatre fois plus grand. Comme les gaz employés n'étaient pas desséchés d'avance, ils devaient contenir beaucoup d'eau, qui favorise la dilatation; car sans la présence de l'eau, une si grande dilatation n'aurait peut-être pas été possible à cette température. J'y fis passer alors des étincelles électriques du conducteur de la machine, et à l'aide des bouteilles de Leyde, d'une moyenne grandeur, sans pouvoir jamais opérer l'inflammation du gaz dilaté. Aussitôt que le mélange gazeux commença à se refroidir, et que l'espace qu'il occupait n'excédait plus que trois fois son volume primitif, il s'enflammait par une faible étincelle, et on remarqua facilement que l'inflammation était en rapport avec la densité du gaz.

En continuant de faire agir le fluide électrique sur le gaz dilaté, à un point qui rendit l'inflammation impossible, j'avais encore occasion de remarquer une composition tacite de l'eau.

§ VI.

Pour savoir comment se comporte l'air tonnant ainsi dilaté à l'approche d'une bougie allumée, j'en ai rempli un tube à $\frac{5}{4}$, que j'ai chauffé de manière à faire descendre tout le mercure, et qu'une partie de gaz commençât même à s'échapper du tube. Dans ce moment, j'approchai du gaz une bougie allumée, mais il ne s'enflamma pas; je laissai le tube dans le mercure, et après le refroidissement, je bouchai l'orifice inférieur avec le doigt; je renversai le tube, et alors le gaz s'enflamma avec explosion, par l'approche d'une bougie allumée.

Cette expérience semble prouver que le calorique ne peut être considéré comme une cause indirecte de la combustion. Par son action expansive, il opposerait sans doute à l'union de l'hydrogène avec l'oxygène, un obstacle insurmontable, si la résistance de l'atmosphère n'exerçait pas une réaction qui devient sous certaines circonstances, un *maximum* de compression.

§ VII.

Tous ces faits, réunis à ceux de mon premier mémoire, peuvent donner lieu au

théorème suivant. *Le gaz hydrogène dans l'atmosphère, à une dilatation quatre ou cinq fois plus grande que celle de la pression et de la température ordinaires de l'air, n'est pas susceptible d'être enflammé par l'étincelle électrique, ni par une bougie allumée, n'importe que cette dilatation soit due à une pression diminuée de l'atmosphère, ou bien à une température plus élevée.* — Je prends ici l'extrême limite de la dilatation, comme elle s'est présentée dans mes expériences, avec le gaz hydrogène et l'air atmosphérique. Il ne reste cependant aucun doute que si les deux gaz mêlés dans une proportion moins favorable par la combustion (comme, par exemple, deux ou trois parties d'hydrogène contre une d'air) avec l'air, il ne faudrait pas une si grande raréfaction pour lui enlever la faculté de s'enflammer. D'après cela, il est très-possible qu'au fond des mines de sel à Cracovie, à Amsterdam, ou dans une autre ville basse, un mélange gazeux pourrait être enflammé, tandis qu'il ne serait plus inflammable dans une ville très élevée, comme à Quito, dans l'Amérique méridionale. Tout dépendrait de la proportion dans laquelle le gaz hydrogène est mêlé à l'air atmosphérique.

§ VIII.

Plusieurs phénomènes s'expliquent sans difficulté d'après cette théorie : je me contenterai d'en citer quelques exemples.

Un grand nombre de corps combustibles s'enflamment et passent à l'état d'oxide dans le gaz oxi-muriatique. A plus forte raison il était à présumer que le gaz oxi-muriatique devait être décomposé par le charbon à une haute température. Néanmoins, MM The-nard et Gay-Lussac ont tout récemment découvert qu'on pouvait faire passer le gaz oxi-muriatique à travers du charbon rouge, sans que ce gaz éprouvât une décomposition.

Quelque intéressante et instructive que soit cette expérience en elle-même, quant à l'explication, je ne partage cependant pas l'opinion de ces chimistes à cet égard. D'après leur raisonnement, le gaz oxi-muriatique se décompose seulement quand il rencontre des corps qui contiennent de l'hydrogène ou de l'eau toute formée. Moi-même, je suis persuadé que la présence de l'eau est une condition indispensable à toute action

chimique (1) (2). Il faut se rappeler qu'il y a de l'eau dans le gaz oxi-muriatique aussi bien que dans tout autre gaz; et par les expériences de Priestley, Kirwan, Berthollet, Cruischank, etc., il est mis hors de doute que le charbon rougi le plus longtems possible, retenant encore une quantité d'hydrogène, la décomposition devait avoir lieu à plus forte raison : l'explication des phénomènes est donc insuffisante.

§ IX.

Qu'il me soit permis de soumettre l'objet à un examen plus étendu. Je crois trouver

(1) Voy. mon Mémoire dans les Annales de chimie, tom. LXIII, les Oeuvres de Schéele, édition par Hermbstäedt, pag. 228; et Mad. Fulhame, Essai on combustion, Londres 1794.

(Note de M. Grotthuss.)

(2) M. Ruhland de l'académie de Munick, que nous possédons momentanément à Paris, a publié un Mémoire intéressant dans le Journal de chimie de Schweigger sur la présence nécessaire et sur la fixation de l'eau pendant l'acte de la combustion. Il a fait voir qu'un grand nombre de corps combustibles ne peuvent pas brûler dans un air bien desséché, et que l'eau joue un grand rôle dans l'union de l'oxigène avec eux.

(Note de M. Vogel.)

la véritable cause de la non décomposition dans la grande dilatation qu'éprouve le gaz oxo-muriatique par la chaleur du charbon rouge. Dans ce cas, il se comporte comme dans ma première expérience avec le gaz hydrogène. A un certain degré d'expansion, il n'a plus la faculté d'éprouver une décomposition. Je ne doute pas non plus, et cela est même une conséquence de ce qui précède, que le gaz oxigène peut traverser librement le charbon rouge, pourvu que le degré de dilatation soit atteint, degré qui pourrait être considéré comme la limite de la combustion dans ce gaz, que la dilatation soit produite par une haute température ou par toute autre circonstance.

§ X.

Un autre phénomène très-connu, mais guère expliqué, nous offre le gaz hydrogène qui, malgré sa facile combustibilité, ne s'enflamme pas par un corps incandescent, mais bien par l'approche de la flamme. Les observations suivantes, comparées à notre théorie, pourraient peut-être répandre quelque lumière sur ce sujet. Lorsque l'on prend un charbon bien rouge avec une épingle, et

en lui approchant le doigt près d'un pouce, dans une direction quelconque, à cette distance on peut à peine le tenir pendant $\frac{1}{2}$ minute sans se brûler : on peut, au contraire, approcher le doigt d'une lumière flambante à $\frac{1}{4}$ de pouce, sans apercevoir une chaleur sensible.

Il paraît que la flamme isole le calorique qui se développe de la mèche incandescente, ou qu'il est entraîné dans la direction de la flamme par en haut. Je soupçonne que le corps rouge, avant de toucher le gaz hydrogène, le dilate lentement dans la sphère de son activité, jusqu'à le rendre impropre à s'enflammer, tandis que la flamme n'y agit que lorsqu'elle touche le gaz. Alors ce gaz se dilate subitement et avec violence dans la partie touchée, par là est produite dans les parcelles voisines, en raison de la résistance de l'air, la compression qui détermine la combustion. Cette explication est encore confirmée par le fait suivant. Je ne suis pas parvenu à enflammer le gaz hydrogène contenu dans un tube étroit que j'approchai verticalement petit à petit de l'extrémité supérieure d'une bougie; dans ce cas, le gaz était dilaté de la même manière que par un corps incandescent.

§ XI.

Puisque dans toutes ces expériences, la dilatation doit être attribuée en partie à la vapeur d'eau qui est inséparable du gaz, j'ai voulu savoir si d'autres liquides plus expansibles, tels que l'alcool et l'éther, changeaient le degré de dilatation, qui peut être considéré comme la limite de la combustion du gaz hydrogène. Les expériences que j'ai faites sur ce sujet, m'ont conduit à d'autres résultats.

Le tube, muni d'un cylindre métallique décrit plus haut, fut rempli de mercure et d'une goutte d'alcool. Alors j'ai fait passer jusqu'à moitié du cylindre métallique un mélange de deux parties d'air et d'une de gaz hydrogène. La goutte d'alcool se trouva donc entre le gaz et le mercure. Je fis chauffer le tube jusqu'à ce que l'alcool commençât à se réduire en vapeur.

Ce fut en vain qu'on chercha à enflammer le gaz, dilaté quatre fois plus que son volume primitif, par l'étincelle électrique d'un pouce de longueur. J'obtins le même résultat avec la vapeur d'éther; par conséquent la limite d'inflammabilité dépend uniquement du degré de dilatation. Lorsque le tube fut entiè-

rement refroidi, le gaz occupait un plus grand volume qu'auparavant; il n'était plus possible de l'enflammer par les étincelles électriques les plus fortes, quoiqu'il brûlât encore avec une flamme bleue et faible, par le contact d'une bougie allumée. J'ai conclu de là que la vapeur alcoolique était décomposée; que ses élémens s'étaient combinés avec l'air tonnant, pour former un gaz hydrogène oxi-carburé, qui est très-variable dans les proportions de ses composés. Je fus encore fortifié dans cette opinion par l'expansion subite que j'avais remarquée dans le gaz chargé d'alcool, au moyen de chaque étincelle électrique.

§ XII.

Pour mieux connaître la nature du gaz, je remplis le tube avec du mercure, dans lequel je fis passer une goutte d'alcool. Je chauffai l'alcool jusqu'à ce que le mercure fût descendu à un pouce de distance au-dessous du cylindre métallique qui servait à conduire le fluide électrique. J'approchai ce petit appareil du conducteur de la machine électrique, j'y fis passer quelques centaines d'étincelles, et je cherchai à entretenir uniformé-

ment la dilatation de la vapeur d'alcool, en la chauffant de tems en tems. La lumière électrique contracta ici une belle couleur verte, et forma un torrent d'un vert céladon, qui donna un beau spectacle dans l'obscurité.

Pendant que le tube se refroidissait succinctement, la vapeur alcoolique se condensa en une couche mince, liquide, qui, par l'élevation du mercure, s'approcha du cylindre métallique. Au moment où la couche de l'alcool touchait au cylindre, il s'opérait la décomposition de l'alcool à l'état liquide. La surface du mercure se couvrit alors de bulles à peine visibles, qui s'enflammèrent de tems en tems par les étincelles électriques, et qui formèrent au milieu du liquide de petits éclairs éblouissans, semblables à la flamme du phosphore. Il paraît que l'alcool liquide est lentement décomposé en gaz oxigène et en gaz inflammable. L'alcool en vapeur se décompose encore plus rapidement; mais le produit est un gaz uniforme composé d'oxigène, d'hydrogène et de carbone. Par un quart-d'heure d'action électrique, j'obtins un demi-pouce de ce gaz, qui est du gaz hydrogène carboné, comme je m'en suis assuré par expérience.

Je n'ai pas pu décomposer les vapeurs d'eau en si peu de temps, par le moyen de l'étincelle électrique. Il se peut que l'eau se décompose plus difficilement, ou bien que ses élémens se réunissent lentement, après la séparation pour récomposer l'eau.

§ XIII.

La belle couleur de vert céladon que prend l'étincelle électrique dans les vapeurs d'alcool et d'éther, m'a engagé d'examiner encore quelques autres corps gazeux. Selon Priestley, l'étincelle électrique est d'un rouge pourpre dans le gaz hydrogène; mais comme elle prend cette nuance dans tout autre gaz dilaté, comme par exemple dans l'air raréfié par le moyen de la machine pneumatique, on pourrait, dans le premier cas, attribuer la couleur à la légèreté du gaz hydrogène. Il faut cependant que la nature des fluides élastiques ait encore une influence sur la couleur de l'étincelle électrique; car, dans le gaz ammoniac et dans le gaz hydrogène phosphoré, l'étincelle paraît rouge, quoique ces fluides aient une densité bien plus forte que le gaz hydrogène. Il est possible que la puissance conductrice électrique, qui est particulière à chaque gaz,

joue un rôle; et Priestley ne suppose peut-être pas sans raison, la couleur rouge comme un indice que l'électricité se mette en mouvement avec difficulté.

Dans la vapeur de l'eau bouillante, l'étincelle électrique est d'un jaune-orangé, et dans le gaz acide carbonique desséché, ainsi que dans le gaz oxigène, je l'ai toujours vue d'un beau-bleu violet.

Pour dessécher ces gaz, autant que possible, je les ai laissés séjourner avec de la chaux pure un peu chauffée, qui absorba l'eau de l'acide carbonique, jusqu'à ce qu'elle en fût saturée.

Nous voyons donc ici la lumière électrique avec les couleurs du spectre solaire, tantôt rouge, orangé, vert, tantôt bleu et violet; phénomène qui paraît s'accorder avec les observations de Ritter. Ce physicien porta le pôle positif de la pile de Volta dans l'œil, tandis qu'il mit les doigts en communication avec le pôle négatif, il remarqua alors que tous les objets lui paraissaient plus clairs et d'une couleur bleuâtre; si, au contraire, il mit le pôle négatif dans l'œil, les objets devenaient plus foncés et d'une couleur rougeâtre. (*Voyez Annales de Gilbert, t. 7, p. 447.*) Lorsqu'on expose les carbonates

dissous dans l'eau ou bien de l'eau pure, au courant de la pile voltaïque, il s'opère une décomposition; l'acide carbonique ou le gaz oxygène pur se séparent par le pôle positif, et c'est précisément dans ces deux gaz que l'étincelle électrique prend une couleur bleue, une couleur rouge dans les gaz hydrogène, hydrogène phosphoré, ammoniac, hydrogène sulfuré, et peut-être dans tous les gaz qui se dégagent dans la batterie voltaïque au pôle négatif (1).

§ XIV.

Dans un air atmosphérique que j'avais comprimé par une colonne de mercure de deux pieds de hauteur, je fis passer le fluide électrique; l'étincelle était plus vive mais sans couleur. Elle est la plus faible dans le gaz hydrogène et dans l'air atmosphérique dilaté. De ces observations, je crois pouvoir conclure que *l'intensité de la lumière électrique est*

(1) De quelques expériences qui ne sont pas encore assez multipliées, je crois pouvoir conclure que la couleur de l'étincelle électrique est comme la force de réfraction du milieu dans lequel la lumière se forme; qu'à un *maximum* la couleur se rapproche du rouge, et à un *minimum* du violet.

(Note de M. Schweigger.)

toujours en rapport direct avec la densité du gaz , et en raison inverse avec la puissance conductrice du gaz pour l'électricité dans lequel elle se forme.

On peut déjà juger *à priori*, que la lumière doit paraître plus vive quand elle a une plus grande résistance à surmonter ; c'est pour cette raison qu'elle est plus éclatante dans le gaz acide carbonique et dans le gaz oxygène desséchés , qui ont une pesanteur spécifique plus considérable que le gaz hydrogène et l'air atmosphérique.

Si nous comparons ces observations sur la couleur de l'étincelle électrique dans différens milieux , avec les remarques de Ritter , avec les expériences de Rochon , Herschel , Leslie , sur la puissance génératrice de la chaleur , et avec les résultats intéressans de Schéele , sur la réduction des rayons simples du spectre solaire prismatique ; si nous considérons ensuite le rapport qui a lieu entre ces phénomènes et ceux de la batterie galvanique , il est tems enfin de reconnaître l'électricité polaire ou galvanique , comme agent principal dans tous les phénomènes chimiques. Des recherches analytiques de ce genre pourraient répandre beaucoup de lumières sur l'ensemble des sciences physiques.

SUITE

*Du Mémoire sur le Bois de Campêche
et sur la nature de son principe
colorant ;*

Présenté à l'Institut le 5 novembre 1810 ,

PAR M. CHEVREUL.

SECONDE PARTIE

EXAMEN DES PROPRIÉTÉS DE L'HÉMATINE.

§ I^{er}.

Propriétés physiques.

57. L'hématine qui a cristallisé lentement est d'un blanc rosé qui a quelque chose du reflet de l'argent légèrement coloré par les vapeurs sulfureuses , ou de l'or musif pâle. Lorsqu'on la broie avec une baguette de

verre sur une glace, elle paraît d'un jaune-rougeâtre par réfraction et d'un blanc brillant par réflexion. Si on laisse tomber une goutte d'alcool sur cette poussière, la couleur est rouge de carmin par réfraction, et jaune d'or par réflexion quand l'alcool est évaporé.

Exposée au soleil et regardée à la loupe, l'hématine paraît formée d'écaillés, et de petits globules extrêmement brillans.

L'hématine a très-peu de saveur, cependant on lui en trouve une légèrement astringente, amère et âcre, quand on la garde quelque tems dans la bouche.

§ II.

Action de la chaleur.

58. 5 décigrammes d'hématine ont été distillés dans une petite cornue de verre. A la première impression de la chaleur, il s'est dégagé un peu d'humidité, laquelle a pris une teinte rougeâtre, parce qu'il était resté un peu de poussière d'hématine sur les parois de la cornue; à un degré de chaleur plus élevé, il est passé un acide qui m'a paru être de la même nature que celui du

bois ; cet acide a changé en jaune la couleur rougeâtre du premier produit : enfin à une température plus élevée , il s'est dégagé de l'ammoniaque.

59. Le charbon resté dans la cornue était demi-fondu , brillant comme celui du sucre , dans les parties qui avaient eu le contact du verre. Ce charbon pesait 2 décigrammes 7 centigrammes ; il ne donna qu'un atôme de cendre formée de *chaux* et d'*oxide de fer* principalement. J'estime que cette cendre n'allait pas au centième de la substance.

60. La petite quantité de substance soumise à l'action de la chaleur , ne m'a pas permis de reconnaître tous les produits de l'opération ; cependant elle a été suffisante pour me faire conclure que *l'hématine est formée de carbone , d'oxygène , d'hydrogène et d'azote* ; qu'elle contient beaucoup de carbone , puisqu'elle donne 0,54 de charbon , et qu'en cela elle se rapproche de l'indigo.

§ III.

Action de l'eau.

61. Pour connaître la solubilité de l'hématine dans l'eau , j'en mis 5 centigrammes

dans une fiole avec 75 grammes d'eau ; dès que le liquide commença à bouillir, tout fut dissout, à l'exception de quelques cristaux ; cette dissolution était d'un rouge-orangé quand on la voyait en masse, et d'un jaune-orangé quand on la voyait en couche mince ; elle paraissait rouge quand on mettait le vase qui la contenait sur un papier blanc, et qu'on la regardait perpendiculairement. Cette dissolution évaporée peut être très-concentrée sans donner de cristaux, mais par le refroidissement elle se fige et semble cristalliser confusément (1).

62. L'eau de Seine distillée présenta plusieurs faits intéressans que je dois exposer avec quelque détail. Cette eau ne précipitait point le nitrate d'argent ni le nitrate de baryte, mais elle rougissait assez fortement le tournesol et un peu le sirop de violette ;

(1) Je n'ai jamais obtenu de cristaux de cette solution semblables à ceux que j'ai retirés de l'extrait de campêche par les procédés que j'ai décrits plus haut. Cela est dû à ce que dans cet extrait l'hématine se trouve dans un tel état de solubilité que ses molécules ont le tems de se réunir en cristaux, au lieu que dans l'eau, ses molécules se déposent trop rapidement par l'évaporation.

elle jaunissait la dissolution de l'hématine à la manière d'un acide faible ; pour apercevoir ces changemens, il fallait verser quelques gouttes de ces réactifs dans un verre d'eau distillée : ces expériences annonçaient positivement la présence d'un *acide volatil* dans l'eau, et la teinte un peu rougeâtre que prenait l'hématine au bout de vingt-quatre heures, prouvait en même tems que l'acide était en partie combiné à un *alkali*. Pour reconnaître la nature de ces corps, je distillai cette eau dans une cornue de verre parfaitement propre, à laquelle était adapté un récipient à long col. Lorsque l'eau de la cornue fut réduite au quart de son volume primitif, j'arrêtai l'opération. Le produit de cette distillation ne rongissait plus le tournesol ; il changeait la couleur du sirop de violette en verdâtre ; mais pour apprécier ce changement, il fallait faire une expérience comparative avec de l'eau distillée ordinaire ; il faisait passer sur-le-champ la couleur de l'hématine au pourpre ; je me convainquis qu'il devait ces propriétés à de l'alkali volatil, car l'ayant saturé d'acide sulfurique, j'obtins en l'évaporant à siccité une trace de sulfate d'ammoniaque. Il était naturel de penser que l'acide indiqué par les réactifs

devait se trouver dans le résidu de la distillation, mais je fus bien étonné de trouver le liquide beaucoup plus alcalin que celui qui avait passé dans le récipient ; je le saturai par l'acide sulfurique, et je le fis évaporer à siccité ; je repris ensuite le résidu par l'eau ; il y eut séparation d'une poudre blanche qui avait toutes les propriétés de la silice, et dissolution d'un sulfate à base d'alcali fixe. Cette silice et cet alcali provenaient manifestement des vaisseaux de verre dans lesquels on avait fait la distillation, et je m'en assurai en faisant évaporer de l'eau saturée d'acide dans une capsule de platine ; je n'obtins pas de silice.

65. Schéele (1) et Lavoisier (2) ont démontré les premiers que la terre obtenue de l'eau pure par Borichius, Boyle et Margraff, était due à la dissolution des vaisseaux dans lesquels cette eau avait été évaporée ou distillée. Depuis la publication de leur travail jusqu'à ce jour, les chimistes n'ont point donné à ce fait toute l'attention qu'il mérite, sans doute parce qu'ils ont cru que le verre

(1) Préface du *Traité de l'air et du feu*.

(2) *Mémoires de l'Académie des Sciences, année 1770.*

ne se décomposait que difficilement : mais l'expérience que je viens de citer fait voir que cette décomposition n'est ni longue ni difficile, et le fait qui suit prouvera de plus qu'elle n'est point à négliger dans la pratique ordinaire des analyses. Pour connaître la nature des bases qui se trouvent dans l'extrait de campêche, j'avais préparé celui-ci dans des cornues de verre, afin d'éviter la présence des corps qui voltigent dans l'atmosphère ; je retirai de la cendre de cet extrait une quantité assez considérable de *silice*, de ce résultat je conclusai que cette terre n'avait pu se dissoudre dans l'eau que par l'intermède de la matière colorante à laquelle elle était combinée. Mais la décomposition du verre par l'eau m'ayant depuis donné des doutes sur cette conclusion, je fis concentrer l'infusion de campêche dans une capsule de platine, et je n'obtins que des traces de silicé extrêmement petites, lesquelles provenaient probablement du matras dans lequel j'avais fait l'infusion.

64. J'ai tout lieu de penser que l'acide contenu dans l'eau de Seine distillée était de l'*acide carbonique*, car ce liquide précipitait l'acétate de plomb avec excès de base, et ne contenait pas d'acides sulfurique, ni-

trique, muriatique et acétique. Il est vraisemblable d'après cela, que quand on distille de l'eau de Seine (dans les mêmes circonstances que celles où j'ai opéré), il passe à la dissolution un carbonate acide d'ammoniaque, lequel se décompose en sous-carbonate, lorsqu'on soumet cette eau à une nouvelle distillation.

§ IV.

Action des acides sur l'hématine.

65. Une goutte d'acide sulfurique fait passer au jaune la couleur rouge-orangée de l'eau saturée d'hématine ; un grand excès d'acide la fait passer au rouge. Les phénomènes sont à-peu-près les mêmes, quand on opère avec l'infusion de campêche ; il se forme alors des flocons rouges qui ne sont jamais très-abondans, si l'infusion n'est très-concentrée. Ce précipité est une combinaison d'acide, d'hématine et de la matière insoluble à laquelle cette dernière est combinée.

66. L'acide muriatique se comporte à la manière de l'acide sulfurique : seulement la couleur au bout de quelque tems tire un peu plus sur le jaune.

67. L'acide nitrique à 32° agit comme les précédens, mais la couleur rouge qu'il avait développée d'abord finit par passer au jaune. Dans ce cas le principe colorant se décompose, car en saturant l'acide par la baryte, il ne se forme qu'une teinte jaune-rougeâtre au lieu de la couleur bleue qui se formerait, s'il n'y avait pas eu de décomposition.

68. Les acides phosphorique et phosphoreux font passer l'hématine au rouge-jaunâtre.

69. L'acide boracique pur, préparé par la voie humide, rougit l'hématine; une petite quantité de cet acide ne paraît pas la jaunir comme le font les acides sulfurique, nitrique et muriatique. L'acide boracique, parfaitement pur et sublimé qui ne changeait pas le sirop de violette, a également rougi l'hématine; mais ce qui m'a beaucoup surpris, c'est qu'une goutte d'acide sulfurique versée dans l'hématine rougi par l'acide boracique l'a fait passer au jaune: la couleur rouge a reparu par un excès d'acide sulfurique et boracique. Ce phénomène peut être expliqué de deux manières: ou l'acide sulfurique forme avec l'acide boracique une combinaison neutre qui n'a plus d'action sur le principe colorant, de sorte que l'acide boracique

agirait à la manière d'un alcali : ou bien l'acide sulfurique exerçant une action plus énergique sur la couleur que ne le fait l'acide boracique , annulle l'action de celui-ci. Quoi qu'il soit difficile de concevoir comment l'action d'une petite quantité d'acide sulfurique puisse surmonter l'action d'une quantité beaucoup plus grande d'acide boracique , cependant la seconde explication est plus admissible que la première.

70. Cette expérience et l'explication que j'en donne conduisent à reconnaître deux combinaisons de l'hématine avec les acides sulfurique , muriatique et nitrique : l'une au *minimum* d'acide qui est jaune , et l'autre au *maximum* qui est rouge (1) ; elles démontrent en même tems que la couleur rouge-orangée de la dissolution d'hématine dans l'eau de Seine distillée , n'est pas entièrement due à l'ammoniaque contenue dans cette eau , car s'il en était ainsi , une fois que l'acide boracique aurait saturé cette

(1) Je ne prétends pas comparer ces combinaisons à celles des sels qui sont susceptibles d'un *minimum* et d'un *maximum* d'acide ; je me sers de ces mots pour exprimer ce résultat , qu'un peu d'acide produit une couleur jaune , et un excès une couleur rouge .

ammoniaque, l'acide sulfurique ne pourrait plus faire revenir au jaune l'hématine rougi par l'acide boracique, il devrait au contraire concourir à donner plus d'intensité à la couleur rouge.

71. Une dissolution d'hématine saturée de gaz sulfureux est jaune; si on la conserve plusieurs mois dans un flacon fermé, la réaction de l'acide paraît décomposer le principe colorant.

72. L'acide carbonique gazeux que l'on fait passer dans une solution d'hématine fait tourner la couleur au jaune.

73. L'acide acétique et l'acide tartareux se conduisent à la manière des acides sulfurique, nitrique et muriatique : une petite quantité de ces acides fait tourner la couleur de l'hématine au jaune, une plus grande la rose légèrement, mais c'est d'une teinte infiniment plus faible que celle qui est développée par les acides minéraux. Pour apprécier l'action de ces acides j'ai fait ces expériences : j'ai mis dans trois verres 2 grammes de dissolution saturée d'hématine, j'ai versé dans l'un 10 gram. d'eau, dans l'autre 10 gr. d'acide acétique, et dans le troisième 10 gram. d'une dissolution saturée d'acide oxalique

sublimé et bien pur. La couleur des deux derniers est devenue d'un jaune plus clair que celle du premier et a pris en même tems une teinte d'écarlate. L'acide oxalique a rosé plus fortement que l'acide acétique ; car pour faire disparaître la nuance rosée du second verre il a fallu y ajouter 30 gram. d'eau , tandis qu'il en a fallu près de 80 pour faire disparaître celle qui avait été développée par l'acide oxalique. On peut roser de nouveau le mélange d'hématine et d'acide oxalique, qui est devenu jaune par l'addition d'eau , en y mettant un grand excès d'acide oxalique. Les acides citrique et tartareux m'ont paru avoir la même action que les précédens. L'acide benzoïque ne fait que jaunir l'hématine sans y développer de teinte rose appréciable.

§ V.

Action des alcalis et des terres sur l'hématine.

74. Quelques gouttes de potasse versées dans 10 grammes de dissolution saturée d'hématine la font passer à un rouge pourpre qui a quelque chose de jaune. Cette dissolution , gardée dans un flacon bouché , de-

vient au bout de quelque tems d'un rouge-jaunâtre. Si l'on met dans la même dissolution un excès de potasse, la couleur devient bleue-violette sur-le-champ, après quelques minutes d'un rouge-brun, et après quelques heures d'un jaune-brun : dans cet état l'hématine paraît être décomposée, car on ne peut plus faire reparaître de couleur rouge au moyen des acides sulfurique, nitrique et muriatique.

75. Les eaux de barite, de strontiane et de chaux produisent avec la dissolution d'hématine des changemens analogues à ceux dont je viens de parler : quelques gouttes de ces eaux font passer la couleur au pourpre, et un excès y détermine un précipité, qui est une combinaison d'hématine et de la base que l'on a employée. Un excès de ces bases conservé sur le précipité bleu finit par le décomposer.

76. Quelques gouttes d'ammoniaque font passer la solution d'hématine au rouge pourpre; une plus grande quantité y développe une couleur violette. Ces changemens sont les mêmes que ceux que l'on observe avec la potasse.

77. C'est ici le lieu de parler d'un fait que

j'ai observé avec l'hématine dissoute dans l'eau qui contenait des traces d'alcali volatil. J'avais remarqué que cette dissolution avait une couleur beaucoup plus rouge quand elle était chaude que quand elle était refroidie ; pour bien apprécier cette différence , je fis les expériences que je vais rapporter. Dans deux verres à patte je mis deux quantités égales de solution d'hématine ; je reçus dans l'un d'eux l'eau qui sortait d'un alambic muni de son réfrigérant ; la couleur devint jaune : lorsque le verre fut plein , je le mis de côté , afin de pouvoir le comparer avec celui dans lequel j'allais recevoir l'eau chaude. Je supprimai le réfrigérant , et lorsque le serpentín fut bien échauffé je reçus le liquide qui en distillait dans le second verre ; la couleur passa au pourpre. Je mis les deux verres sous une cloche , et je remarquai au bout de vingt-quatre heures que la couleur pourpre du second était devenue d'un jaune à très-peu près semblable à celui du premier verre. En faisant chauffer la liqueur qui s'était décolorée la couleur pourpre reparut : je répétai cette expérience un grand nombre de fois avec la même dissolution d'hématine ; mais à la longue , le principe colorant se décomposa.

78. On peut attribuer ce phénomène à trois causes : 1°. à la décomposition du verre, qui a lieu à chaud et qui n'a pas lieu à froid ; 2°. à la décomposition du carbonate acide d'ammoniaque contenu dans l'eau. On dirait, en admettant cette opinion, qu'à froid l'affinité de l'hématine pour l'ammoniaque étant insuffisante pour décomposer le carbonate acide, il faut le concours de la chaleur pour opérer cette décomposition ; qu'alors l'ammoniaque réduite à l'état de pureté ou de sous-carbonate, rougit la couleur, et que par refroidissement l'acide carbonique étant absorbé fait disparaître la couleur en se combinant à l'ammoniaque ; 3°. à la chaleur qui change la dimension des molécules de l'hématine.

79. *Ce phénomène n'est pas dû à la décomposition du verre ;* car il se produit lorsqu'on reçoit l'eau qui sort de l'alambic dans des vaisseaux de platine, et il faut moins de tems pour que la liqueur se décolore par le refroidissement que quand on opère dans le verre, ce qui peut tenir à la faculté conductrice du platine pour le calorique, ou bien à ce qu'il y a un peu de verre de décomposé ; mais cette décomposition n'est pas, je le répète, la cause du phénomène ; *il n'est pas*

dû à la décomposition du carbonate acide d'ammoniaque, ainsi que le prouve l'expérience qui suit. On fait réduire 400 grammes d'eau à 10 grammes; par ce moyen on doit chasser la plus grande partie du carbonate acide d'ammoniaque; on jette dans le résidu encore bouillant un atôme d'hématine (1). On enferme sur-le-champ cette dissolution dans un tube de verre de 5 décimètres de longueur, qui est rempli de mercure et qui repose dans un bain de ce métal: après vingt-quatre heures, la couleur rouge de l'hématine est tout-à-fait évanouie; on peut la faire reparaître à l'aide de la chaleur: pour cela on approche du tube un fer chaud recourbé en fer à cheval (2); une partie de la liqueur se réduit en vapeur; à cette époque on retire le fer, la vapeur se condense et abandonne en même tems du calorique à l'eau qui est restée liquide; la surface de cette

(1) J'ai observé plusieurs fois la présence du plomb ou de l'étain dans ce résidu; alors l'hématine devenait rouge, et au bout d'un certain tems il se précipitait une combinaison d'oxide métallique et de principe colorant.

(2) Cet ingénieux appareil est dû à M. Pronst qui s'en servait dans ses leçons pour démontrer la vaporisation de l'eau.

derrière, qui est immédiatement en contact avec la vapeur, et qui par conséquent est la première à s'échauffer, est aussi la première à se colorer en pourpre. Ce résultat me porte à croire qu'il est très-probable que la chaleur est la cause du phénomène que je viens de décrire, et que le changement de dimension des molécules de l'hématine produit un changement de couleur analogue à celui qu'on remarque dans l'expérience des anneaux colorés : au reste, je ne présente cette opinion qu'avec défiance, et si dans ce moment elle me paraît la plus admissible, j'avouerai qu'elle ne satisfait pas complètement à toutes les objections que je lui ai faites ; c'est pourquoi je ne déduirai pour le présent aucune conséquence de ce fait remarquable, et j'ajouterai de plus que j'ignore si la dissolution pure d'hématine jouit de cette propriété (1) comme la combinaison de ce corps avec un alcali (2).

(1) Cependant c'est très-probable, si l'on considère la petite quantité d'alcali qui se trouve dans 10 gramm. d'eau provenant de l'évaporation de 500 grammes.

(2) L'expérience prouve que la combinaison de potasse et d'hématine a cette propriété ; car si l'on met une goutte de potasse dans une dissolution d'hé-

80. L'alumine pure agitée avec l'hématine s'est teinte en bleu en se combinant avec elle : de la glucine et de l'yttria, toutes les deux préparées par M. Vauquelin, ont formé des combinaisons analogues. Ces terres agissent donc à la manière des alcalis, avec cette différence cependant qu'elles ne décomposent pas l'hématine comme ces derniers.

§ VI.

Action de l'hydrogène sulfuré sur l'hématine.

81. On fait passer du gaz hydrogène sulfuré dans une dissolution d'hématine ; la couleur devient jaune : dès que le liquide est saturé de gaz, on bouche le flacon, et au bout de quelques jours on remarque que l'hématine a perdu sa couleur.

82. La décoloration de l'hématine par l'hydrogène sulfuré est le résultat de la combinaison de ces deux corps, et les expériences suivantes, en démontrant que cette décolo-

matine, et si l'on attend que la dissolution ait passé au roux, on pourra faire reparaître la couleur pourpre par l'intermède de la chaleur.

ration n'est pas produite par une désoxygénation, mettent cette opinion hors de doute.

Pre^mière expérience. On fait passer dans une petite cloche remplie de mercure une certaine quantité d'hématine décolorée, ensuite on y met un morceau de potasse pure bien sèche : dès que l'alcali a le contact de la liqueur, il se fond ; l'hydrogène sulfuré est absorbé, et il se forme une combinaison violente de principe colorant et d'alcali (1) : dans ce cas la potasse fait reparaître la couleur sans le contact de l'oxygène.

Deuxième expérience. On chauffe dans l'appareil décrit plus haut (79) l'hématine décolorée ; l'hydrogène sulfuré se dégage, et la liqueur passe au jaune : par le refroidissement la liqueur redevient incolore. Si l'on ne met que peu de liqueur dans le tube, on fait devenir l'hématine aussi rouge que quand elle est simplement dissoute dans l'eau, et cette couleur rouge disparaît complètement, et dans l'espace de quelques minutes, lorsque l'hydrogène sulfuré qui avait été séparé par la chaleur vient à se recombinaer à l'hématine. Il résulte de cette expérience que si l'hydro-

(1) Depuis peu j'ai vu qu'on obtenait le même résultat en se servant de potassium au lieu de potasse.

gène sulfuré avait décoloré l'hématine en la désoxygénant, la couleur ne pourrait reparaître qu'autant qu'on lui rendrait l'oxygène qu'elle a perdu; or, la couleur revenant sans le contact de l'oxygène, il faut bien en conclure que l'hydrogène sulfuré s'est seulement combiné avec le principe colorant.

83. La couleur du bois de Brésil et celle du tournesol se conduisent comme l'hématine avec l'hydrogène sulfuré, ainsi que je l'ai démontré ailleurs.

§ VII.

Action de plusieurs sels neutre à base de potasse et de soude sur l'infusion de bois de Campêche.

84. L'hiver dernier, lorsque j'examinai l'action des sels neutres sur la couleur du campêche, je ne connaissais point cette matière à l'état de pureté; je fis mes expériences avec l'infusion de bois de Campêche. J'aurais bien voulu cet été les répéter avec l'hématine; mais l'impossibilité où j'ai été d'obtenir de l'eau distillée privée d'alcali me force à renvoyer ce travail à un autre tems: ce que je dirai donc dans ce paragraphe ne sera appli-

cable qu'à l'infusion de campêche faite avec de l'eau distillée en hiver. J'ajoute cette circonstance, parce qu'il est vraisemblable que dans cette saison, l'eau contient beaucoup moins de carbonate d'ammoniaque que dans tout autre tems. Quoî qu'il en soit, si les résultats que je donne ne sont point absolus, ils seront toujours comparables entre eux, parce qu'en même tems que j'examinais le mélange de l'infusion de campêche et d'un sel, je faisais un mélange semblable avec le campêche et l'eau distillée, dont je m'étais servi pour ma dissolution, et je répétais des expériences analogues avec le sirop de violette (1).

Sulfate de soude.

85. Du sulfate de soude qui avait été cristallisé deux fois, donna une dissolution qui ne verdissait pas sensiblement le sirop de

(1) Le sirop de violette que j'employai était étendu de douze fois son volume d'eau. Toutes les expériences que je vais rapporter ont été faites de la même manière sur un volume de sirop de violette étendu, et sur un volume d'infusion de campêche très-faible. J'employais quatre volumes et quelquefois huit volumes de dissolution saline.

violette, et qui ne rougissait pas le tournesol. Assuré d'après ces résultats que le sulfate de soude était neutre, au moins d'après l'indication des réactifs que l'on emploie ordinairement pour reconnaître la neutralisation des sels, je fis les expériences suivantes. Je mis dans deux verres, deux volumes égaux d'infusion de campêche; je versai dans l'un quatre volumes de dissolution concentrée de soude, dans l'autre quatre volumes d'eau: le premier mélange devint rose sur-le-champ, le second ne changea pas de couleur.

86. Le changement de couleur du campêche pouvait être attribué à deux causes: ou le sel agissait en cédant une portion de sa base à la matière colorante, ou le sel contenait un excès d'alcali dont la petite quantité rendue sensible par le campêche, échappait à l'action du sirop de violette. Dans ce dernier cas, je pensai que le sulfate de soude pouvait être privé de cet excès d'alcali par plusieurs cristallisations successives; et c'est ce qui arriva. Le sel cristallisé quatre fois et séparé exactement de son eau-mère, donna une dissolution qui ne rosait plus le campêche: seulement au bout de vingt-quatre heures il en fonçait la nuance,

mais ce changement était presque inappréciable ; d'où je conclus que le sulfate de soude bien pur ne rose pas le campêche , et que le sirop de violette n'est pas un aussi bon réactif que le campêche pour indiquer de petites quantités d'alcali.

87. Le sulfate de soude acide fondu dans un creuset de platine devint un peu alcalin , car il rosait le campêche et verdissait même un peu le sirop de violette. J'ignore si un autre agent que le calorique a déterminé la séparation de l'acide sulfurique : pour s'en assurer il faudrait faire l'expérience dans un tube de platine. Au reste , je suis bien certain que cette décomposition n'avait point été opérée par des particules de charbon qui auraient pénétré dans le creuset.

Sulfate de potasse.

88. J'ai obtenu des cristaux de ce sel qui ne faisaient éprouver aucun changement au tournesol , au sirop de violette et au campêche. J'ai vu que le sulfate de potasse du commerce était toujours alcalin , même au sirop de violette ; et qu'au bout de quatre cristallisations on obtenait des cristaux qui ne verdissaient plus le sirop de violette ,

mais qui rosaient le campêche. Le sulfate acide de potasse, calciné dans un creuset de platine, m'a donné le même résultat que le sulfate acide de soude.

Nitrate de potasse.

89. Le nitrate de potasse raffiné et cristallisé deux fois donna une dissolution qui ne produisait pas le moindre changement avec le sirop de violette et le campêche, même au bout de vingt-quatre heures.

Acétate de potasse et de soude.

90. Des acétates de potasse et de soude bien purs, et qui ne verdissaient point le sirop de violette, rosaient sensiblement le campêche. Ces sels agissent autrement que les sulfates et nitrates alcalins, car j'ai vu qu'une dissolution de ces acétates dans laquelle j'avais mis assez d'acide acétique pour que celui-ci fût sensible au tournesol, rougissait le campêche. Ce résultat prouve la faible affinité de l'acide acétique pour les bases, et un fait qui le confirme, c'est qu'il suffit d'évaporer une dissolution d'acétate de potasse ou de soude à une très-douce chaleur, pour que le résidu soit alcalin.

§ VIII.

Action de plusieurs sels à base d'alcali terreux, et de l'alun en particulier, sur l'infusion de campêche.

91. Du sulfate de magnésie bien cristallisé, dont la dissolution n'éprouvait aucun changement de la part du sirop de violette, du prussiate de potasse et de l'hydrosulfure d'ammoniaque, a rosé le campêche assez fortement.

92. Du sulfate de chaux agité avec du campêche, s'est teint en violet. Il a donc agi par sa base, comme le sulfate de magnésie.

93. Du nitrate de baryte cristallisé plusieurs fois pour le séparer d'un léger excès d'acide qui j'y avais mis exprès, ne fit éprouver aucun changement au sirop de violette, et au campêche, même après quatre heures de contact; mais au bout de vingt-quatre heures la température s'étant abaissée, une partie du sel cristallisa. Ces cristaux redissous dans l'eau rosèrent le campêche.

94. Du muriate de chaux acide, cristallisé

plusieurs fois, a rosé le campêche, et a fini même par verdir le sirop de violette. Je crois, au reste, que la cristallisation de plusieurs solutions salines, peut changer la proportion des élémens, ainsi que M. The-
nard l'a observé pour le phosphate de soude, et M. Berthollet pour le sulfate acide de potasse.

95. Les acétates de baryte, de strontiane et de chaux ont rosé le campêche, et ce qui prouve qu'ils agissaient par leur base, c'est que quelques gouttes de vinaigre faisaient passer la couleur au jaune.

Action de l'alun.

96. Je mêlai à une infusion de campêche concentrée, 5 grammes d'alun parfaitement pur et dissout dans l'eau. L'extrait colorant passa au violet rouge, il se fit un précipité (A) assez abondant que je séparai au bout de vingt-quatre heures par la filtration.

Examen du précipité A.

97. Il était d'un violet-rougeâtre. Je passai premièrement sur lui un litre d'eau froide, que je réunis à la liqueur de laquelle il

s'était séparé ; ensuite , je le lavai à l'eau bouillante , jusqu'à ce que celle-ci ne parût plus dissoudre que des atômes de matière colorante. J'obtins de cette manière trois espèces de lavages.

98. *Premiers lavages.* Ils étaient d'un rouge foncé ; ils précipitaient la baryte en sulfate. Par l'évaporation ils se couvrirent de pellicules cuivrées semblables au précipité A. Par la concentration et le refroidissement ils déposèrent une substance visqueuse et astringente , qui était analogue à la matière d'un rouge-marron , dont j'ai parlé précédemment (32). La liqueur d'où cette substance s'était séparée donna , après avoir été concentrée de nouveau , de beaux cristaux d'alun , et beaucoup d'extrait colorant. On sépara ce dernier par l'alcool et on obtint par ce moyen 2 décigrammes d'alun retenant un peu de matière colorante.

99. *Seconds lavages.* Ils étaient jaunes , et rougeâtres après avoir été concentrés. Ils précipitaient la baryte en sulfate. Ils ne se couvrirent pas de pellicules cuivrées par l'évaporation. Ils contenaient plus d'acide sulfurique que d'alumine.

100. *Troisièmes lavages.* Concentrés, ils étaient d'un jaune-roux ; ils précipitaient

sur-le-champ la gélatine; ils devenaient jaunés par un peu d'acide sulfurique faible, et roses par un excès de cet acide concentré. L'eau de baryte les faisait passer au rouge-brun, et y formait un précipité floconneux qui était soluble dans l'acide nitrique. Ce précipité chauffé dans un tube de verre donnait du sulfure. Je n'examinai pas dans le moment si le soufre provenait de la combinaison de l'acide sulfurique de l'alun avec la matière colorante, ou, bien s'il était contenu dans cette dernière. Je dirai seulement en passant que la calcination d'une substance végétale avec la baryte, est un des meilleurs moyens que l'on puisse employer pour reconnaître la présence du soufre ou de son acide dans les composés végétaux.

101. Le précipité A lavé, avait perdu une partie de sa couleur rougeâtre, il était d'un violet qui ressemblait beaucoup à celui de l'indigo purifié par la voie humide. Il pesait 13 décigrammes. Il fut distillé; le produit qu'il donna ne sentait ni l'acide sulfureux ni l'hydrogène sulfuré. Cependant il paraissait contenir du soufre, car il noircissait le papier imprégné d'acétate de plomb. Je suis porté à croire que ce soufre provenait plutôt de la matière colorante que d'un reste d'acide

sulfurique qui aurait échappé au lavage, et je me fonde sur ce que l'extrait de campêche distillé donne un produit qui agit sur les papiers imprégnés de muriate d'étain, d'acétate de plomb et de sulfate de cuivre, et sur ce que le soufre obtenu du précipité A n'était que dans une proportion extrêmement petite. Le charbon provenant des 18 décigrammes laissa 12 centigrammes d'une cendre blanche qui était formée d'alumine et d'une trace de chaux; il est évident d'après ces faits que *le précipité bleu lavé* était une combinaison d'alumine et de matière colorante, et que les 12 centigrammes d'alumine qu'il contenait indiquaient qu'il y avait eu 1 gramme d'alun de décomposé.

Examen de la liqueur qui avait donné le précipité A.

102. Elle était d'un rouge foncé. Après avoir été concentrée elle donna beaucoup de cristaux d'alun colorés en rouge-violet. L'eau-mère de ces cristaux, évaporée à siccité, fut traitée par l'alcool à 40°: par ce moyen on sépara encore de l'alun; je crus d'abord que ce dernier contenait du sulfate

acide de potasse, mais je ne pus en séparer par la cristallisation.

103. Ce dernier résultat me fit penser, que s'il y avait eu de l'acide sulfurique de mis à nu lors du mélange de l'extrait de campêche avec l'alun, je devais retrouver cet acide dans la portion d'extrait qui avait été dissoute par l'alcool. Mais par la baryte je n'eus pas de sulfate, et par la distillation j'obtins un produit semblable à celui de l'extrait de campêche; d'où je conclus qu'il n'y avait pas de quantité notable d'acide sulfurique dans la matière qui avait été dissoute par l'alcool. J'ajouterai que cette matière était dans le cas de l'eau-mère dont j'ai parlé à l'article de l'analyse de l'extrait de campêche, et que par conséquent la matière brune (1) de ce dernier s'était séparée avec le précipité bleu A.

104. Les cristaux d'alun obtenus des opérations précédentes, redissous et cristallisés, donnièrent un total de 4 grammes 1 décigr. Cette quantité s'accorde assez bien avec l'expérience (101) qui indique la décomposition

(1) C'est cette matière brune qui formait en grande partie la substance visqueuse obtenue par l'évaporation des premiers lavages du précipité A (98).

de 1 gramme d'alun. J'obtins avec les cristaux de ce sel, une quantité notable de sulfate de chaux cristallisé en petites aiguilles soyeuses ; ce résultat démontre que l'acide sulfurique provenant de la décomposition du sulfate d'alumine (et probablement encore celui du sulfate de potasse), s'était combiné avec la base de l'acétate de chaux qui existe dans l'extrait de campêche, et explique par conséquent pourquoi on n'obtint ni sulfate acide de potasse, ni acide sulfurique libre dans les expériences 102 et 103.

105. Les 4,1 grammes d'alun redissous dans l'eau donnèrent des octaèdres d'un beau rouge de grenat. La transparence de ces cristaux, l'égalité de leur couleur, me fit d'abord penser que la matière colorante était également répandue dans toutes les parties du sel ; mais ensuite je m'assurai qu'elle n'était que superficielle, car ayant humecté d'eau plusieurs de ces cristaux, je parvins à les décolorer en les frottant entre les doigts. Malgré ce résultat, il n'est pas douteux que la portion d'acide de l'alun qui était immédiatement en contact avec la matière colorante réagissait sur celle-ci, et lui donnait une teinte rouge. Quand on vint à dissoudre les cristaux rouges de grenat dans beaucoup

d'eau , et quand on évapora la dissolution , ce liquide se couvrit de pellicules bleues , et par le refroidissement et le repos il se forma des cristaux qui étaient colorés par les pellicules bleues qui s'étaient précipitées à leur surface. Il suit de ces faits que dans les cristaux rouges de grenat , c'est principalement l'acide qui réagit sur la couleur , et dans la dissolution de ces cristaux , c'est au contraire la base qui agit , parce qu'elle tend à former une combinaison insoluble avec la matière colorante.

106. Il résulte de tout ce que je viens de dire de l'action de l'extrait de campêche sur l'alun :

1^o. Que quand on mêle les dissolutions de ces deux substances , elles se décomposent réciproquement ; le précipité violet-rougeâtre qui se sépare est formé d'un sel avec excès d'alumine (1) et d'extrait colorant qui contient un excès de matière brune ;

2^o. Que l'eau bouillante réduit ce préci-

(1) Je n'oserais assurer qu'il y eût de la potasse en combinaison dans ce précipité , parce que l'on peut dire que l'alun que j'en ai retiré par l'eau bouillante y était simplement mélangé.

pité à une combinaison d'alumine et de matière colorante ;

3°. Que l'acide sulfurique qui a été séparé de l'alumine, et vraisemblablement celui du sulfate de potasse, ne devient pas libre, par la raison qu'il décompose l'acétate de chaux de l'extrait et forme du sulfate de chaux. Il n'est pas douteux que si l'on opérât avec l'hématine, on obtiendrait du sulfate acide de potasse ou de l'acide sulfurique libre ;

4°. Qu'il ne paraît pas y avoir d'union bien intime entre la matière colorante et l'alun cristallisé: seulement on remarque que l'acide de ce sel agit sur la couleur et la rougit, et qu'ensuite lorsqu'on vient à dissoudre ces cristaux, la couleur passe au cramoisi ou au bleu, parce que la couleur tend à se précipiter avec l'alumine.

La suite au numéro prochain.

ERRATA pour le tom. LXXXI.

Pag. 130, lig. 19, après fidèlement, ajoutez ;

Idem, lig. 21, après substance, ajoutez ;

Art de fabriquer la poudre à Canon;

PAR MM. RIFFAUT et BOTTÉE, Régisseurs des
Poudres et Salpêtres.

Extrait par M. VAUQUELIN.

Nous avons promis, en annonçant cet ouvrage dans un de nos précédens numéros, de revenir sur quelques-uns des articles qui auraient plus de rapport à la chimie. C'est ce dont nous nous acquittons aujourd'hui.

Le compte que l'on rend des ouvrages nouveaux dans les journaux littéraires et scientifiques à eu pour but dans l'origine, d'avertir les hommes à qui leurs occupations pourraient rendre ces ouvrages nécessaires ou agréables, que ces ouvrages existaient.

Mais dès que les hommes se sont mis à composer des livres, il en parut de bons et de mauvais; alors pour éviter la perte du tems et de l'argent des lecteurs, des hommes bien intentionnés crurent devoir ajouter à la simple annonce qu'on en faisait auparavant,

une analyse raisonnée de ces mêmes ouvrages , et porter un jugement sur leur mérite intrinsèque et sur la forme d'après laquelle ils étaient composés.

Ces jugemens auraient sans doute été très-utiles sous beaucoup de rapports pour les auteurs et pour les lecteurs , s'ils avaient toujours été portés par des hommes capables et de bonne foi ; mais malheureusement ce n'est pas toujours à cet égard , comme pour beaucoup d'autres choses, le savoir et l'équité qui jugent : trop souvent au contraire , c'est l'ignorance et les passions qui prononcent. Tantôt l'un loue avec exagération un livre dont un autre fait une critique amère : heureux encore quand l'honneur et la réputation de l'auteur ne se trouvent pas attaqués !

Il est arrivé de là que le public , toujours trompé , n'a plus , avec raison , depuis longtemps , de confiance dans le rapport qu'on lui fait sur le mérite des ouvrages nouveaux : peut-être n'aura-t-on pas plus de confiance dans ce que nous dirons de l'art de fabriquer la poudre à canon , et cette considération nous aurait peut-être arrêtés , si nous n'avions pas l'intime conviction de la bonté de cet ouvrage , et que personne ne désavouera , ce que nous en dirons.

La poudre à canon est composée de 3 élémens : de salpêtre, de soufre et de charbon qui ne se trouvant jamais à l'état de pureté dans la nature, ont besoin de subir diverses opérations avant de pouvoir servir à l'usage dont il s'agit. Il était donc naturel que l'histoire de leur récolte, de leur préparation et de leurs propriétés, précédât la fabrication de la poudre.

C H A P I T R E I^{er}.

Dans le premier article, on traite des principes constituans du salpêtre, des lieux où on le trouve le plus communément, de sa génération naturelle et du concours des circonstances les plus propres à son développement.

L'observation avait fait connaître que les lieux bas, légèrement humides, où la réunion simultanée de matières animales, de substance alcalines et de l'air atmosphérique avaient lieu, étaient plus convenables que les autres pour la génération du salpêtre; mais malgré ces notions, la connaissance des élémens de l'acide nitrique, et le mode de leur réunion dans ces lieux, est restée enveloppée d'un voile épais jusqu'au moment où M. Cavendish en découvrit la nature en formant

cet acide de toutes pièces par des moyens moins compliqués. Aussitôt que l'on sut que les deux élémens de l'air, l'azote et l'oxigène, étaient aussi ceux de l'acide nitrique, et que M. Berthollet eût reconnu la composition des matières animales, ce qui avait été regardé jusque-là comme un mystère difficile à pénétrer, s'expliqua avec la plus grande facilité et l'on put mieux alors imiter la nature en formant des nitrières artificielles. Après avoir donné une idée succincte, mais suffisante pour leur objet, du mode d'après lequel se forme dans la nature l'acide nitrique et ses combinaisons, et avoir indiqué les proportions des principes de cet acide, et du nitrate de potasse d'après différens chimistes, les auteurs passent dans le 2^o. article aux moyens de reconnaître la présence du salpêtre dans les terres et les pierres, d'en déterminer approximativement la quantité pour mettre les salpêtriers à même de juger si une terre mérite ou non d'être exploitée.

La préparation et le lessivage des terres salpêtrées forment un article intéressant. On y trouve la manière la plus avantageuse de disposer les terres pour le lessivage, les divers instrumens que l'on employe pour ce travail.

L'observation a appris que certaines terres,

peu salpêtrées au moment où on les tire, deviennent au bout de quelque mois, par un travail bien entendu, très-riches en salpêtre; de là la nécessité pour les salpêtriers d'avoir dans leurs ateliers des espaces assez étendus pour y travailler les terres pauvres avant de les exploiter.

Le lessivage des terres n'est pas moins important que leur préparation, puisqu'il a pour objet d'obtenir le salpêtre qu'elles contiennent avec le moins de frais possible.

On trouvera, à cet égard, tous les renseignemens nécessaires, soit relativement au choix des vaisseaux, à leur disposition respective, soit relativement aux manipulations les plus avantageuses.

On indique le degré auquel les eaux qui ont servi à laver les terres doivent être élevées pour qu'on puisse les évaporer avec profit.

A cette occasion, on expose la manière de construire un aréomètre avec lequel on peut apprécier, jusqu'à un certain point, la quantité de salpêtre contenu dans les eaux.

Mais il ne suffit pas de lessiver les terres et de faire évaporer les eaux pour obtenir le salpêtre; il faut y ajouter de la potasse, car presque toujours la plus grande partie de

l'acide nitrique y est unie à des bases terreuses, et le nitrate de potasse seul est propre à faire de la poudre : c'est cette opération importante et difficile que les salpêtriers appellent saturation des eaux.

La difficulté de cette opération consiste principalement à savoir la quantité de potasse qu'il faut employer : l'excès comme le défaut nuisent également.

Les auteurs, par une longue observation, connaissant la quantité moyenne de nitrates terreux contenus dans des eaux dont la densité est déterminée, ont pu indiquer d'une manière approchée la quantité de potasse nécessaire pour les convertir en nitrate de potasse.

Mais les potasses n'étant pas toutes de la même qualité, il faut en varier les proportions pour produire le même effet en raison de leur plus ou moins grande pureté, et ces proportions ne pouvant être établies que d'après la connaissance des quantités réelles d'alcali contenues dans les potasses du commerce, les auteurs donnent plusieurs moyens simples et sûrs dont un leur est propre pour arriver à cette détermination.

Maintenant les salpêtriers ne pourront plus manquer leur cuite faute de potasse, ni em-

ployer en pure perte une portion plus ou moins grande de cet alcali, en observant exactement les préceptes que l'on donne à cet égard.

La potasse du commerce n'est pas la seule qui puisse être employée à la saturation des eaux salpêtrées. Le sulfate de potasse provenant de la fabrication de l'acide sulfurique, et les cendres de bois neuf peuvent aussi servir à cet opération.

Les avantages et les inconvéniens de chacune de ces matières sont discutés et appréciés d'après leurs prix et les effets qu'ils produisent ; ce qui peut mettre le salpêtrier dans le cas de choisir celle qui lui sera la plus avantageuse suivant le pays qu'il habitera.

Il y a eu un tems où l'on n'employait point de potasse pour la saturation des eaux salpêtrées : aussi manquait-on beaucoup de cuites , et ne faisait-on à ces époques que très-peu de salpêtre ; ce ne fut qu'à l'époque encore récente où le Gouvernement créa une administration éclairée, que celle-ci employa des commissaires instruits, que l'art du salpêtrier a été raisonné, et que la récolte de salpêtre a singulièrement augmenté. Les auteurs en rapportent un exemple bien frappant pour la Touraine et l'Anjou.

L'article VI a pour objet l'évaporation des eaux salpêtrées, et la cristallisation du salpêtre :

Il ne suffit pas en effet d'avoir travaillé les terres, et de les avoir lavées, il faut ensuite, par une opération qu'on appelle cuite, séparer les uns des autres les sels que l'eau a dissous.

Ce résultat est fondé sur l'inégale solubilité de ses sels, sur-tout à diverses températures.

On fait connaître dans ce paragraphe, la forme des chaudières la plus convenable pour l'évaporation à égalité de combustible; la grandeur qu'elles doivent avoir pour fabriquer dans chaque cuite une quantité déterminée de salpêtre; l'espèce de combustible le plus économique suivant les localités; la quantité d'eau salpêtrée nécessaire pour former une cuite suivant son degré, et la grandeur de la chaudière.

Tous les phénomènes qui se présentent pendant l'opération, toutes les précautions qu'il faut prendre pour qu'il n'y ait que le moins possible de chaleur perdue, pour recueillir à mesure qu'elles se séparent, les matières étrangères au salpêtre, et qu'il n'y

ait point de place perdue dans la chaudière; enfin la manière de conduire l'évaporation depuis le commencement jusqu'à la fin, sont exposés avec beaucoup de simplicité et de clarté.

Le degré auquel la liqueur doit être amenée pour cristalliser le plus abondamment possible, doit varier suivant la température et la quantité plus ou moins grande de sels étrangers qu'elle contient : en été, par exemple, elle doit être plus concentrée qu'en hiver, et la durée de la cristallisation doit varier aussi suivant la température de l'atmosphère : tous ces objets sont indiqués avec précision.

Mais quelque soit le degré de concentration de la liqueur, il reste toujours une certaine quantité de salpêtre en dissolution avec les autres sels : quand elle est très-rapprochée, on obtient une cristallisation plus abondante ; mais le salpêtre est moins pur.

Le 7^e. article est consacré au travail des eaux surageantes à la cristallisation, et que les chimistes appellent eaux-mères ; on y rapporte tous les moyens employés par les salpêtriers pour tirer le meilleur parti possible de ces eaux ; on discute ces moyens, et on indique celui qui paraît le plus avantageux.

On trouve aussi dans ce même article le travail des terres ou bones, des écumes et du sel marin qui se précipitent pendant l'évaporation pour en retirer la portion de salpêtre qu'elles retiennent et obtenir plus pur le sel marin qui peut servir à divers usages.

Tout ce qui est renfermée dans ces divers paragraphes concernant la connaissance des terres salpêtrées, leur travail préparatoire, leur lessivage, leur cuite et leur cristallisation, est exposé avec la simplicité, la clarté et la méthode qui conviennent à ceux pour qui elles sont principalement nécessaires, et qui n'ont point de connaissance approfondie en chimie.

Article VIII. Du raffinage du salpêtre.

Le salpêtre, tel que les fabricans le livrent aux raffineries du Gouvernement, n'est pas encore propre à la fabrication de la poudre ni à la plupart des autres usages auxquels ce sel précieux est employé.

Il faut le débarrasser des matières étrangères qu'il contient par une suite d'opérations qui complètent le raffinage.

Anciennement on faisait cristalliser deux fois de suite le même salpêtre : le produit de la première cristallisation portait le nom de nitre de 1^{re}. cuite, parce qu'il en avait éprouvé

une chez le salpêtrier, et par conséquent celui de la seconde fonte était appelé nitre de 3^{me}. cuite ou salpêtre fin.

Ce procédé avait l'inconvénient d'exiger une grande quantité d'eau, beaucoup de tems et de combustible; le salpêtre qu'il produisait étant en grosses masses, ne s'égouttait et ne séchait que difficilement; il n'était par conséquent jamais parfaitement pur.

La méthode du raffinage dont nous venons de parler ne pouvant permettre aux établissemens de fournir pendant la révolution la quantité de salpêtre nécessaire aux armées, l'administration des poudres, de concert avec les savans, chercha à simplifier cette opération, et sur-tout à la rendre moins longue.

On parvint à ce but important en commençant à laver le salpêtre brut avec une certaine quantité d'eau froide pour enlever les sels plus solubles que le nitrate de potasse à cette température, et en faisant fondre ensuite le résidu dans une petite quantité d'eau bouillante, et troublant la cristallisation par un mouvement donné à la liqueur répandue sur une grande surface.

L'on obtenait ainsi en 24 heures avec plus

d'économie un produit qui aurait exigé trois semaines ou un mois par l'ancien procédé ; avantage considérable , sur-tout dans la position où se trouvait la France à cette époque.

C'est à Beaumé qu'est due cette idée ingénieuse qui fut ensuite perfectionnée par Lavoisier et ensuite par M. Carny.

L'article IX. Traite des modes du raffinage adopté aujourd'hui.

Quoique le procédé eût reçu de grandes améliorations , M. Riffault , l'un des auteurs de l'ouvrage dont nous rendons compte , alors commissaire à la fabrique du Ripault , sut encore y ajouter un nouveau degré de perfectionnement qui semble ne plus rien laisser à désirer.

Au lieu de laver le salpêtre brut avec de l'eau froide , profitant de propriétés entièrement opposées , il le fond au contraire dans la plus petite quantité d'eau bouillante possible ; alors le sel marin restant pour la plus grande partie au fond de la dissolution est enlevé avec des écumoirs , la liqueur étendue d'une suffisante quantité d'eau , saturée ensuite par la potasse et éclaircie , est versée dans de grands cristallisoirs où elle est agitée pour hâter la cristallisation , et obtenir le sel

dans un état de division tel qu'il se prête avec aisance à l'égouttement et au lavage.

Les eaux-mères d'une première cristallisation étant saturées de sel marin, pourront servir à la fonte d'une nouvelle quantité de salpêtre brut presque égale à la première, et alors tout le sel marin contenu dans cette seconde quantité de salpêtre se précipite, et la dissolution n'en contient pas plus que la première; il est vrai qu'au bout d'un certain nombre d'opérations, ces eaux se trouvant trop chargées de sels terreux, obligent de les travailler séparément pour en retirer le salpêtre.

D'une autre part, les eaux qui ont servi à laver le salpêtre cristallisé peuvent elles-mêmes servir à des lavages subséquens jusqu'à ce qu'elles soient saturées de sels étrangers au salpêtre, avec cette précaution d'employer les premières eaux d'un lavage précédent au premier lavage d'une seconde opération et ainsi de suite, et pour le dernier lavage, de l'eau neuve.

De cette manière on n'a qu'une très-petite quantité d'eau à travailler, en comparaison de celle qu'on avait par les autres procédés qui ont précédé celui-ci; elle présente par conséquent de l'économie relativement au

combustible , au tems et à la main-d'œuvre , et le salpêtre qu'elle fournit n'est pas moins pur que celui qu'on obtient par les autres.

Essai des Salpêtres bruts , livrés dans les magasins du Gouvernement par les salpêtriers.

La sûreté publique ayant déterminé le Gouvernement à se réserver le droit exclusif de raffiner le salpêtre , il a obligé tous les salpêtriers à livrer le produit de leur travail dans ses magasins.

Mais le prix du salpêtre ayant été fixé sur un titre déterminé de pureté , les commissaires chargés de recevoir cette matière devaient la soumettre à quelques épreuves pour en constater la qualité , et ajouter ou diminuer quelque chose au prix.

Autrefois les moyens qu'on mettait en usage pour cet effet , étaient extrêmement grossiers , où pour mieux dire cette estimation était entièrement livrée à l'arbitraire ; en sorte que le Gouvernement ni les salpêtriers n'avaient aucune garantie assurée sur la valeur de la marchandise : aussi entendait-on très-souvent des réclamations de part et d'autre.

Cet état de choses , vraiment nuisible aux

intérêts des salpêtriers qui sur-tout travaillaient bien , faisait desirer vivement qu'on trouvât un procédé simple et sûr d'essayer le salpêtre brut.

M. Riffault , alors commissaire à la fabrique du Ripault , sentant plus que personne la nécessité d'une pareille découverte , s'en occupa avec le zèle qu'on lui connaît pour tout ce qui a rapport au perfectionnement de cette partie , et il eut le bonheur de réussir.

Son moyen consiste à laver le salpêtre brut avec une dissolution saturée de nitrate de potasse pur , qui , tant que la température ne change pas , ne peut plus dissoudre de ce même sel , tandis qu'elle peut encore dissoudre autant de sels étrangers que si elle n'en contenait pas.

Sans entrer ici dans aucun détail sur les précautions qu'exige l'exécution de ce moyen , qui sont au surplus très-faciles , nous dirons qu'il réunit la simplicité au degré d'exactitude suffisant pour l'importance de son objet.

Il est résulté de cette découverte que les salpêtriers , les commissaires aux réceptions , les commissaires-raffineurs , et le Gouvernement jouissent de ce qui leur appartient , et

qu'il ne peut plus s'élever aucune contestation entre les uns et les autres.

Dans l'article XI, on donne une courte description mais claire et précise, pour fabriquer le salin et le convertir en potasse.

On indique les végétaux et les parties de ces végétaux qui fournissent le plus d'alcali ; la manière d'en opérer la combustion, de lessiver les cendres pour en retirer ensuite les sels par l'évaporation.

Ces sels qui portent le nom de salin, contenant encore une grande quantité d'humidité et de matière colorante charbonneuse, doivent être soumis à l'action du feu pour être mis à l'état de potasse.

Cette opération, ainsi que le four et les outils qui doivent y servir, sont décrits avec une étendue suffisante pour pouvoir être exécutés par celui qui n'en aurait eu aucune notion auparavant.

Quoique la fabrication du salin ne soit pas dans les attributions de la régie des poudres, les auteurs ont cependant fait une chose utile dans un moment sur-tout où la potasse qui nous vient du nord est très-chère, en mettant les habitans des contrées de la France où des bois se perdent faute d'emploi, à même d'en tirer au moins quelque parti.

CHAPITRE II.

Du charbon.

Le charbon est un autre ingrédient indispensable de la poudre : sa qualité influe beaucoup sur la sienne. Il est donc important d'examiner avec soin toutes les circonstances qui peuvent favoriser ou diminuer la qualité du charbon.

Les espèces de bois , leur âge , le sol sur lequel ils ont cru , les diverses manières de les convertir en charbon et de conserver celui-ci , pouvant être les principales causes des bonnes ou mauvaises qualités du charbon : les auteurs n'ont pas manqué de considérer tout ces objets.

Quoiqu'on sût depuis longtems que tous les charbons ne fussent pas également bons à la fabrication de la poudre , on en avait cependant beaucoup trop restreint le nombre.

En effet, des expériences faites par M. Lefort, en 1785, prouvent que les charbons de peuplier, de tilleul, de maronnier et de châtaignier produisent d'aussi bonne poudre que celui de bourdaine qui, autrefois était exclusivement employé : on a encore reconnu

depuis que les charbons de coudrier, de fusain, de cornouiller, d'aune, de saule marsault, pouvaient être employés avec le même succès.

Il paraît bien reconnu aujourd'hui que les bois durs fournissent des charbons qui, brûlant difficilement à cause de leur capacité, sont moins propres à la fabrication de la poudre ; que les bois jeunes, tendres et spongieux en fournissent au contraire qui ont les qualités convenables.

Indépendamment des propriétés physiques des charbons, leur état de combinaison chimique avec des matières étrangères, peut aussi apporter de grandes différences dans l'effet de la poudre.

Ainsi les charbons qui contiennent de grandes quantités de terres et d'alcali, ceux qui recèlent de l'azote, etc., doivent nécessairement être moins favorables à cette composition.

La carbonisation des bois s'opère de trois manières : en faude, dans des fours, et dans des fosses. Après avoir décrit chacune de ces méthodes et en avoir comparé les quantités, et les qualités des charbons qui en proviennent, les auteurs donnent la préférence à la dernière.

Les bois qu'on destine à la fabrication du

charbon pour la poudre, doivent être coupés lorsqu'ils sont en sève, pour qu'on puisse en enlever plus facilement l'écorce qui diminue la qualité du charbon; celui-ci doit être bien cuit, ce qu'on reconnaît à sa fragilité et au son qu'il répand quand on le frappe; il faut le séparer avec soin de tous les fumérons et autres corps étrangers, enfin le conserver dans les endroits secs.

Les auteurs rapportent des expériences très-intéressantes sur l'influence de l'eau, sur les qualités du charbon dont les résultats principaux sont : 1°. que les charbons étouffés par l'eau et employés immédiatement, fournissent d'aussi bonne poudre que s'ils n'avaient pas été mouillés; 2°. que quand au contraire cette eau y a séjourné longtems ou qu'ils sont restés dans des endroits humides, la poudre qui en résulte est beaucoup moins forte.

De là la nécessité d'employer le charbon peu de tems après qu'il a été fait, et de n'en point faire de trop grands emmagasine-mens, à moins que ce ne soit dans des endroits bien secs.

Ils parlent aussi de quelques méthodes particulières de carbonisation du bois, suivie en Angleterre et en Prusse; mais ces procé-

dés répétés par les auteurs ont donné des charbons qui, essayés en France, n'ont pas eu d'avantages sur les autres.

Enfin le chapitre est terminé par quelques expériences sur le charbon de chenevottes, dont, suivant M. Proust, on se sert avec succès en Espagne pour la composition de la poudre.

La difficulté de se procurer en France la quantité de chenevottes nécessaires pour faire la quantité de poudre dont on a besoin ; celle d'en fabriquer le charbon et de le conserver, ne pourraient guère permettre d'en faire usage, lors même qu'il donnerait une poudre plus forte ; mais l'expérience a appris qu'indépendamment du prix plus considérable auquel il reviendrait, il n'a pas cet avantage.

Du soufre.

Le soufre qui fait l'objet du chapitre troisième et dernier de la première partie de l'ouvrage, est le troisième élément de la poudre à canon ; il donne à celle-ci la consistance qui permet de la réduire en grains, qui retarde l'altération qu'elle éprouverait beaucoup plutôt par le contact de l'air humide, et par les mouvemens de son transport, enfin il augmente la force par la chaleur qu'il développe lors de sa combustion.

Dans le premier article on indique les différentes qualités du soufre répandues dans le commerce, et les caractères auxquels on reconnaît celui qui mérite la préférence.

Le soufre, tel qu'il nous arrive des lieux qui le produisent, quoiqu'ayant déjà subi quelques opérations, contient une grande quantité de matières étrangères dont la présence nuit à la qualité de la poudre.

L'article II traite des principes généraux que l'on doit suivre pour le raffiner. Il y a deux méthodes principales pour parvenir à ce but : la fusion et la sublimation. La première était la seule connue et mise en usage autrefois pour obtenir le soufre en masse; elle laissait toujours, malgré les soins qu'on pouvait y apporter, une certaine quantité de matières étrangères dans le soufre.

Mais M. Michel, négociant à Marseille, encouragé par l'administration des Poudres et Salpêtres et aidé par les avis de M. Libour, son commissaire en cette ville, réfléchissant sur les procédés employés pour la fabrication de la fleur de soufre, et sur certains accidens qui arrivent quelquefois pendant cette opération, se détermina à suivre la même marche pour obtenir le soufre en masse, en se proposant seulement pour toute différence de

communiquer aux chambres servant de récipient, une chaleur plus élevée.

Cette idée a eu un succès complet dans son exécution, et depuis quelques années nous ne voyons presque plus dans le commerce que du soufre préparé de cette manière et qui est parfaitement pur.

Les auteurs donnent l'extrait d'un mémoire sur cet objet, qui leur a été communiqué par M. Libour, et dans lequel on trouve une description très-exacte du procédé opératoire, des précautions qu'il faut prendre pour éviter les accidens qui peuvent naître de l'inflammation subite des vapeurs sulfureuses par l'air contenu dans les chambres; l'indication également exacte des produits que l'on obtient, et des déchets que l'on éprouve par ce procédé.

L'appareil, ses grandeurs et les dimensions de ses parties respectives y sont aussi décrites avec beaucoup de soin et de clarté. Les auteurs ont fait graver cet appareil et tout ses détails sur les dessins qui lui en ont été remis par M. Libour, en sorte qu'il ne peut être que très-conforme à l'original.

Le soufre qu'on obtient par ce procédé est parfaitement pur, d'un jaune citrin, demi-transparent, ne dépose rien par la fusion,

brûle sans laisser de résidu ; en sorte qu'il sert avec plus d'avantage dans tous les usages où il est employé qu'avant la découverte de cet appareil : c'est un service véritablement important que M. Michel a rendu aux arts.

Par reconnaissance pour l'encouragement que lui a donné l'administration des Poudres, et les avis qu'il a reçus de M. Libour, son commissaire, il a permis à cette administration de se servir, de son procédé pour lequel il a obtenu un brevet d'invention. On ne se sert plus aujourd'hui que de cette espèce de soufre pour fabriquer la poudre.

En terminant cette première partie de l'ouvrage, nous devons dire qu'elle renferme tout ce qu'il a d'important pour son objet ; que les matières y sont traitées avec méthode, simplicité et clarté ; enfin, qu'il est parfaitement au courant des connaissances actuelles, sur cette branche de la chimie.

Dans le prochain numéro nous parlerons de la fabrication des différentes sortes de poudre.

EXPÉRIENCES

Sur le Miel;

PAR M. GUILBERT, Pharmacien de Paris.

Le miel, des environs de Paris, de la consistance la plus solide, a servi à mes expériences. Agité dans le quart de son poids d'eau froide, il est devenu liquide. Jetté sur un filtre, une partie a passé au travers, et l'autre est restée sur le filtre. La première avait l'apparence d'un sirop, et la seconde celle d'une pâte nouvellement faite. Le liquide d'apparence syrupeuse, contenait, outre l'eau ajoutée, environ les $\frac{4}{11}$ du poids du miel.

La partie restée sur le filtre, lavée par l'alcool, a perdu un peu de matière colorante jaune; est s'est alors montrée sèche et farineuse, dissoluble dans le sirop et dans l'alcool par la chaleur. Elle se dissolvait dans 4 parties d'eau froide, et par ce moyen j'en séparai la cire et quelques impurétés si peu abondantes, qu'elles ne formèrent qu'une couche très-légère au fond du filtre que je fis sécher.

L'odeur de cire brute qu'avait ce résidu, le Brillant qu'il prit par le frottement avec le doigt, son indissolubilité dans l'eau, me prouvèrent que c'était quelques petites quantités de cire jaune. Je fis évaporer la disso-

lution, jusqu'à consistance syrupeuse ; j'y ajoutai un peu d'alcool vers la fin, et je l'exposai dans un courant d'air. Trois jours après, l'alcool était évaporé, et je trouvai une masse blanche, granuleuse, faisant à-peu-près le quinzième du poids du miel employé. Ces expériences ont été répétées sur plusieurs miels plus ou moins liquides, pris chez différens épiciers ; les proportions de ces deux parties du miel, s'y sont trouvées à très-peu près les mêmes.

Dans le cas, où, pour donner au miel plus de blancheur et de dureté, on y aurait ajouté de l'amidon, la fraude serait facile à reconnaître, car la substance blanche du miel exposée au feu s'y fond tout de suite en un beau sirop transparent.

On doit donc considérer le miel comme composé de $\frac{14}{15}$ de sirop, et $\frac{1}{15}$ de matière blanche, solide, farineuse et très-peu sucrée.

Il était naturel de penser que deux corps qui avaient une nature différente, avaient aussi des propriétés différentes.

J'essayai sur eux les réactifs chimiques. L'acide nitrique fut le seul qui me donna un résultat satisfaisant. J'obtins de son action sur le sirop un acide oxalique parfaitement beau et abondant. La matière blanche me donna le même résultat, mais il fallut presque le double du même acide. Comme j'avais employé pour cette expérience, la matière blanche non purifiée de sa cire, j'en retrouvai à la surface quelques parcelles d'un blanc parfait.

Expériences physiologiques.

La partie syrupeuse du miel donnée à jeun, à l'intérieur, à la dose d'un hectogramme et plus (3 onces $\frac{1}{2}$ environ), et prise habituellement chaque matin dans le thé à la même dose, n'a dérangé en aucune manière l'habitude de l'estomac.

L'autre partie du miel, c'est-à-dire la portion concrète, prise à l'intérieur, à la dose de 1 décagramme (2 gros environ) par plusieurs personnes à jeun, a occasionné des coliques suivies chez la plupart de purgation. J'ai été à même d'observer que pendant la nuit les souris qui avaient dévoré une partie de ce produit, en avaient été punies.

Il me semble assez prouvé par ces expériences auxquelles je me suis assujetti moi-même, et dont par conséquent j'ai été à même d'observer les effets, que la propriété laxative du miel est due à la substance solide, et que rien n'est plus facile à faire qu'un sirop de miel qui ne purge pas. Mais il faut lui enlever l'odeur et la saveur de miel.

Sirop de miel.

Prenez 8 parties de miel que vous délayerez dans 2 parties d'eau froide, ajoutez-y 1 partie de charbon d'os ; agitez : attendez une heure et demie, et filtrez. Le sirop passe d'abord trouble, mais il ne tarde pas à passer parfaitement clair. Il acquiert par le charbon une odeur particulière, qu'on lui enlève parfaitement en l'exposant à une douce chaleur pendant l'espace d'environ un quart d'heure.

ANNONCÉS.

Manuel d'un Cours de chimie, ou Principes élémentaires, théoriques et pratiques de cette science; par M. E.-J.-B. BOUILLON-LAGRANGE, docteur en médecine, professeur au lycée Napoléon et à l'école de pharmacie, membre du jury d'instruction de l'école impériale vétérinaire d'Alfort, de plusieurs sociétés savantes françaises et étrangères. Cinquième édition, 3 vol. in 8°, avec 25 pl. et des tableaux. Prix 20 fr. (1).

Cette cinquième édition renferme, outre la chimie expérimentale, un exposé succinct du cours spécial de l'école de pharmacie, et un grand nombre d'applications à l'art qu'on enseigne dans cette école. On y a fait les additions et les changemens qu'ont exigés les connaissances nouvellement acquises, et on a tâché de ne rien omettre des découvertes utiles qui ont été faites jusqu'à ce jour, tant en France que chez l'étranger.

Traité complet sur le Sucre européen de Betteraves; culture de cette plante considérée sous le rapport agronomique et manufacturier: traduction abrégée de M. Achard; par M. D'ANGAR; précédé d'une Introduction et accompagné de Notes et Observations par M. Ch. DEROSNE, pharmacien de Paris, raffineur de sucre. 1 vol. in-8°, avec gravures. Prix, 6 fr., et 7 fr. 20 cent. franc de port. A Paris, chez M. Derosne, pharmacien, rue Saint-Honoré, n°. 115; et chez D. Colas, imprimeur-libraire, rue du Vieux-Colombier, n°. 26, faubourg Saint-Germain (1812).

(1) A Paris, chez J. Klostermann fils, libraire, rue du Jardinnet, n°. 13.

ANNALES DE CHIMIE.

31 Mai 1812.

SUITE

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

PAR M. J. BERZELIUS.

Acétate de soude. 10 grammes d'acétate de soude pulvérisés, et séchés longtems dans un air sec à $+6^{\circ}$, et exposés ensuite à la chaleur d'un bain de sable assez chaud, perdirent 4,011 grammes de poids. 5 gram. de ce sel effleuré, mêlés avec de l'acide muriatique, évaporés à sec et rougis au feu, produisirent 3,584 grammes de muriate de soude. L'acétate de soude est donc composé de la manière suivante :

Acide acétique.	61,689 .	100,0 .	6,95.
Soude.	38,311 .	62,1 .	22,94.
Eau. 40,11.
<i>Tome LXXXII.</i>			8

Or, les 22,94 parties de soude contiennent 5,897 parties d'oxygène, et les 40,11 parties d'eau en contiennent 35,397; mais $5,897 \times 6 = 35,382$, c'est-à-dire, l'eau de cristallisation contient six fois autant d'oxygène que la base saline.

Pour être en état de pouvoir contrôler cette analyse, je fis sécher de l'acétate de chaux jusqu'à une parfaite efflorescence. Je le mêlai ensuite avec de l'acide muriatique dans un fiole exactement pesée, et je fis évaporer à sec et rougir le muriate de chaux dans la fiole. Le muriate ainsi produit pesait 7,005 grammes qui contiennent 3,5782 grammes de chaux pure. L'acétate de chaux est donc composé de

Acide acétique. . . 64,218 . 100,00.

Chaux. 35,782 . 55,74.

En comparant les quantités de soude et de chaux qui saturent 100 parties d'acide acétique; nous trouvons que la première contient 15,89, et la dernière 15,71 parties d'oxygène. Cela prouve que ces deux analyses, malgré qu'elles n'aient point une exactitude parfaite, à quoi on ne doit pas s'attendre encore, se rapprochent cependant assez près de la vérité.

Muriate d'ammoniaque. J'ai déjà communiqué une analyse de ce sel, d'après laquelle il doit être composé de la manière suivante :

Acide muriatique. 50,86.

Ammoniaque. 31,95.

Eau. 17,19.

Les 31,95 parties d'ammoniaque contiennent 14,98 parties d'oxigène, et les 17,19 parties d'eau en contiennent 15,17. L'eau de cristallisation et la base doivent donc contenir une égale quantité d'oxigène. Si la composition de l'eau était déterminée avec une si parfaite exactitude, qu'on pût se fier aux derniers nombres décimaux de cette détermination, elle prouverait que la quantité d'ammoniaque, trouvée dans l'analyse du muriate d'ammoniaque serait trop petite de $\frac{19}{10000}$ du poids du sel. Mais quoique cela puisse être très-vraisemblable, je ne crois pas devoir faire quelque correction, d'après cette probabilité, dans les nombres que j'ai déjà adoptés pour les parties constituantes de l'ammoniaque, parce que les autres déterminations, par exemple celle de l'acide muriatique dans les muriates, ne sont pas

encore non plus portées à une pareille perfection.

Quoiqu'aucune de mes analyses ne puisse être parfaitement juste, que par accident; il me paraît cependant qu'elles se rapprochent toutes assez près de la vérité, pour être employées avec certitude dans les recherches sur les proportions déterminées, dont je me suis occupé. Et, quand une fois les résultats de ces recherches seront adoptés plus généralement, nous pourrons espérer, moyennant leur application aux résultats numériques de nos analyses, de pouvoir parvenir à la plus parfaite précision dans ces résultats.

Dans le traité que j'ai déjà communiqué sur la capacité de saturation de l'acide nitrique, j'ai détaillé une analyse du *nitrate d'ammoniaque*, par laquelle on a vu que la quantité d'eau de cristallisation dans ce sel contient la même quantité d'oxygène que l'ammoniaque.

Sulfate d'ammoniaque. Je mêlai dans une petite cornue de verre 10 grammes de sulfate d'ammoniaque, et 30 grammes de chaux pure; sur le mélange je versai encore de la chaux pure, dont la voûte et le col de la cornue furent entièrement remplis; et

je bouchai la cornue avec un tuyau, rempli de potasse caustique en morceaux. Le globe de la cornue ayant été lentement chauffé à rougeur, jusqu'à ce que le développement du gaz ammoniacque eût cessé, le petit appareil avait perdu 2,26 grammes de son poids. Dans une autre expérience, il ne perdit que 2,25 grammes. Comme nous avons vu que l'acide sulfurique neutralise une quantité de base, qui contient $\frac{1}{2}$ autant d'oxygène que l'acide lui-même, le sulfate d'ammoniacque doit être composé de la manière suivante :

Acide sulfurique.	53,1.
Ammoniacque.	22,6.
Eau.	24,3.

Les 24,3 parties d'eau contiennent 21,444 parties d'oxygène, et les 22,6 parties d'ammoniacque 10,595 parties; or $10,595 \times 2 = 21,19$. Nous voyons donc que l'eau de cristallisation dans ce sel contient deux fois autant d'oxygène que la base. La petite différence qu'on remarque doit naturellement son origine à ce que dans l'expérience analytique, une petite quantité d'ammoniacque est retenue par l'eau, qui reste avec la chaux et la potasse.

Muriate de baryte. Je chauffai au rouge 17 grammes de muriate de baryte (séché à l'air en poudre) dans un creuset de platine pesé ; ils perdirent 2,505 grammes. Le sel cristallisé est donc composé de .

Acide muriatique	23,349.
Baryte.	61,852.
Eau.	14,799.

La baryte y contient 6,495 parties d'oxigène , et l'eau 13,05. Or $6,495 \times 2 = 12,99$. L'eau de cristallisation contient donc deux fois autant d'oxigène que la base.

Sulfate de chaux. M. Bucholz a prouvé que le sulfate de chaux contient 21 parties d'eau de cristallisation. Ce sel est donc composé de la manière suivante :

Acide sulfurique.	46.
Chaux	33.
Eau	21.

L'oxigène qui se trouve dans les 33 parties de chaux est 9,29 , et celui de l'eau 18,53 ; or $9,29 \times 2 = 18,58$, et l'eau de cristallisation contient deux fois autant d'oxigène que la base.

Muriate de chaux. Il y a quelques années, que dans une de mes expériences une assez grande quantité de ce sel forma des cristaux grands et réguliers. J'en ramassai des plus réguliers, que je conservai dans un flacon bien bouché. Je pulvérisai alors une quantité de ces cristaux. La poudre qui commençait à se liquéfier, fut enveloppée de papier brouillard et mise entre les plaques d'une presse très-forte, et tant que la moindre trace d'humidité se manifesta, je changai le papier de six heures en six heures. 10 grammes de ce muriate de chaux sec, pesés dans une fiole bien bouchée, et puis chauffés à incandescence dans la fiole, perdirent 4,9603 grammes. Le muriate de chaux cristallisé est donc composé de la manière suivante :

Acide muriatique	24,686.
Chaux.	25,711.
Eau.	49,603.

Cette eau contient 43,774 grammes d'oxygène, et les 25,711 parties de chaux en contiennent 7,24 ; or $7,24 \times 6 = 43,44$. Il est bien évident, qu'on ne pouvait point éviter un petit surplus d'eau dans cette

expérience, et que par conséquent l'eau de cristallisation contient six fois autant d'oxygène que la base.

Sulfate de fer oxidulé. Je chauffai, à la chaleur d'un bain de sable, dans une petite cornue de verre 10 grammes de ce sel préparé avec soin. Ils perdirent, comme dans mes expériences déjà communiquées, 4,54 grammes d'eau. Ce sel est donc composé comme il suit :

Acide sulfurique.	28,9.
Oxidule de fer.	25,7.
Eau.	45,4.

L'oxygène dans l'eau est 40,16, et dans l'oxidule de fer 5,8 ; or $5,8 \times 7 = 40,6$. Il s'ensuit donc que l'eau de cristallisation contient sept fois autant d'oxygène que la base.

Sulfate de zinc. 10 grammes de ce sel très-pur, chauffés dans un petit creuset de platine sur la flamme d'une lampe à esprit-de-vin, perdirent 3,645 grammes de leur poids. Le sulfate de zinc cristallisé doit donc être composé de la manière suivante :

Acide sulfurique.	30,965.
Oxide de zinc.	32,585.
Eau.	36,450.

L'oxide de zinc contient 6,59, et l'eau 32,15 parties d'oxigène; or $6,59 \times 5 = 32,95$. Dans ce sel l'eau de cristallisation contient donc cinq fois autant d'oxigène que la base. Je dois encore observer qu'il se dégage toujours une petite quantité d'acide sulfurique avec les dernières portions de l'eau.

Sulfate d'oxide de cuivre. Traité comme le précédent, ce sel perdit 36,5 grammes d'eau. Il est donc composé de cette manière :

Acide sulfurique.	51,58.
Oxide de cuivre.	32,52.
Eau.	36,30.

L'oxigène de l'oxide de cuivre (à 24,5 parties d'oxigène sur 100 parties de cuivre) est 6,56, et celui de l'eau 32; or $6,56 \times 5 = 32,8$. C'est-à-dire l'eau de cristallisation contient cinq fois autant d'oxigène que la base.

Nitrate de bismuth. 10 grammes de nitrate de bismuth cristallisé, réduits en poudre et séchés à l'air, distillés dans une petite cornue, donnèrent 4,88 grammes d'oxide de bismuth; et dans une autre expérience 4,85 grammes. L'acide condensé dans le récipient, était sans couleur et pas même fumant. On voit donc que

ce sel contient plus d'eau de cristallisation qu'il n'en faut à l'acide pour paraître dans son plus haut degré de concentration. D'après une analyse très-exacte de l'oxide de bismuth, faite par M. Langerhjetm, cet oxide contient 10,15 gr. d'oxigène sur 100; 48,8 parties d'oxide en contiennent donc 4,9434 parties, et exigeraient par conséquent, pour leur saturation, 34,2 parties d'acide nitrique; les 17 parties restantes doivent avoir été de l'eau qui contient 15 parties d'oxigène; or $4,9434 \times 3 = 14,83$. Nous voyons donc que l'eau de cristallisation contient trois fois autant d'oxigène que la base. Je dois cependant observer qu'il est très-difficile de se procurer ce nitrate neutre et parfaitement exempt d'eau mécaniquement adhérente; parce qu'il est trop altérable à l'air, soit par le peu d'affinité entre l'acide nitrique et l'oxide, soit par l'humidité de l'air qui le décompose en nitrate à excès de base.

Je crois que ces expériences sur l'eau de cristallisation dans différens sels, suffiront pour constater la loi suivante: *dans un sel neutre, qui contient de l'eau de cristallisation, l'oxigène de l'eau est une multiplication par un nombre entier de celui de la base.* Nous verrons dans la suite qu'il

y a encore des combinaisons salines, dans lesquelles l'eau de cristallisation contient une quantité d'oxigène, qui est *une division par un nombre entier de celle de la base*. Je crois cependant que ces exemples ne sont point trop communs.

En comparant l'oxigène de l'eau de cristallisation dans les sels avec celui des acides, nous voyons que la nature n'y a pas toujours suivi la même loi de multiplication. Dans le sulfate de soude, par exemple, l'oxigène de l'eau est 5 fois $\frac{1}{3}$ de celui de l'acide, et dans le sulfate de l'ammoniaque il n'en fait que deux tiers.

C'est sur cette observation que j'ai fondé la supposition que *dans un corps composé de trois ou plusieurs substances oxidées, la quantité d'oxigène dans celle de ses parties constituantes qui en contient la plus petite quantité, doit être un diviseur commun des quantités d'oxigène qui se trouvent dans les autres; c'est à-dire que les quantités d'oxigène qui se trouvent dans ces dernières, doivent être des multiplications par un nombre entier de celle dans la première*. Mais il paraît aussi vraisemblable, à cette occasion, que parmi les parties constituantes d'une telle combinaison, il

pourrait y en avoir une qui déterminât les rapports de multiplication de l'oxygène chez les autres, sans que ce dût être celle où l'on trouverait la plus petite quantité d'oxygène. S'il existait, par exemple, un sel à excès de base, où l'oxygène de l'acide fût $\frac{2}{3}$ de celui de la base, et où l'oxygène de l'eau de cristallisation fût $\frac{1}{2}$ de celui de la base, l'oxygène de l'acide serait la plus petite quantité, sans que celui de l'eau en fût uné multiplication par un nombre entier. Cependant comme toute combinaison est le résultat des affinités de chacune des parties constituantes, et comme je n'ai encore trouvé aucune combinaison dont l'analyse ait confirmé d'une manière quelconque cette dernière de ces suppositions, je n'hésiterai pas à donner la préférence à la première.

Au reste il faut avouer que ces expériences ne sont pas encore assez multipliées, pour qu'on puisse inconditionnellement adopter leur résultat comme des lois générales; mais avant de parvenir à une certitude parfaite, il nous faut établir des lois hypothétiques, qui, après avoir été constatées par des expériences de *différens Chimistes*, pourront enfin être admises dans la science comme des lois réelles. Je

suis persuadé que les idées les plus essentielles que j'ai avancées dans mon travail sur les proportions déterminées, seront prouvées par les expériences d'autres Chimistes; quoique de l'autre côté il est très-naturel que dans ce travail il y ait des objets qui seront rectifiés à mesure que nos connaissances augmenteront.

La suite au numéro prochain.

S U I T E

*De la seconde partie du Mémoire sur
le Bois de Campêche et sur la
nature de son principe colorant ;*

Présenté à l'Institut le 5 novembre 1810 ,

PAR M. CHEVREUL.

§ IX.

*Action de plusieurs oxides métalliques
sur l'hématine.*

107. L'oxide vitreux de plomb , l'oxide d'étain au *minimum* , l'hydrate de fer au *maximum* , l'hydrate de cuivre , l'hydrate de nickel frais , l'oxide de zinc par le feu et son hydrate , l'oxide d'antimoine par le feu , et celui du muriate avec excès de base , l'oxide de bismuth par le feu s'unissent plus ou moins facilement avec l'hématine et forment des combinaisons d'un bleu tirant plus

ou moins au violet ; tous ces oxides se rapprochent donc des bases alcalines. Le carbonate de cobalt paraît également agir comme ces derniers ; mais quand il est desséché , il faut plusieurs jours pour qu'il se combine au principe colorant. L'oxide de mercure au *maximum* par le feu a décomposé l'hématine en lui cédant de l'oxigène.

108. L'oxide d'étain au *maximum* et l'acide arsenique ont sur l'hématine une action analogue à celle des acides minéraux. L'oxide d'arsenic ne m'a pas paru s'unir avec elle ; au moins j'ai fait dissoudre de l'oxide d'arsenic dans une dissolution d'hématine , et je n'ai pas aperçu de changement notable et dans la liqueur et dans la portion de l'oxide qui s'était précipitée par le refroidissement.

§ X.

Action du muriate d'étain au minimum et de l'acétate de plomb sur l'infusion de Campêche.

Muriate d'étain.

109. Lorsqu'on verse dans une infusion de campêche une dissolution de muriate

d'étain au *minimum* sublimé, il se forme un précipité bleu. Si l'on filtre et si l'on a mis une quantité suffisante de matière colorante, la liqueur filtrée est colorée. Cette liqueur abandonnée à elle-même dans un vase bouché, dépose peu-à-peu de nouveau précipité bleu, et enfin il arrive une époque où la liqueur est tout-à-fait décolorée : si alors on l'examine, on trouve qu'elle contient un grand excès d'acide, qu'on peut en précipiter de nouvelle matière bleue en y versant de l'extrait de campêche, et enfin qu'en mettant un excès de ce dernier, on parvient à séparer presque tout l'oxide métallique ; car on n'obtient qu'une trace d'hydrosulfure d'étain, lorsqu'on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré dans la liqueur : cette dernière ne contient qu'une combinaison d'acide muriatique et de matière colorante.

110. Le précipité bleu donne à l'eau avec laquelle on le fait bouillir de l'acide muriatique, de l'oxide d'étain et de la matière colorante. Enfin lorsque le lavage ne précipite plus le nitrate d'argent en muriate, l'eau ne paraît plus dissoudre que la matière colorante ; le précipité bleu ainsi lavé, est une combinaison d'*oxide d'étain et de ma-*

tière colorante, car le carbonate de potasse saturé et la chaleur ne peuvent en séparer un atôme d'acide.

111. Il résulte de là, que quand on verse de l'extrait de campêche dans du muriate d'étain au *minimum* : 1°. il s'établit deux combinaisons, l'une qui reste en dissolution et qui est avec excès d'acide, l'autre qui se précipite et qui est avec excès d'oxide ; 2°. que la première combinaison se décompose spontanément, lorsque les molécules de l'oxide d'étain et de la matière colorante se sont assez rapprochées pour vaincre la force dissolvante de l'acide ; 3°. qu'en mettant un grand excès d'extrait de campêche on peut précipiter la totalité ou la presque totalité de l'oxide d'étain combiné à l'acide muriatique ; 4°. que la combinaison de matière colorante, et de muriate d'étain avec excès de base qui se précipite, est réduite par l'eau bouillante en muriate acide et en oxide pur qui retiennent tous les deux de la matière colorante.

Acétate de plomb.

112. Je fis une dissolution de 5 grammes d'acétate de plomb parfaitement pur, et j'y

versai de l'infusion de campêche jusqu'à ce que la liqueur résultant du mélange étant filtrée, passa colorée en pourpre léger. Il resta sur le filtre *une matière d'un bleu un peu violet*, que j'examinerai plus bas, et que j'appellerai précipité A.

Liqueur d'où le précipité A avait été séparé.

113. Cette liqueur filtrée donnait avec de nouvelle infusion de carpêhe un précipité bleu plus foncé que celui qui était resté sur le filtre (112); elle précipitait également l'acétate de plomb, quoiqu'elle contint déjà un excès de ce sel; ce précipité était beaucoup moins foncé en couleur que le premier. Elle donna à la distillation de l'*acide acétique mêlé d'huile volatile*. En le combinant avec la baryte, on obtint un acétate bien cristallisé. La liqueur restant dans la cornue avait déposé beaucoup de flocons d'un brun-bleuâtre qui étaient principalement formés d'oxide de plomb et de matière colorante. Ce résidu fut étendu d'eau et filtré. L'acétate de plomb versé dans cette liqueur n'y produisit plus de précipité ni de changement de couleur, ce qui indiquait qu'elle ne contenait plus de matière colorante.

114. Il suit de ces expériences, 1°. que quand on verse de l'extrait de campêche dans de l'acétate de plomb, la matière colorante en se précipitant avec l'oxide, détermine la séparation d'une partie de l'acide acétique; que cette précipitation s'arrête lorsque la force dissolvante de l'acide mis à nu est supérieure à l'action que la matière colorante exerce sur le plomb;

2°. Que cette liqueur précipite de nouveau quand on la distille, par la raison que l'acide acétique se vaporisant, ne peut plus balancer l'action de la matière colorante;

3°. Qu'il semble que quand on verse dans cette liqueur contenant un excès d'acide, 1°. de la matière colorante, il se fait un précipité qui retient plus de couleur que le précipité A; 2°. de l'acétate de plomb, il se forme une combinaison avec excès d'oxide qui est également moins soluble que le précipité A.

115. La liqueur (113) qui avait été distillée et privée par la concentration de toute sa matière colorante, fut passée à l'hydrogène sulfuré pour séparer le plomb qu'elle contenait. Filtrée et évaporée, elle se conduisit à très-peu près comme l'infusion décolorée par la litharge (22); elle donna de

l'acétate de potasse et de l'acétate de chaux cristallisé. Je crois qu'elle tenait un peu de matière animale en dissolution, car le résidu de son évaporation chauffé dans un tube de verre dégagea de l'ammoniaque; j'y trouvai également de l'oxide de fer et de la silice, mais cette terre provenait sans doute des vaisseaux.

Examen du précipité A.

116. Le précipité A, resté sur le filtre (112), fut lavé avec de l'eau chaude, afin de lui enlever toute la liqueur qu'il retenait, et ensuite délayé dans 4 litres d'eau bouillante. Après quatre jours, je décantai un liquide jaune tirant légèrement au verdâtre. Je remis 4 litres d'eau bouillante sur le précipité, et après quatre jours de contact, je décantai.

117. Ces huit litres de lavages furent concentrés; lorsque le liquide commença à s'évaporer, il devint rougeâtre, et bientôt après il se précipita des flocons bleus. Sur la fin de l'évaporation qui fut poussée à siccité, il y eut dégagement d'acide acétique sensible à l'odorat et au papier de tournesol. Ces lavages contenaient donc de l'*acide acé-*

tique, de l'oxide de plomb et de la matière colorante.

118. Le résidu de cette évaporation repris par l'eau froide, donna à ce liquide de l'acide, de l'oxide et de la couleur, et laissa une combinaison bleue formée principalement d'oxide et de matière colorante, à laquelle l'eau bouillante enleva encore de l'acide, de l'oxide et de la matière colorante: mais cette dernière était décomposée, elle n'était plus rosée par l'acide sulfurique, elle devenait rousse par les alcalis, et elle précipitait le muriate d'étain au *minimum* en un beau jaune serin. La couleur du cam pêche peut donc devenir matière colorante jaune.

119. On remit sur le précipité A qui avait été lavé avec 8 litres d'eau, 4 nouveaux litres de ce liquide. Ce lavage évaporé donna de l'acide, de l'oxide et de la matière colorante altérée.

120. Voyant la difficulté qu'il y avait à épuiser le précipité A de tout ce qu'il contenait de soluble, j'en pris un tiers environ, et je le lavai avec une quantité d'eau bouillante considérable; lorsque ce liquide ne parut plus enlever que des atômes de matière colorante, je distillai le résidu avec de

l'acide sulfurique, et je n'obtins pas une trace d'acide acétique dans le récipient; il paraît, d'après cela, que ce résidu était une combinaison d'oxide et de matière colorante.

121. Il suit de là que le précipité qui se forme quand on mêle de l'infusion de campêche avec de l'acétate de plomb, est une combinaison d'acétate de plomb avec excès d'oxide et de matière colorante, à laquelle l'eau bouillante enlève l'acide acétique et en même tems une petite quantité d'oxide et de matière colorante. L'action de l'eau sur ce précipité est la même que celle qu'elle exerce sur le précipité obtenu avec le muriate d'étain.

§ XI.

Action de l'hématine sur la gélatine et réflexions sur le tannin.

Expériences.

122. On met dans un petit matras 5 centigrammes d'hématine et 40 grammes d'eau. On chauffe le vaisseau sur un bain de sable, jusqu'à ce que le liquide commence à bouillir. D'un autre côté, on fait dissoudre 5 décigrammes de colle de poisson dans 20 grammes d'eau. On prend 10 grammes de la disso-

lution d'hématine filtrée, on y fait tomber, à l'aide d'un tube tiré en pointe, huit gouttes de dissolution de colle. Il ne se fait pas de précipité d'abord, mais, au bout de 24 heures, il se dépose des flocons rougeâtres qui sont formés d'hématine et de gélatine. En faisant réduire 10 grammes de la dissolution d'hématine à la moitié du volume qu'ils occupaient, on obtient sur-le-champ un précipité abondant avec la colle(1).

123. Il résulte de ces expériences, 1^o. que l'hématine et la gélatine ont de l'affinité l'une pour l'autre, mais que cette affinité est très-foible, puisqu'elle ne peut vaincre la force dissolvante de l'eau qui tient ces corps à l'état liquide qu'au bout de plusieurs heures; 2^o. que si l'on admet dans les végétaux une espèce de principe immédiat qui soit caractérisé par la propriété de précipiter la gélatine, il est évident que l'hématine appartiendra à cette espèce.

124. Mais la précipitation de la gélatine est-elle un caractère suffisant pour établir une espèce de corps? Je ne le crois pas, puisqu'il y a un grand nombre de substances

(1) L'acide contenu dans la colle de poisson n'est point la cause de ce résultat, car on l'obtient avec un mélange neutre de colle-forte de poisson.

qui jouissent de cette propriété, et qui ne peuvent être réunies, vu l'extrême différence de leur nature : ainsi l'amer de Welther, le charbon dissous par l'acide nitrique, le muriate d'iridium précipitent la colle. Examinons maintenant si les substances végétales naturelles qui ont cette propriété peuvent être réunies dans une même espèce, et bornons-nous pour l'instant à comparer l'hématine avec le tannin de la noix de galle.

125. Si la faculté qu'ont ces deux corps de précipiter la gélatine les rapprochent l'un de l'autre, il existe tant d'autres caractères qui les distinguent, qu'il est impossible de les confondre, et la manière dont il se comportent avec l'acide sulfurique et la potasse met cela hors de doute. Il suit de là que l'on ne peut ranger ces corps dans la même espèce, et que si l'on veut conserver le tannin parmi les principes immédiats des végétaux, il faudra en faire non pas une espèce divisée en simples variétés, mais un genre divisé en espèces aussi différentes entre elles que le sont par exemple les matières colorantes.

126. Jusqu'ici j'ai considéré l'action de l'hématine sur la gélatine ; je l'ai mise par cette propriété en parallèle avec la matière astringente de la noix de galle, et j'ai admis

avec presque tous les chimistes l'existence d'un principe immédiat appelé tannin. Il me reste à examiner combien l'affinité de l'hématine pour la gélatine est accrue par la combinaison de ce corps avec la matière brune qui lui est unie dans l'extrait de campêche. Cet examen me conduira à faire de nouvelles réflexions sur le tannin.

Expérience.

127. On fait dissoudre dans l'eau de la matière rouge marron qui est, comme je l'ai dit plus haut, une combinaison d'hématine et d'une matière brune insoluble. On fait cette dissolution de la même manière que celle de l'hématine (122); on en mêle 10 grammes avec 8 gouttes de gélatine; sur-le-champ il se produit un précipité abondant formé de gélatine, de matière brune et d'hématine. En mêlant 50 grammes d'eau à 10 grammes de dissolution de matière rouge-marron, on obtient encore avec la gélatine un précipité assez considérable.

128. S'il y a une expérience propre à démontrer combien la précipitation de la gélatine est insuffisante pour caractériser un principe immédiat, c'est sans doute celle que je viens de rapporter: elle prouve clai-

rement que si cette propriété était l'apanage exclusif d'un corps, la combinaison de ce corps avec un autre, loin d'augmenter son intensité devrait au contraire la diminuer; or, il arrive le contraire, et l'hématine qui dans son état de pureté ne jouissait de la propriété tannante qu'à un faible degré, acquiert l'énergie d'un véritable tannin par son union avec un corps qui diminue sa solubilité.

129. Si l'on considère ce résultat et l'impuissance où l'on a été jusqu'ici d'obtenir un tannin privé d'acide gallique, et d'un autre côté si l'on considère l'analogie qu'il y a entre la matière d'un rouge-marron et les extraits astringens, il sera permis d'élever des doutes sur l'existence du tannin comme corps particulier, et cela jusqu'à ce qu'on puisse obtenir de la noix de galle, une substance soluble dans l'eau, qui précipite la gélatine et qui ne contienne pas d'acide gallique.

§ XII.

Résumé des faits exposés dans ces recherches.

130. J'ai cherché d'abord à reconnaître les corps qui accompagnaient la matière

colorante dans le bois de Campêche. Pour arriver à ce but, j'ai soumis ce dernier,

1°. A l'action de l'eau ; ce liquide lui a enlevé, outre la matière colorante, de l'huile volatile, de l'acide acétique, du muriate de potasse, des sels végétaux à base de potasse et de chaux, du sulfate de chaux, de l'alumine, des oxides de fer et de manganèse ;

2°. A l'action de l'alcool ; celui-ci a dissout une combinaison de matière colorante et de matière résineuse ou huileuse ;

3°. A l'action de l'acide muriatique ; cet acide a enlevé de la matière colorante, de l'oxalate de chaux, et peut-être du phosphate.

Le bois qui avait été successivement épuisé par les agens que je viens de nommer, retenait un peu de matière colorante, laquelle y était fixée par l'affinité qu'elle a pour le ligneux et probablement encore par un peu de matière animale et un reste de résine qui avait échappé à l'alcool.

131. La difficulté qu'on éprouve à enlever la matière colorante au bois de Campêche, me conduit à regarder ce bois et la plupart de ceux qui sont colorés, comme des combinaisons de principes colorans et de ligneux, qui se rapprochent de celles que nous for-

mons dans les ateliers de teinture : en effet on peut considérer la résine, l'oxalate de chaux et la matière animale comme autant de mordans qui fixent la couleur sur le ligneux : il y a cette différence cependant , que le bois de Campêche contient un excès de matière colorante et qu'il n'est point saturé de sels comme le sont les étoffes que l'on veut teindre.

D'après cette considération , on conçoit comment l'action de l'eau doit s'arrêter sur ce bois , lorsqu'elle a dissout une certaine quantité de matière colorante , puisque la couleur qui reste est retenue par des corps insolubles dans l'eau : par la même raison , on conçoit comment le ligneux , l'oxalate de chaux et probablement un peu de matière animale , s'opposent à ce que l'alcool enlève toute la matière colorante avec la résine ; il est probable même que l'affinité des premières substances défend une portion de la résine, de l'action de l'alcool.

Ces faits reconnus, j'ai cherché à déterminer à quel acide végétal étaient combinées la potasse et la chaux que j'avais obtenues à l'état de carbonate de l'incinération de l'extrait de campêche , et en second lieu les matières qui constituaient principalement cet-extrait. J'ai employé l'oxide de plomb qui a

précipité toute la matière colorant^e, et a laissé dans l'eau qui tenait celle-ci en dissolution, des acéates de potasse et de chaux et un atôme de matière animale. Ayant soupçonné que plusieurs corps avaient pu se combiner avec l'oxide de plomb, j'ai suivi une autre marche d'analyse, et j'ai eu recours aux dissolvans. L'alcool, l'éther et l'eau successivement employés ont donné pour dernier résultat, que l'extrait de campêche était essentiellement formé de deux substance, l'une que j'ai nommée *hématine*, soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, et susceptible de cristalliser; l'autre (1) insoluble dans l'eau et l'éther, mais pouvant s'y dissoudre par l'intermède de l'hématine. Cette analyse de l'extrait de campêche, par les dissolvans, conduit à des résultats intéressans sous le rapport de la séparation des matériaux immédiats des végétaux; elle prouve que deux principes en se combinant en différentes proportions forment des inixtes que l'on ne peut analyser précisément de la même manière. Ainsi l'alcool, l'éther et l'eau ont une manière analogue d'agir sur l'extrait de campêche; ils tendent tous les trois à dissoudre une plus

(1) Cette substance est peut-être de nature animale.

grande quantité d'hématine que du principe insoluble, mais cette action générale est ensuite modifiée par la nature de chacun d'eux : d'après cela, l'orsqu'on applique ces dissolvans à l'extrait de campêche, il se forme deux combinaisons, l'une qui se dissout, qui est avec excès d'hématine, l'autre qui ne se dissout pas, qui est avec excès de principe insoluble. Ce qui paraît favoriser cette séparation est l'union des bases insolubles avec cette dernière combinaison, et peut-être la présence d'un peu de matière animale; l'orsqu'on vient à évaporer la dissolution qui est avec excès d'hématine, une partie de celle-ci cristallise, et l'autre reste combinée à du principe insoluble sous la forme d'eau-mère. Cette combinaison est plus difficile à décomposer que l'extrait de campêche, par la raison que le principe insoluble y est en moindre quantité, et qu'il n'y a plus autant de bases terreuses et peut-être de matière animale qui favorise cette séparation. Pour arriver à isoler l'hématine de l'eau-mère, il faut se servir de reatifs qui aient la moindre action possible sur le principe insoluble; or l'éther et l'eau qui ne dissolvent pas celui-ci comme le fait l'alcool, peuvent seuls être employés.

La combinaison de principe insoluble et d'hématine que j'ai désignée par le nom de *matière d'un rouge-marron*, a des rapports frappans avec les extraits astringens : comme eux, sa dissolution précipite la gélatine et se trouble par refroidissement ; si on la traite successivement par des quantités d'eau insuffisantes pour la dissoudre, on finit par obtenir une matière insoluble dans l'eau. Il me semble qu'il y a dans les végétaux un grand nombre de tannins analogues à celui-ci, qui sont formés d'une substance insoluble et d'une matière colorante qui leur donne de la solubilité. Il est probable qu'on parviendrait à y démontrer ces deux corps par des moyens analogues à ceux dont je me suis servi : cependant si la matière colorante n'y était qu'en petite quantité, et si elle avait une grande affinité pour la matière insoluble à laquelle elle serait unie, cette séparation présenterait de grandes difficultés, et ce qui pourrait encore les augmenter, ce serait la présence d'une matière animale.

Telles sont les recherches qui m'ont occupé dans la première partie de mon Mémoire. Dans la seconde, j'ai examiné les propriétés de l'hématine. Ce corps est formé de carbone, d'hydrogène, d'azote et d'oxygène. Il

est peu soluble dans l'eau, sa dissolution est d'un beau rouge-orangé : il forme avec les acides sulfurique, nitrique, muriatique, phosphoreux, phosphorique des combinaisons jaunes ou rouges, suivant la quantité d'acide employé. Il ne paraît former qu'une combinaison rouge avec l'acide boracique. Il se combine également aux acides végétaux, et il forme avec les acides acétique, oxalique, citrique et tartareux des combinaisons jaunes qui sont légèrement rosées par un excès d'acide.

Les bases alcalines forment avec l'hématine des combinaisons bleues-violettes qui se décomposent rapidement quand il a un excès d'alcali. Les acides, au contraire, donnent beaucoup plus de fixité à l'hématine en s'y combinant.

Les terres agissent à la manière des alcalis ; elles forment des combinaisons d'un bleu moins violet que les combinaisons alcalines. J'ai remarqué en général que la couleur bleue était beaucoup moins violette quand les molécules étaient rapprochées que quand elles étaient divisées dans un liquide.

J'ai fait connaître ensuite l'action de l'hydrogène sulfuré sur l'hématine. J'ai prouvé qu'il se combinait simplement à la couleur et

qu'il ne l'a désoxygenait pas. Cet effet semble éloigner l'hydrogène sulfuré des acides avec lesquels cependant il a tant d'analogie.

J'ai fait quelques essais sur les sels neutres à base de potasse et de soude , mais j'ai exposé mes résultats avec circonspection , par la raison que je n'ai point opéré avec l'hématine et que j'ai employé une eau distillée de la pureté de laquelle je n'étais pas certain. Les conclusions que j'ai déduites de cette action sont les suivantes : les sels neutres à base de potasse et de soude n'ont pas d'action sur l'hématine , mais l'hématine étant infiniment plus sensible au contact des alcalis que le sirop de violette , elle indique dans des sels qui n'altèrent pas la couleur de ce dernier , des traces d'alcali qui sont étrangères à la composition du sel.

Les sels formés d'une terre ou d'un alcali terreux , agissent sur l'hématine par leur base. Ainsi l'alun est en partie décomposé par l'infusion de campêche ; il paraît se former une combinaison d'alun avec excès de base et de matière colorante , laquelle paraît être ramenée par l'eau bouillante à l'état d'une simple combinaison d'alumine et de matière colorante.

Les oxides métalliques que j'ai examinés se sont comportés à la manière des alcalis et des terres, à l'exception cependant de l'oxide d'étain au *maximum* qui a formé une combinaison rouge, en sorte que cette base a encore une analogie de plus avec les acides.

J'ai vu que les précipités formés par une infusion de campêche versée dans du muriate d'étain au *minimum* et de l'acéate de plomb, étaient des combinaisons de matière colorante et de sels avec excès de base, que l'on pouvait dépouiller d'acide au moyen de l'eau bouillante; mais j'ai remarqué qu'il fallait une très-grande quantité de ce liquide.

L'hématine étant très-sensible au contact des acides et des alcalis peut être employée utilement comme réactif; mais comme elle n'agit pas sur toutes les combinaisons salines à la manière du tournesol et du sirop de violette il s'ensuit qu'elle ne peut suppléer à ces corps dans certaines circonstances, quoique cependant elle soit infiniment plus sensible qu'eux. Je reviendrai sur cet objet dans un mémoire où je compte examiner les rapports des acides et des alcalis avec les principes colorans.

J'ai terminé la seconde partie de mes recherches par l'examen de l'action de l'héma-

tine sur la gélatine. J'ai voulu prouver que la précipitation de la gélatine ne pouvait suffire pour caractériser une espèce de principe immédiat, puisque cette propriété appartenait à des corps qui étaient d'une nature très-différente : j'ai fait voir ensuite que l'hématine qui ne précipite que très-légèrement la gélatine, acquérait l'énergie d'un véritable tannin par sa combinaison avec le principe insoluble qui l'accompagne dans l'extrait de campêche ; j'ai conclu de là que si la propriété de précipiter la colle appartenait exclusivement à un corps, l'union de ce corps avec un autre, loin d'augmenter cette propriété, devrait au contraire la diminuer.

Dans d'autres Mémoires je me propose de faire l'examen de plusieurs substances astringentes, et en particulier de celles qui sont employées dans les arts.

M É M O I R E

*Sur le sucre liquide d'amidon , et
sur la transmutation des matières
doucees en sucre fermentescible ;*

PAR M. VOGEL.

Extrait par M. BOUILLON-LAGRANGE.

Aucun chimiste jusqu'à présent n'est parvenu à former du sucre par des agens chimiques.

Fourcroy et quelques autres savans ont , il est vrai , supposé que l'on parviendrait peut-être un jour à changer l'amidon en sucre , vu que les deux substances se rapprochent infiniment par leurs parties constituantes.

L'amidon , dit Fourcroy , s'annonce comme un peu moins carboné que la gomme ; on dirait qu'il suit de près la matière sucrée , et l'on verra par la suite qu'il paraît en

effet susceptible de la former par une altération spéciale de sa propre substance (1).

A l'article *Gomme*, le même chimiste s'exprime ainsi : *Il n'est pas invraisemblable que l'art pourra parvenir à convertir les gommes en matière sucrée ; et déjà j'ai plusieurs fois remarqué qu'une dissolution de gomme dans l'eau , où l'on fait passer du gaz muriatique oxigène , prenait une saveur sucrée , mêlée d'une forte amertume : cette vue , encore bien neuve conduira à beaucoup de recherches et à des résultats utiles.*

On prétend même que plusieurs auteurs veulent avoir effectué cette transmutation de la fécule en matière sucrée ; mais comment auraient-ils pu réussir et garder le silence sur un fait aussi important ?

En résumant les différens travaux publiés par les physiciens , il paraît incontestable que c'est à M. Kirchhoff , membre de l'Académie impériale de Pétersbourg , qu'il était réservé de

(1) L'amidon est composé d'après MM. Gay-Lussac et Thenard de

Carbone.	43,55.
Oxigène.	49,68.
Hydrogène.	6,77.
	100.

convertir l'amidon en matière gommeuse (1), et celle-ci ensuite en matière sucrée.

Sa découverte, qui ouvre une nouvelle carrière à l'analyse végétale, et qui peut conduire à des résultats intéressans, a engagé M. Vogel à poursuivre ces nouveaux faits.

Ses premières expériences, dont il a donné quelques détails dans le *Journal de physique*, ne diffèrent presque en rien de celles de M. Kirchhoff, si ce n'est qu'il observe qu'une partie de matière sucrée est déjà formée au bout de deux heures d'ébullition, et que la proportion de 2 centièmes d'acide sulfurique donne plus de matière sucrée que celle d'un centième, quantité indiquée par le chimiste de Pétersbourg.

Depuis cette époque, M. Vogel a poursuivi ses expériences avec plus de soin, dans l'intention d'acquérir une connaissance intime de la matière sucrée et du mode de sa formation.

Pour éloigner toute idée que la matière sucrée est le résultat d'une simple extraction, matière qui, étant échappée à la fermentation,

(1) M. Bouillon-Lagrange a déjà trouvé le moyen de rendre l'amidon soluble dans l'eau froide, par une légère torrédaction, et de l'assimiler ainsi à des mucilages. *Voy. Bulletin de pharm.*, tom. III, pag. 395.

serait recelée par l'amidon, il l'a lavé, avant de l'employer, par un courant d'eau froide.

Etant bien desséché et réduit en poudre, on a délayé 2 kilogrammes avec 8 kilogr. d'eau de Seine aiguisée de 40 grammes d'acide sulfurique à 56°.

On fit ensuite bouillir la masse dans une bassine d'argent, pendant trente-six heures. Il n'y a que la première heure d'ébullition où le mélange court le risque de brûler : c'est pour cela qu'il faut l'agiter sans cesse avec une large spatule de bois ; au bout de ce tems, la masse devient bien plus liquide, et n'a plus besoin d'être remuée que par intervalle.

Il est essentiel d'entretenir toujours l'eau dans la même quantité, et remplacer celle qui s'évapore.

Après cette ébullition, on clarifie, après le refroidissement, au moyen du charbon végétal et de la craie ; on filtre le tout à travers une étoffe de laine.

Lorsque la liqueur est rapprochée à la consistance presque syrupeuse, il faut laisser refroidir pour qu'une nouvelle quantité de sulfate de chaux puisse se déposer ; on décante alors le liquide à clair, et on achève l'évaporation.

Le sirop ainsi obtenu avec 2 centièmes d'a-

cide sulfurique dans la bassine d'argent, était bien plus sucré et moins coloré que celui qui s'était formé dans la bassiné de cuivre étamée.

En général, l'emploi de ce dernier vase n'est pas praticable : l'étain est fortement attaqué par cette longue ébullition; on lui a substitué avec succès un vase de plomb.

Les 2 kilogrammes qu'on a fait bouillir avec 2 centièmes d'acide sulfurique, ont donné, dans plusieurs expériences comparatives, tantôt un peu moins, tantôt un peu plus que 2 kilogrammes de sirop à 33° de l'aréomètre; de manière qu'en adoptant la moyenne de ces résultats, on peut conclure, sans erreur sensible, que l'amidon peut rendre son poids de sirop (1).

Comme plusieurs substances ont une saveur douce très-prononcée, tel que le sucre de lait, la matière douce de la réglisse, le principe doux de Schèele (qui se forme pendant l'action des huiles grasses sur la litharge dans la confection des emplâtres), sans contenir cependant un atôme de sucre, M. Vogel a cru devoir s'assurer, avant tout, si la liqueur douce provenant de l'amidon, contenait du véritable sucre.

(1) L'amidon bouilli avec 4 centièmes d'acide sulfurique pendant 8 heures, a donné les mêmes résultats.

En conséquence, on a délayé de la levure avec 200 grammes de sirop d'amidon dans de l'eau tiède, le tout introduit dans un flacon qui communiquait à l'appareil pneumatochimique, au moyen d'un tube recourbé.

La fermentation s'est bientôt manifestée avec un dégagement de gaz acide carbonique très-vif.

Les 200 grammes de sirop ont rendu par la fermentation 5 litres et quelques décilitres de gaz acide carbonique; et on a obtenu, par la distillation, une quantité notable d'alcool.

Il est certain que tout sirop d'amidon contient plus ou moins de gomme, dont la quantité varie à l'infini, d'après le tems d'ébullition, et selon le poids d'acide qu'on a employé.

Le sirop le plus sucré, évaporé lentement dans une étuve, a présenté, étant desséché dans des moules de fer-blanc, une matière élastique parfaitement transparente, qui ressemble en tout à la pâte de jujube.

L'auteur ne doute pas que les pharmaciens ne puissent parvenir à tirer parti du sirop d'amidon pour ces sortes de médicamens gommeux-sucrés, sur-tout pour ceux qui peuvent rester en un état de mollesse; car le sirop

d'amidon ainsi rapproché en une pâte transparente attire l'humidité de l'air.

M. Vogel a substitué à l'amidon la fécule de pommes de terre, et il a également obtenu un sirop gommeux très-sucré.

On a séparé la gomme en faisant bouillir le sirop dans un vaisseau clos avec de l'alcool à 30°.

La matière sur laquelle l'alcool n'avait plus aucune action, et qui se trouve dans le sirop le plus parfait à la quantité de 2 dixièmes, était très-visqueuse. Étant desséchée et pulvérisée, elle offre, dans cet état, tous les caractères de la gomme arabique; c'est-à-dire sa solubilité dans l'eau froide, qui constitue un musilage épais, insoluble dans l'alcool.

Le seul caractère qui paraît éloigner cette matière de la gomme arabique, c'est quelle ne forme pas d'acide muqueux par le moyen de l'acide nitrique.

On a cependant prétendu que la matière gommeuse précipitée du sirop d'amidon, était un composé d'amidon, d'eau et d'acide sulfurique.

Pour s'en assurer, M. Vogel a versé de l'alcool, en petite proportion, dans du sirop d'amidon; le précipité qui s'était formé d'abord, était composé de sulfate de chaux

et de gomme ; après l'avoir séparé , on a continué de verser de l'alcool dans le sirop décanté ; ce second précipité était la matière gommeuse sans être mêlé de sulfate ; sa dissolution dans l'eau n'était plus troublée par le muriate de baryte,

L'auteur ne s'est pourtant pas contenté de cette expérience ; car on pourrait lui objecter que l'acide sulfurique , étant chimiquement combiné avec la gomme , ne la quitterait pas pour se porter sur la baryte. Il a donc fait dissoudre cette gomme dans l'eau de baryte ; la liqueur évaporée à siccité , et la masse fortement rougie dans un creuset de platine , l'acide sulfurique aurait dû devenir libre , et sans contredit il se serait emparé de la baryte ; de plus , ce sulfate serait décomposé par le charbon de la gomme , et converti en sulfure ; mais l'acide muriatique versé sur la matière calcinée , n'en a dégagé que du gaz acide carbonique , et pas un atôme de gaz hydrogène sulfuré , sensible par le papier imprégné d'acétate de plomb.

De plus , la gomme distillée à feu nu , n'a laissé dégager ni acide sulfureux , ni gaz hydrogène sulfuré.

Elle n'est donc pas un hydrate d'amidon combiné avec l'acide sulfurique ; ce qui nous

donne une nouvelle preuve qu'il faut se garder de créer des hypothèses avant de consulter l'expérience.

Il a fait les mêmes essais sur le sirop privé de gomme par l'alcool, et qui ne précipitait pas le muriate de baryte; mais il n'a pu y découvrir la moindre trace d'acide sulfurique combiné.

Ces expériences ont dû conduire insensiblement à examiner l'action des acides étendus d'eau sur quelques autres substances. Le sucre de lait a le premier fixé son attention, et à plus forte raison, que nous avons déjà annoncé cette substance comme devenant beaucoup plus soluble dans l'eau après avoir été traitée par les acides (1).

M. Vogel a fait bouillir cent grammes de sucre de lait avec quatre cents grammes d'eau et deux grammes d'acide sulfurique à 56° pendant trois heures, en ajoutant toujours la quantité d'eau qui s'était évaporée après avoir saturé l'excès d'acide par du carbonate de chaux; on a filtré.

La liqueur, quoique claire, était légèrement colorée. Evaporée lentement dans l'é-

(1) *Voy. Journal de physique de Delamétherie, juillet 1811.*

tive, il est resté un sirop épais, brunâtre, qui s'est pris en masse cristalline au bout de quelques jours.

Cette matière analogue à la cassonade est d'une saveur bien plus sucrée que n'est une dissolution aqueuse la plus concentrée de sucre de lait. Ce goût, excessivement sucré, a fait soupçonner qu'il s'était formé du véritable sucre propre à donner naissance à la fermentation alcoolique.

En effet, à peine avait-on introduit ce produit sous des circonstances favorables avec la levure délayée dans l'eau, que la fermentation alcoolique s'est établie de la manière la plus vive, tandis que le sucre de lait ne fermente jamais : fait qui est très-connu de tous les chimistes, et qui a été mis hors de doute tout récemment par les expériences multipliées de M. Bucholz (1).

Cette liqueur fermentée a donné une quantité considérable d'alcool. En variant les proportions de trois, quatre jusqu'à cinq centièmes d'acide sulfurique, on a constamment obtenu, et sur-tout avec cinq centièmes d'acide, des cristaux très-sucrés, et qui ont

(1) Voy. Journal de physique de Delamétherie, décembre 1811.

passé à la fermentation avec une facilité extrême.

Avec deux et quatre centièmes d'acide nitrique, on n'a pu convertir le sucre de lait en sucre fermentescible.

Trois grammes d'acide muriatique ont converti le sucre de lait en un sirop très-sucré, et propre à subir la fermentation alcoolique, tandis que deux grammes de vinaigre radical, n'ont fait éprouver aucune altération au sucre de lait.

Tous ces différens sirops rapprochés jusqu'à l'état cristallin, différent du sucre de lait, non-seulement en ce qu'ils subissent la fermentation alcoolique, mais encore parce qu'ils sont très-solubles dans l'alcool, propriété que ne possède pas le sucre de lait. Évaporé jusqu'à siccité à un feu doux, il reste une masse blanche, grenue, infiniment sucrée.

Il s'agirait maintenant d'expliquer la manière comment l'acide sulfurique agit sur l'amidon et sur le sucre de lait, pour leur enlever le principe qui masque le corps sucré, ou bien pour convertir ces substances en matières sucrées fermentescibles. L'auteur ne se dissimule pas qu'il est difficile et au-dessus de sa portée, de donner une théorie claire et plausible de cette méta-

morphose ; et s'il hasarde quelques idées sur cet objet , ce sera avec beaucoup de réserve.

Plusieurs savans sont disposés à adopter l'opinion que le sucre existe tout formé dans l'amidon , et que l'acide sulfurique ne fait que dissoudre ou détruire le principe qui le retient enchaîné.

On ne peut pas s'empêcher d'apercevoir beaucoup de vague dans ce raisonnement , qui n'est au reste fondé sur aucune expérience directe ou indirecte. Dans cette hypothèse , il faudrait de plus imaginer un composé tout nouveau , la combinaison du sucre avec un corps, qui le rendrait insoluble dans l'eau froide ; et jusqu'à présent , le sucre ne nous a jamais offert une combinaison pareille.

D'autres sayans ont supposé que la chaleur seule était susceptible d'opérer cette conversion de la fécule en matière sucrée ; fait qui , s'il était constaté , pourrait répandre de nouvelles lumières sur la fermentation saccharine de Fourcroy.

L'on a donc fait bouillir l'amidon avec de l'eau pendant quatre jours de suite , la masse a fini par devenir extrêmement liquide ; la liqueur filtrée , fut évaporée , il en est résulté un mucilage épais , très-

amer, qui n'avait pas le moindre goût sucré. L'amidon resté sur le filtre résistait à l'action de l'eau bouillante, et présentait une matière cornée très-dure.

Il reste donc à examiner si l'acide sulfurique, ou bien si l'amidon lui-même se décomposent.

En jugeant, d'après la lettre de Pétersbourg, les chimistes russes semblent croire qu'une décomposition de l'acide sulfurique a lieu.

Pour se rendre raison de ces phénomènes, il fallait opérer en vaisseau clos. En conséquence, on a introduit dans une cornue tubulée cent grammes de sucre de lait, quatre grammes d'acide sulfurique et quatre cents grammes d'eau; au col de la cornue était adapté un récipient tubulé, d'où partait un tube recourbé, plongeant dans un flacon rempli d'eau de baryte, et de celui-ci partait un autre tube recourbé qui plongeait sous des cloches remplies d'eau.

L'on a fait bouillir pendant trois heures. Outre l'air des vaisseaux, il ne s'est dégagé aucun gaz. Un morceau de papier bleu introduit dans le col de la cornue ne fut pas rougi; l'eau qui avait passé dans le récipient était sans saveur; elle ne rou-

gissait pas le papier de tournesol , n'avait aucune odeur d'acide sulfureux , ne précipitait pas l'eau de chaux , le muriate de baryte , ni l'acétate de plomb ; elle ne contenait donc ni acide sulfureux , sulfurique , acétique ou carbonique ; enfin , ce n'était que de l'eau pure.

L'eau de baryte traversée par les bulles , qui se dégagèrent pendant l'opération , n'était troublée d'aucune manière , et le gaz qui avait passé sous les cloches , n'était que l'air des vaisseaux.

Il est évident que l'acide sulfurique n'a pas subi la plus légère décomposition : néanmoins , le sucre de lait était décomposé ; il avait une saveur bien plus sucrée ; après la saturation avec la craie , il fermentait très-facilement avec la levure.

Il a donc fallu examiner l'action décomposante de l'acide sulfurique sur les matières en question. Pour cela , on a recommencé la même expérience dans des vaisseaux clos , avec cent grammes de sucre de lait , quatre cents grammes d'eau et quatre grammes d'acide sulfurique. Pendant l'opération , il ne s'est dégagé aucun gaz comme dans l'expérience ci-dessus.

On a ensuite rapproché le liquide , après

y avoir ajouté cinq grammes de potasse pour saturer l'acide , dans une capsule exactement pesée.

La masse , ainsi évaporée jusqu'à siccité , aurait dû peser, d'après les cent grammes de sucre de lait employés , les quatre grammes d'acide sulfurique et les cinq de potasse ; cette masse , dis-je , aurait dû présenter un poids de cent neuf grammes ; mais elle ne pesait que quatre-vingt-dix-huit grammes : il y avait donc onze grammes de perte. Cette expérience a été répétée encore deux fois ; elle était toujours accompagnée d'une perte de neuf à onze grammes , ce qui donnerait , en prenant le terme moyen , une perte de dix grammes.

Cette perte était trop sensible pour l'attribuer à une erreur commise dans la pesée que l'on a fait , avec le plus grand soin.

Il faudrait donc conclure de là , que cette diminution de poids est occasionnée par une quantité d'eau formée aux dépens du sucre de lait ; et cela avec d'autant plus de raison , qu'il ne s'est dégagé pendant l'ébullition , aucun gaz , aucun acide ni aucune autre substance volatile.

Toutes les expériences avec le sucre de lait , ont été également répétées avec l'amidon ,

excepté qu'il a fallu ajouter une bien plus grande quantité d'eau, pour éviter que la matière ne se brûlât. Les résultats ont été les mêmes que ceux obtenus avec le sucre de lait.

C O N C L U S I O N S.

Il résulte de tout ce qui précède :

1°. Que l'amidon et la fécule de pommes de terre que l'on fait bouillir avec de l'eau aiguisée d'acide sulfurique se convertit en une matière sucrée liquide, dont la quantité correspond au poids d'amidon employé ;

2°. Que cette matière sucrée est propre à subir la fermentation alcoolique ;

3°. Que le sirop d'amidon est composé de matière gommeuse et de matière sucrée dans des proportions variables ;

4°. Que le sirop évaporé lentement à l'étuve, présente une matière élastique parfaitement transparente ;

5°. Que la matière gommeuse présente tous les caractères d'une véritable gomme, excepté celui de former de l'acide muqueux au moyen de l'acide nitrique ;

6°. Que cette gomme ni la matière sucrée ne contiennent de l'acide sulfurique en combinaison ;

7°. Que la chaleur seule de l'eau bouillante ne suffit pas pour convertir l'amidon en matière sucrée ; on n'obtient qu'une matière amère , et une substance cornée insoluble dans l'eau bouillante.

8°. Que le sucre de lait traité par 2 , 3 , 4 ou 5 centièmes d'acide sulfurique , se convertit en cristaux confus qui ont une saveur éminemment sucrée , et qui sont propres à subir la fermentation alcoolique ;

9°. Que cette matière sucrée ne contient pas d'acide sulfurique en combinaison ;

10. Que l'acide muriatique fait éprouver au sucre de lait les mêmes changemens ;

11°. Que les acides nitrique et acétique ne convertissent pas le sucre de lait en sucre fermentescible. ,

12°. Que le sucre de lait ainsi converti en sucre fermentescible , devient très-soluble dans l'alcool ;

13°. Que l'acide sulfurique , dans son action sur l'amidon et sur le sucre de lait ne se décompose pas ; qu'il est , d'après les faits cités , bien plus probable que l'acide enlève à ces substances l'oxigène et l'hydrogène dans les proportions nécessaires pour former de l'eau.

*Description de l'appareil au moyen
duquel on peut éviter toute mauvaise
odeur, dans la fabrication du bleu
de Prusse ;*

PAR M. D'ARCET.

Les fabriques de bleu de prusse répandent au loin deux espèces de mauvaise odeur. La première, qui est celle que donne la combustion des matières animales, s'évite facilement en couvrant le creuset avec un dôme au sommet duquel se trouve placée la cheminée du fourneau, et en mettant le feu aux vapeurs qui se dégagent du creuset aussitôt qu'elles sont assez chaudes pour pouvoir s'enflammer.

La seconde source de mauvaise odeur se trouve dans l'emploi des potasses du commerce qui contiennent plus ou moins de sulfate de potasse. Lorsqu'on calcine le mélange de sang et de potasse, la température est assez élevée pour que le sulfate soit décomposé et converti en sulfure au moyen du charbon animal qui s'y trouve mêlé ; d'où il suit que

la liqueur prussique contient toujours de l'hydrosulfure de potasse en dissolution, et que lors du mélange de cette liqueur avec la solution d'alun et de sulfate de fer, il se dégage une grande quantité de gaz hydrogène sulfuré qui est extrêmement fétide, qui se répand au loin et qui va y noircir l'argenterie et y faire corrompre les alimens.

Voici l'appareil au moyen duquel on pourra éviter ces inconvéniens, et utiliser même le gaz hydrogène sulfuré qui se dégage lors du mélange des deux liqueurs.

Fig. 1^{re}. *a.* est un cuvier en bois blanc bien cerclé et solidement établi sur deux pièces de bois qui l'éloignent de terre et empêchent le fond de pourrir.

b. Est une demi-sphère en cuivre mince, de même diamètre que le cuvier, et qui lui sert de couvercle; il s'y ajuste en entrant jusqu'au collet qui est indiqué sur la figure. Avant de poser le couvercle, on enduit le bord du cuvier et le tour du collet avec de la terre glaise bien délayée et qui sert à rendre la jonction parfaite.

c. Est une tubulure en cuivre : on y fait passer le manche du rabot *h* avant de placer le couvercle sur le cuvier.

h. Elévation du rabot : on voit dans le haut du manche le morceau de peau qui y est attaché. Quand le rabot est placé dans le cuvier et que le manche passe à travers le couvercle, on attache la partie inférieure de la peau au rebord de la tubulure et on empêche ainsi la communication de l'air sans gêner le mouvement de l'outil ; la peau que l'on employe doit être bien imbibée d'huile pour qu'elle ne soit point altérée par les liqueurs qui sont portées et mélangées dans le cuvier.

g. Plan de la palette du rabot.

d. Entonnoir par lequel on verse les différentes dissolutions dans le cuvier.

l. Tige de bois qui sert à boucher le goulot de l'entonnoir.

i. Robinet ou canelle par où on retire le bleu de prusse du cuvier après que les dissolutions y ont été bien mélangées.

n. Petit baquet enfoncé en terre, dans lequel coule le résultat du mélange : le bleu de prusse liquide y est puisé avec une cuiller à mesure qu'il y arrive ; on le verse dans des sceaux, et on le porte dans les tonneaux où il doit être lavé à grande eau.

e. Tube recourbé qui est fixé au dôme.

f. Tube du même diamètre fixé en terre : les lignes ponctuées qui se terminent en *m.*, indiquent la position de ce tube qui est placé parallèlement au sol et qui aboutit dans le cendrier et près de la grille du fourneau où se prépare le prussiate de potasse. Lorsque l'on abaisse le couvercle sur le cuvier, le tube *e.* doit entrer dans le tube *f.*, et on achève de les réunir en lutant la jonction avec un peu de terre glaise.

La fig. 2. représente l'appareil monté et prêt à servir : lorsque les dissolutions sont préparées, on ferme exactement la porte du cendrier où se rend le tube, on ôte le bouchon (*l*) de l'entonnoir, et on y verse la dissolution d'alun et de sulfate de fer : un ouvrier monte sur une petite banquette, prend le manche du rabot (*h*) et commence à agiter la liqueur qui se trouve dans le cuvier ; deux autres ouvriers versent doucement la liqueur prussique dans l'entonnoir (*d*), et l'ouvrier qui tient le rabot agite en tous sens pour rendre le mélange bien intime. On retire de tems en tems un peu de liqueur par le robinet (*i*) ; on la fait filtrer à travers un papier-joseph et on examine s'il y a assez de prussiate de potasse ; on ajoute ce qui y manque, et lorsqu'on est arrivé au point de saturation,

on cesse de verser de la liqueur prussique et on continue d'agiter le mélange en soutenant le jeu du rabot pendant environ 10 minutes.

La porte du cendrier du fourneau étant fermée, le tirage du fourneau fait entrer l'air extérieur par le tube de l'entonnoir (*d*); cet air se mêle aux gaz qui se dégagent du mélange, et le tout est entraîné par le tube *e m* sous la grille du fourneau où l'hydrogène sulfuré prend feu; perd ainsi sa mauvaise odeur, et sert encore à entretenir la chaleur du creuset.

Lorsqu'on cesse d'agiter, on peut vider le cuvier par le robinet (*i*) et commencer de suite un nouveau mélange.

On n'enlève le couvercle du cuvier que lorsqu'il s'agit de faire quelques réparations à l'appareil : il faut avoir soin, lorsque l'on reste quelque tems sans travailler, de tenir le cuvier plein d'eau; cette eau peut servir ensuite à lessiver le résidu de la calcination du sang et de la potasse. J'ai fait exécuter l'appareil dont nous donnons ici la description et le dessein, dans la fabrique de papiers peints de MM. Jacquemart frères : cet appareil a complètement réussi, et son emploi n'a présenté aucun inconvénient, et a débarassé tout-à-fait

les ateliers et le voisinage de la mauvaise odeur qu'y répandait le mélange de la liqueur prussique et des dissolutions d'alun et de sulfate de fer.

Note des Rédacteurs. Un appareil de ce genre, mais beaucoup moins bien construit, a aussi été employé avec succès, il y a plusieurs années, dans une fabrique de bleu de Prusse, située rue St.-Nicolas.

EXTRAIT

*D'un Mémoire sur la déliquescence
des corps ;*

PAR M. GAY-LUSSAC.

J'ai communiqué le 17 mai à la Société d'Arcueil des observations sur la propriété qu'ont les corps d'attirer l'humidité de l'air et que l'on désigne plus particulièrement en chimie par le nom de déliquescence. Cette propriété, encore mal analysée, peut être ramenée à des principes généraux d'après lesquels on détermine facilement quels sont les corps qui en jouissent, les variations qu'elle éprouve suivant la température, et le degré de l'hygromètre où elle commence à se manifester.

La déliquescence d'un corps étant due à son affinité pour l'eau, et l'effet de cette affinité étant de diminuer jusqu'à un certain point la force élastique de la vapeur contenue dans un volume déterminé d'air, il est très-essentiel, tant pour reconnaître si la déli-

quescence peut se manifester, que pour obtenir des résultats comparables, de placer chaque corps dans une atmosphère complètement saturée d'humidité. On trouvera ainsi que le muriate de soude, le sucre etc. sont très-déliquescents; que le nitre même et beaucoup d'autres corps auxquels on n'avait point reconnu cette propriété, en jouissent plus ou moins.

On ne détermine point par là à quel degré un corps est déliquescent; mais, pour y parvenir, il faut d'abord observer que la déliquescence d'un corps dépendant de son affinité pour l'eau, et que cette affinité étant elle-même singulièrement modifiée par la chaleur, il est nécessaire de considérer chaque température en particulier.

Soit donc un corps quelconque, solide ou liquide; on desire savoir quel sera son degré de déliquescence dans un air saturé d'humidité à la température de 15° centigr. S'il est solide, on commencera par le dissoudre dans l'eau à 15° jusqu'à saturation, puis on fera bouillir la dissolution (1). Si elle bout à 100°, qui est le point d'ébullition de l'eau

(1) Je remarque ici, qu'au lieu de prendre le point d'ébullition de chaque liquide, il serait plus exact de

pure, le corps ne sera pas déliquescent; mais si elle bout plus tard, il sera d'autant plus déliquescent que l'ébullition sera portée plus loin au-delà de 100° . Ainsi, le muriate de soude sera très-déliquescent dans un air saturé d'humidité; car sa dissolution dans l'eau à 15° , ne bout qu'à $107^{\circ},4$. Le nitre sera aussi déliquescent, mais beaucoup moins que le sel; car sa dissolution à 15° bout à $101^{\circ},4$.

L'expérience est ici parfaitement d'accord avec la théorie; mais pour bien voir la déliquescence du nitre et de tous les corps qui, comme lui, sont faiblement déliquesceus, il faut en prendre de petites parcelles isolées: on les verra fondre complètement, tandis que les gros cristaux se couvriront seulement d'une couche liquide, ou fondront très-lentement.

Il est aisé de sentir maintenant combien il

prendre la tension de sa vapeur, à la température même à laquelle on veut déterminer le degré de déliquescence, parce que l'élévation du degré d'ébullition n'est point proportionnelle à la quantité de sel tenu en dissolution. Un moyen semblable devrait nécessairement être employé pour connaître la force avec laquelle les corps solides attirent la vapeur d'eau, sans qu'il en résulte un changement d'état, comme cela aurait lieu pour la chaux et les sels privés d'eau de cristallisation. Je traite cet objet fort au long dans le Mémoire.

est important de faire attention à la température ; car la chaleur favorisant beaucoup la combinaison des sels avec l'eau , le point d'ébullition de chaque dissolution varierait suivant la température à laquelle elle aurait été faite. Ainsi le nitre qui n'est que faiblement déliquescent à 15° et dont la dissolution saturée bout à 101°,4 , le serait beaucoup à la température de 100°, parce que la dissolution saturée à cette température ne bouillirait qu'à 110 ou 112 degrés.

L'acétate de plomb et le sublimé corrosif ne reculent pas sensiblement le degré d'ébullition de l'eau : aussi ne sont-ils point du tout déliquescents.

En déterminant le degré d'ébullition des liqueurs salines ou acides , j'ai observé un phénomène très-singulier et qui mérite d'être connu. Il consiste en ce que l'eau ou un autre liquide bout plus tard dans un vase de verre que dans un vase métallique , à moins qu'on n'introduise dans le premier de la limaille de fer , de cuivre ou d'un autre métal , du charbon en poudre ou du verre pilé. La différence de température s'élève pour l'eau à 1°,3 et quelquefois même au-delà. Ce fait est d'autant plus important pour la graduation des thermomètres , qu'on pourrait observer

une semblable différence entre deux de ces instrumens faits avec le même soin ; mais dont le point supérieur de l'un aurait été pris dans un vase de verre et celui de l'autre dans un vase métallique. Il est vrai qu'avec l'attention de ne point faire plonger la boule des thermomètres dans l'eau, la différence serait moins grande.

J'ai aussi reconnu qu'il n'y avait aucun sel qui eût la propriété d'abaisser le point d'ébullition de l'eau, quoique M. Achard ait avancé le contraire.

Connaissant le degré d'ébullition de chaque dissolution saline, au moyen duquel on a une mesure de la déliquescence du sel et de son affinité pour l'eau, on peut aller plus loin, et déterminer à quel degré de l'hygromètre la déliquescence commence à avoir lieu. Il suffit de placer l'hygromètre sous une cloche humectée avec la dissolution saline, et de voir le degré qu'il y indiquera au bout de quelques heures. On trouvera ainsi qu'avec une dissolution saturée à 15° de muriate de soude, l'hygromètre s'arrêtera à 90° ; qu'avec une dissolution de nitre faite aussi à 15° , il s'arrêtera à environ 97° , etc.

On conclura de là que le muriate de soude ne sera point déliquescent au-dessous de 90°

de l'hygromètre, mais qu'il commencera à le devenir à ce terme, et qu'il le deviendra beaucoup plus au-delà. Quand on aura construit une table indiquant les degrés de l'hygromètre correspondant à la température de l'ébullition d'un certain nombre de sels, on pourra déterminer le degré de l'hygromètre où tous les autres commenceront à être déliquescents, lorsqu'on connaîtra le degré d'ébullition de leur dissolution dans l'eau. Je n'ai pas besoin d'observer que ce qui est applicable aux sels déliquescents l'est aussi à tous les corps solides ou liquides qui ont de l'affinité pour l'eau. On trouvera, d'après ces principes, que l'acide sulfurique concentré peut prendre dans un air complètement humide plus de 15 fois son poids d'eau. En partant de cette propriété des diverses dissolution salines d'avoir à la même température des tensions différentes, il est facile de déterminer exactement pour chaque température et chaque degré de l'hygromètre, la quantité de vapeur contenue dans un volume donné d'air; ce que Saussure n'a pu faire, malgré son exactitude, à cause de l'imperfection de ses procédés.

Ce moyen que j'ai déjà indiqué consiste à prendre des liquides d'où il ne se sépare que

de l'eau par l'action de la chaleur, et bouillant à des températures très différentes, par exemple, de l'acide sulfurique plus ou moins étendu, de placer l'hygromètre sous des cloches humectées avec chacun de ces liquides, et d'observer le degré où il s'arrête. D'une part on connaît, d'après mes expériences, la densité de la vapeur aqueuse qui est à celle de l'air :: 10 : 16; de l'autre on connaît le degré d'ébullition, ou la tension de chaque liquide enfermé sous une cloche avec l'hygromètre: par conséquent on aura toutes les données nécessaires pour la solution de la question dont il s'agit. Je m'en occupe en ce moment, et j'espère qu'elle ne sera point sans intérêt pour l'hygrométrie.

S U I T E

*Du Traité de l'art de fabriquer la
poudre à Canon ;*

PAR MM. RIFFAUT et BOTTÉE, Régisseurs des
Poudres et Salpêtres.

Extrait par M. VAUQUELIN.

SECONDE PARTIE.

*Des différens procédés employés, tant en
France que dans d'autres pays pour la
fabrication de la poudre ; des moyens
d'en connaître la force et d'en faire
l'analyse.*

Il ne suffit pas d'employer les matériaux de la poudre à canon à l'état de pureté, il faut encore qu'ils soient réunis dans les rapports convenables pour telle ou telle poudre, et qu'ils aient éprouvé un degré de division également relatif à l'espèce de poudre.

Autrefois l'on soumettait au pilon le soufre, le salpêtre et le charbon en masse plus ou moins considérable ; aujourd'hui, au contraire, on commence par pulvériser séparément chacune de ces substances, avant d'en faire le mélange ; l'on évite par là les sauts de moulin si fréquens par l'ancienne méthode, et l'on diminue singulièrement le tems du battage.

L'art. 1^{er}. expose les différens moyens qu'on peut mettre en usage pour pulvériser le soufre, parmi lesquels les auteurs préfèrent le mécanisme à meule, dont ils donnent la description dans la troisième partie de l'ouvrage, ainsi que du blutoir servant à passer le soufre, et qui est mis en action par un mouvement dérivé de la machine à broyer.

Le même mécanisme sert à pulvériser le charbon qui est beaucoup plus facile à diviser que le soufre.

Quant au salpêtre, la manière dont on le fait cristalliser aujourd'hui le fournit assez divisé pour qu'il n'ait besoin d'aucune préparation antérieure au battage.

On avait soupçonné autrefois que les sauts de moulin qui avaient presque toujours lieu au commencement du battage, étaient dus

à la propriété hygométrique du charbon , et ce soupçon s'est en quelque sorte converti en preuve par le fait suivant : en 1810 , deux inflammations spontanées de charbon , eurent lieu à la poudrerie d'Essonne , dans un blutoir où ce combustible venait d'être tamisé.

Cela indique la nécessité d'étendre sur une grande surface le charbon à mesure qu'il est pulvérisé, afin qu'en absorbant les gaz et l'humidité , la chaleur ne puisse s'y accumuler au point d'y mettre le feu.

L'art. 2 fait connaître les proportions des trois matières qui composent la poudre , ou le dosage.

Le but que l'on doit se proposer dans le dosage de la poudre à canon , est que les matières forment , par leur combustion , la plus grande quantité de gaz , dans le plus court espace de tems possible , puisque c'est au développement subit de ces gaz que la poudre doit sa force.

Ainsi , pour que cet effet puisse avoir lieu , il faut que les matières soient mêlées exactement , et que le salpêtre soit en quantité suffisante, si ce n'est pour les brûler entièrement, le soufre et le charbon , au moins pour leur faire produire la plus grande quantité de gaz possible.

L'on conçoit que l'on n'a pu arriver à ce résultat que par de nombreux essais , surtout à une époque où ignorant les proportions des élémens du salpêtre , celles des principes de l'acide carbonique , du gaz oxide de carbone , etc. , il était impossible de trouver *à priori* les doses convenables.

Le dosage le plus anciennement connu en France est celui de 75 de salpêtre , de 12 et $\frac{1}{3}$ de charbon , et de 12 et $\frac{1}{2}$ de soufre pour cent parties de poudre.

En 1794, une commission fut nommée par le Gouvernement pour rechercher s'il n'existerait pas un dosage qui donnât une poudre plus forte que l'ancien adopté jusque là. Elle trouva entr'autres que le dosage avec 76 de salpêtre , 14 de charbon et 10 de soufre avait une supériorité marquée , et ce dosage fut adopté.

Mais cette poudre , à cause de la grande quantité de charbon , ayant l'inconvénient de s'éventer promptement et de se réduire en pulvérin par le transport , à été abandonnée pour l'ancienne , quoiqu'un peu inférieure immédiatement après la fabrication.

Nous passerons sous silence les calculs que les auteurs ont fait pour déterminer,

d'après la connaissance des proportions des principes du salpêtre et de l'acide carbonique, les volumes des gaz qui doivent se produire pendant la combustion d'une quantité donnée de poudre ; c'est un article intéressant qu'il faut lire dans l'ouvrage même.

On avait pensé, pendant quelque tems, d'après quelques essais trop peu multipliés, que la présence du soufre dans la poudre servait plutôt à lui donner de la consistance, à faciliter son grainage et à la conserver, qu'à augmenter sa force ; mais des expériences faites depuis avec beaucoup de soin, ont appris que la poudre, dans ce dernier cas, brûlait avec plus de rapidité, développait plus de chaleur et de gaz dans un tems donné.

Le dosage de la poudre de chasse est un peu différent de celui de la poudre de guerre ; il consiste dans 78 de salpêtre, 12 de charbon, et 10 de soufre : quoique celle-ci contienne plus de charbon, cependant elle se conserve assez bien, parce que le lissage en bouche en partie les pores.

La poudre de mine est composée de 65 de salpêtre, 15 de charbon, et 20 de soufre ; celle-ci brûle plus lentement, ce qui est nécessaire pour que son effet puisse s'étendre à

une plus grande distance sur les matières que l'on veut briser.

L'art. 3 traite du mélange et de la compression des matières, opération qui s'exécute au moyen de presses ou de pilons : ce dernier mode est préféré aujourd'hui en France. On trouve dans la troisième partie de l'ouvrage une description exacte de ces machines, ainsi que les plans nécessaires pour l'intelligence de toutes les parties qui les composent.

CHAPITRE II.

De la poudre anguleuse triturée et comprimée par des moulins à pilons, et grenée par des cribles.

L'art. 1^{er}. parle de la composition, de l'ordre dans lequel doivent être faites les pesées des matières, et de leur mise dans les piles des mortiers.

L'art. 2 traite du battage; on y indique la forme des mortiers et celle des boîtes des pilons la plus convenable pour que la poudre éprouve un mouvement régulier, et qu'elle retombe au centre à mesure qu'elle s'élève. On trouve dans la troisième partie la manière de tracer les mortiers et de confectionner la boîte des pilons.

La durée du battage était anciennement de vingt-quatre heures; dans des circonstances pressantes, on la bornait à douze heures.

Mais en 1793 où il fallut fournir à des consommations extraordinaires de poudre, M. Riffault, alors commissaire au Ripault, s'assura qu'on pouvait réduire le tems à trois heures, en employant des matières préalablement divisées. Le Gouvernement ordonna l'essai de ce nouveau mode, et sur le rapport d'une commission, il fut adopté pour toutes les fabriques.

Quoi qu'on pût faire de bonne poudre, par ce moyen, pour être employée de suite comme elle l'était alors, il faut convenir quelle ne se conservait pas longtems, et que lorsqu'elle doit être emmagasinée et supporter des transports répétés, il est nécessaire de lui donner plus de durée par un plus long battage.

Le tems du battage est aujourd'hui fixé à quatorze heures.

On indique ensuite le nombre d'ouvriers nécessaires pour chaque moulin, l'ordre dans lequel le travail doit être exécuté, les heures où il faut ajouter de l'eau à la matière, les précautions à prendre pour éviter les accidens lors des rechanges, enfin pour que la poudre ait la qualité requise.

Cette partie extrêmement essentielle de la fabrique, est décrite avec l'étendue, la clarté et la simplicité qui conviennent aux hommes qui en sont chargés ; elle ne laisse rien à désirer.

ARTICLE III.

Du grénage.

On commence par donner une idée de l'atelier où se fait cette opération ; on indique les précautions que doivent prendre les ouvriers pour éviter les accidens qui pourraient arriver par la plus légère négligence ; l'état dans lequel la matière doit être pour se gréner plus facilement.

Vient ensuite la description des différens instrumens qui servent au grénage, la manière dont le travail doit être exécuté, celle d'obtenir la poudre de différentes grosseurs séparée du pulvérin, enfin les divers modes de grénage employés suivant les espèces de poudre que l'on veut avoir. Tous les mécanismes qui servent à ce travail sont expliqués dans la troisième partie de l'ouvrage.

ARTICLE IV.

Du lissage.

Les poudres de chasse sont les seules qui, après un léger desséchement, subissent l'opération appelée *lissage*.

Cette opération a pour objet de détruire les aspérités du grain, et de le rendre plus glissant par le poli qu'il acquiert.

Cet effet s'opère par le frottement qu'éprouvent les grains de poudre sur les parois d'un tonneau qui tourne sur un axe au moyen d'une roue à eau. On trouve la description et la figure de l'atelier appelé *lissoir*, dans la troisième partie de l'ouvrage.

Les tonnes sont d'une dimension telle qu'on y peut lisser 150 kilogrammes de poudre à-la-fois.

Pour que le lissage se fasse bien et avec le moins de déchet possible, il faut que le mouvement soit lent, et que la poudre y reste depuis huit jusqu'à douze heures, suivant la température de l'air.

Indépendamment de l'agrément que le lissage donne à la poudre, il est probable qu'il

contribue à sa conservation , en fermant les pores par où l'humidité pourrait s'introduire.

Du Séchage.

Après avoir divisé , amalgamé les matériaux de la poudre , et les avoir convertis en grains de la grosseur désirée , il faut en séparer l'eau qu'on y avait mise pendant le battage : c'est ce qu'on appelle le *séchage*.

Cette opération se fait en plein air par la chaleur du soleil , ou au moyen d'une chaleur artificielle , dans des bâtimens fermés qu'on nomme *sécheries*. La première méthode est employée dans l'été , et la deuxième , pendant l'hiver où la température n'est pas assez élevée , ni assez durable pour opérer une dessiccation parfaite de la poudre.

Dans l'un et l'autre procédé , la poudre doit être étendue sur une grande superficie , et remuée de tems en tems , pour pouvoir présenter à l'air chaud un plus grand nombre de points de contact.

Les sécheries artificielles ont été échauffées , tantôt avec de l'air chaud et les produits de la combustion sortant d'un poêle

placé à l'extérieur des bâtimens , et conduits à l'intérieur par des tuyaux métalliques qui , après avoir circulé suffisamment , portent au dehors les gaz refroidis ; tantôt avec de l'air échauffé dans des étuves et porté dans les sécheries au moyen de soufflets , de pistons ou de ventaliteurs , tantôt enfin avec de la vapeur d'eau enfermée dans des tuyaux circulant dans l'intérieur des bâtimens.

• Les sécheries chauffées avec les gaz provenant de la combustion , et qui se rendent immédiatement des fourneaux par le moyen de tuyaux , dans l'intérieur des bâtimens , présentant toujours quelques dangers relativement à l'incendie , on y a substitué l'air chaud qui n'a point eu de communication avec les matières enflammées.

Les calorifères exécutés par M. Curaudau , qui sont employés avec beaucoup de succès dans plusieurs espèces de manufactures , pourraient peut-être trouver aussi une application heureuse pour la dessication de la poudre.

Ces appareils réunissent la sûreté et l'économie à la facilité de répandre dans tous les points des bâtimens une température égale au degré qu'on désire.

De quelque manière que se fasse la dessication de la poudre , une chose essentielle qu'il ne faut pas perdre de vue , c'est d'administrer la chaleur par degrés ; car si on élevait trop brusquement la température , l'eau contenue dans la poudre dissoudrait une partie du salpêtre , et le porterait à la superficie en s'évaporant , ce qui détruirait l'homogénéité du mélange , et diminuerait nécessairement la force de la poudre , etc.

Lorsque la poudre a été privée de toute l'humidité qu'elle peut perdre sans subir de changement dans la proportion et la disposition respective de ses élémens , on l'agite dans un tamis pour en séparer la poussière qui s'est formée par le mouvement qu'elle a éprouvé pendant la dessication : cette opération est appelée *époussetage*.

Il ne s'agit plus ensuite que de renfermer la poudre dans des barils , et de la mettre en magasin.

Tous les moyens qui ont été successivement mis en usage pour la dessication de la poudre , sont décrits avec beaucoup de soin , et les appareils qu'ils nécessitent ont été gravés dans tous leurs détails.

Lorsqu'on a fabriqué une certaine quantité de poudre , il reste une quantité rela-

tive de poussières et de balayures qui n'ont besoin, que d'être amalgamés par un nouveau battage et une certaine quantité d'eau pour être convertis en poudre, dont la qualité ne le cède point à celle de la première : souvent elle est même meilleure. Les manipulations par lesquelles on y parvient ne différant pas essentiellement de celles qui ont été indiquées plus haut, nous n'y reviendrons point ici.

Ce chapitre est terminé par un article très-intéressant pour ceux qui se destinent à la carrière des poudres ; c'est la police des poudrières, et des ouvriers qui y sont employés.

En effet, si dans toutes les manufactures où il y a un grand nombre d'ouvriers, l'ordre et l'exactitude sont nécessaires à la prospérité de ces établissemens, c'est surtout dans les fabriques de poudre, où la plus petite négligence peut coûter la vie à un grand nombre d'hommes, qu'une discipline sévère et toujours active est indispensable.

Aussi cet objet est traité par les auteurs avec tout le soin et le détail nécessaires : chacun de ceux qui sont employés dans les

poudreries connaîtra , après avoir lu cet article , les fonctions et les devoirs qu'il aura à remplir relativement à son grade.

Le chapitre III contient l'exposé des différentes méthodes qui ont été employées à diverses époques et dans différens pays pour la fabrication de la poudre; mais ces procédés ne différant guère que par les machines qui servent à leur exécution, nous nous bornerons seulement à les indiquer.

Ainsi l'art. 1^{er}. traite du dosage et de la mise de la composition dans les tonneaux pour y être triturée et mélangée. Ce sont des balles de cuivre qui en roulant sur les ingrédiens de la poudre contenus dans des tonneaux, remplissent ici la fonction des pilons.

L'article 2 explique la compression de la matière par les plateaux et presses et la granulation.

Le chapitre IV renferme deux articles : le premier traite du dosage de la poudre impériale et de la trituration des matières, et le 2^e. de la mise de la matière sous les meules et de la durée de la compression.

Cette poudre diffère un peu par sa composition de la poudre de guerre; mais sa qualité supérieure dépend sur-tout des soins qu'on apporte à sa fabrication.

Le chapitre V contient le procédé employé à Berne pour fabriquer la poudre ronde ; le chapitre VI rapporte un autre procédé pour faire aussi la poudre ronde, qui fut proposé en l'an 4 par M. Champy père, administrateur des Poudres et Salpêtres.

Après avoir fait connaître les différens procédés qui ont été successivement mis en usage dans divers pays, les auteurs reprennent ces procédés, les discutent dans toutes leurs parties, en font remarquer les avantages et les inconvéniens ; enfin proposent quelques changemens qu'ils croient propres à améliorer ces procédés, 1°. par rapport à la fabrication du charbon ; 2°. au dosage, au battage, au grenage, au séchage de la poudre ; 5°. aux magasins à poudre et à la fabrication de cette matière par les meules.

Quoique ces changemens soient appuyés d'expériences et d'observations, cependant les auteurs les proposent avec cette sagesse, et cette réserve qui appartiennent aux vrais savans.

Il n'y a pas lieu de douter que ces propositions seront soumises à des épreuves répétées, et adoptées ensuite, si les résultats qu'on en obtiendra sont plus avantageux que ceux d'aujourd'hui.

Le chapitre VIII contient le résumé de quelques tentatives faites pour fabriquer de la poudre avec d'autres sels que du salpêtre ; mais les résultats de ces essais n'ont pas été avantageux.

Parmi les poudres que les auteurs ont obtenues, il n'y a que celle faite avec le muriate suroxigéné de potasse qui soit plus forte que la poudre ordinaire ; mais la difficulté de la fabriquer et de l'employer sans accidens, y a fait renoncer pour le service de la guerre.

Le chapitre IX contient l'exposé des divers modes d'éprouver la poudre pour en connaître la force.

Les auteurs commencent par faire sentir la nécessité d'employer des moyens d'épreuves les plus analogues possible à l'usage qu'on fait de chaque espèce de poudre.

Ils parlent des divers instrumens qui servent à cet usage, tels 1°. que le mortier ; 2°. l'éprouvette à roue dentée ; 3°. l'éprouvette à peson ; inventée par M. Regnier ; 4°. l'éprouvette à boulet ; 5°. l'éprouvette hydrostatique ; 6°. l'éprouvette à crémaillère ; 7°. l'éprouvette à pendule.

Ils donnent les moyens de reconnaître l'état de chacun de ces instrumens, indiquent la manière de faire les expériences, ainsi que

les précautions qu'il faut prendre pour qu'elles donnent des résultats comparables, discutent les inconvéniens de chacun de ces modes d'épreuves, enfin se prononcent en faveur de ceux qui leur paraissent mériter la préférence.

Tous ces instrumens ont été décrits et gravés dans cet ouvrage. On trouve aussi dans ce chapitre un article très-intéressant sur l'embarrillage, l'emmagasinement et le transport des poudres.

Le chapitre X et dernier de la deuxième partie de cet ouvrage traite de l'analyse de la poudre et de la manière de réparer celle qui a été avariée.

Ces deux objets sont exposés avec l'étendue et la simplicité nécessaires pour qu'ils puissent être facilement exécutés par tout le monde.

Enfin la troisième et dernière partie de l'ouvrage de MM. Riffault et Boutée contient la description des ateliers, machines et ustensiles employés à l'extraction et au raffinage du salpêtre, à la calcination de la potasse, à la confection du charbon, à l'épuration du soufre, à la fabrication des poudres de toutes espèces par divers procédés, et à l'épreuve de ces poudres.

Ces descriptions sont accompagnées de lettres qui renvoient aux planches dont on parle :

Cette partie n'est pas susceptible d'extrait.

Tels sont les principaux objets concernant l'art de fabriquer la poudre , que renferme l'ouvrage de MM. Bottée et Riffault.

Il nous a paru , si nous sommes capables d'en juger , que rien d'essentiel à cet art n'a été omis par les auteurs ; que tous les procédés et les manipulations qui y sont relatives ont été exposés avec beaucoup de méthode et de clarté.

On aurait peut-être pu donner des explications et des théories plus étendues ; mais outre que ce n'a point été le but des auteurs , les hypothèses n'auraient fait , à notre avis , que grossir l'ouvrage et détourner l'attention des lecteurs de l'objet principal qu'on s'est proposé de faire connaître.

MM. Riffault et Bottée ont voulu faire un manuel simple , clair et méthodique que tout le monde pût facilement entendre , qui pût servir de règle de conduite aux officiers des poudres , et les mettre à même de porter dans leur art les perfectionnemens dont il peut encore être susceptible , et nous croyons qu'ils ont atteint parfaitement leur but. Cependant

on trouve dans cet ouvrage les raisonnemens et les réflexions que comportent la nature des sujets qui y sont traités ; mais ces explications sont toujours simples et tirées immédiatement des faits et des observations.

Les planches qui accompagnent l'ouvrage et qui ont été faites sur des échelles de proportion, l'explication qu'on en a donnée, ajoutent encore un nouveau prix à cet ouvrage en rendant le texte et l'usage des machines plus facile à comprendre.

E R R A T A pour le tom. LXXXII.

Pag. 93, lig. 10. Ses sels, lisez : ces sels.

Pag. 102, lig. 18. M. Lefort, lisez : M. le Tort.

A N A L Y S E

Comparée des urines de divers animaux.

PAR M. VAUQUELIN.

Les seules urines dont les chimistes se soient jusqu'ici occupés de l'analyse d'une manière satisfaisante, sont celles de l'homme et de quelques-uns des grands animaux herbivores.

Les urines des animaux carnivores et des animaux rongeurs n'ont encore, que je sache, été examinées par personne.

Cependant, si l'on reconnaît que l'anatomie comparée a beaucoup contribué à l'avancement de la physiologie, on reconnaîtra peut-être aussi que la chimie comparée peut de son côté devenir très-utile à cette science.

Déjà l'analyse de l'urine des oiseaux a fourni des résultats assez intéressans et inattendus pour engager les chimistes à poursuivre

ce travail dans toutes les classes d'animaux qui fournissent cette liqueur, afin de ne pas juger d'après l'analogie qui est souvent trompeuse.

C'est d'après cette vue que j'ai entrepris l'analyse des urines du tigre royal, du lion et du castor dont je consigne ici les résultats en attendant que le tems me permette de poursuivre plus loin mes recherches sur cette partie.

Urine de Lion et de Tigre royal.

L'urine de lion et celle du tigre se ressemblent parfaitement en tout point, elles ont aussi quelques rapports avec l'urine de l'homme; mais elles en diffèrent assez essentiellement à plusieurs égards importants.

1^{re}. Différence : elles sont alcalines au moment même où elles sont rendues; les urines de l'homme en santé, sont au contraire constamment acides.

C'est à la présence de l'ammoniaque développée dans ces urines que doit être attribuée l'odeur forte et désagréable qu'elles répandent au sortir même de la vessie de cette classe d'animaux.

2^e. Différence : elles ne contiennent point

d'acide urique, ni aucune combinaison de cet acide avec les alcalis.

Au moins, l'analyse de ces urines répétée quatre fois ne m'en a donné aucune trace sensible.

Le défaut d'acide urique dans ces urines a d'autant plus fixé mon attention, que je regardais la formation comme étant principalement due à la nourriture animale.

La 3^e. différence que présentent les urines de lion et de tigre royal avec celle de l'homme, est l'absence presque absolue de phosphate de chaux.

C'est une chose à laquelle on devait naturellement s'attendre, puisque ce sel ne peut se dissoudre dans l'eau qu'à la faveur d'une surabondance d'acide, et que l'urine dont il s'agit ici est au contraire alcaline.

Il paraît cependant que les reins de ces animaux séparent du sang une certaine quantité de ce sel, car j'en ai trouvé de légères traces dans ces urines, et que l'ammoniaque ne se forme que dans la vessie où probablement elle précipite le phosphate de chaux, et que telle est sans doute la raison pour laquelle les urines de ces animaux sortent presque toujours troubles de leur vessie.

Si d'après cela l'on trouve jamais des calculs

dans la vessie de ces animaux, ils ne pourront être formés que de phosphate de chaux, puisqu'elles ne contiennent que cette substance qui soit insoluble.

4^e. Différence : les urines de lion et de tigre ne contiennent qu'une quantité infiniment petite de muriate de soude, tandis que celles des hommes en offrent ordinairement beaucoup.

On trouve dans ces urines une grande quantité d'urée très-disposée à la cristallisation et peu colorée en général : des phosphates de soude et d'ammoniaque, du sulfate de potasse, une matière muqueuse, et une trace de fer.

Ce sont là les points par lesquels les urines de lion et de tigre royal ressemblent aux urines humaines, mais elles s'en éloignent aussi, comme on vient de le voir, par un assez grand nombre de points pour qu'on en puisse faire une espèce particulière.

Elle est composée :

- 1^o. D'urée.
- 2^o. De mucus animal.
- 3^o. Phosphate de soude.
- 4^o. — d'ammoniaque.
- 5^o. Muriate d'ammoniaque.

- 6°. Une trace de phosphate de chaux.
- 7°. Sulfate de potasse en grande quantité
- 8°. Un atôme de muriate de soude.

Urine de Castor.

L'analyse soignée et répétée plusieurs fois de l'urine de castor m'a fait connaître qu'elle avait beaucoup de ressemblance avec l'urine des animaux herbivores ordinaires.

En effet, on y trouve du carbonate de chaux qui y est tenu en dissolution par une surabondance d'acide carbonique; des acides benzoïque et acétique, de l'urée, du muriate de soude et du sulfate de potasse, et on n'y rencontre point d'acide urique ni de sels phosphoriques.

Cependant elle en diffère en ce qu'elle ne contient point de muriate d'ammoniaque et qu'elle recèle une quantité notable de carbonate et d'acétate de magnésie, qui ne se trouvent pas, au moins en grande quantité, dans les urines des animaux herbivores.

Voici comment j'ai reconnu le carbonate de magnésie :

Après avoir concentré à une chaleur douce une certaine quantité de cette urine, je décantai la liqueur épaisse, et je lavai avec de l'eau

distillée le vase sur les parois duquel le carbonate de chaux s'était attaché. J'y passai ensuite de l'acide sulfurique étendu d'eau qui produisit une effervescence écumeuse à cause d'une matière muqueuse qu'entraîne avec lui le carbonate de chaux.

M'étant aperçu que l'acide sulfurique avait pris une saveur amère par cette combinaison, je fis sécher et calciner le mélange, puis je le lavai avec un peu d'eau, et j'obtins par l'évaporation de cette dernière, un sel qui avait toutes les propriétés du sulfate de magnésic.

Voulant savoir par une autre expérience s'il y avait du muriate d'ammoniaque dans l'urine de castor comme dans celle des autres animaux herbivores, je mis dans une portion de cette liqueur épaissie un morceau de potasse caustique, et comme l'odeur de l'ammoniaque ne se fit pas sentir même à l'aide de la chaleur, j'en conclus qu'elle ne contenait point de muriate d'ammoniaque; mais il se présenta un phénomène qui m'étonna, et qui me donna l'envie d'en rechercher la cause. La liqueur se prit en une masse comme gélatineuse; soupçonnant que cet effet était produit par la précipitation de quelque substance terreuse, je traitai la totalité de l'urine épaissie

que je possédais avec la potasse caustique; je filtrai la liqueur pour obtenir la matière en question, et après l'avoir lavée et calcinée, je la combinai avec l'acide sulfurique étendu d'eau, et j'obtins du sulfate de magnésie mêlé d'un peu de sulfate de chaux.

Quoique j'aie annoncé que l'urine de castor contient de l'acétate de magnésie, cependant je n'en suis pas parfaitement sûr : il serait en effet possible que pendant l'évaporation, quoique faite à une douce chaleur, il se fût formé une certaine quantité d'acide acétique, et que celui-ci eût agi sur le carbonate de magnésie resté dans la liqueur à cause de sa solubilité plus grande que celle du carbonate de chaux.

On reconnaît ordinairement par la couleur, l'odeur, la saveur et la propriété de teindre les étoffes alunées sur-tout, qu'a l'urine de castor, l'espèce de végétal dont cet animal s'est nourri.

J'ai distingué très-évidemment dans celle qui nous occupe la partie colorante de l'écorce de saule, et son gardien m'a depuis confirmé cette observation.

Il y a donc des cas où certaines substances végétales peuvent passer par les voies de la digestion et de la circulation sans perdre

entièrement les propriétés qui les distinguent dans leur état naturel.

J'ai trouvé aussi dans l'urine de castor une quantité de fer qui m'a d'abord étonné; mais ayant réfléchi qu'on l'avait recueillie dans un vase de fer-blanc, et qu'elle contient de l'acide carbonique, je crois qu'on doit attribuer au vase la plus grande partie de ce métal.

L'urine de castor est donc composée :

- 1°. D'urée.
- 2°. De mucus animal.
- 3°. De benzoate de potasse.
- 4°. De carbonate de chaux et de magnésie.
- 5°. D'acétate de magnésie (douteux).
- 6°. De sulfate de potasse.
- 7°. De muriate de potasse *ou de soude*.
- 8°. De matière colorante végétale.
- 9°. Enfin d'un peu de fer.

A V I S

Sur les moyens de prévenir la contagion , et d'en arrêter les progrès (1).

PAR M. GUYTON-MORVEAU.

Dès le 15 messidor an 13 (4 juillet 1805), le ministre de l'Intérieur appela l'attention de MM. les préfets sur la nécessité d'employer les fumigations d'acides minéraux comme *seul vrai préservatif éprouvé contre la contagion*, dont l'efficacité était démontrée par une longue expérience, et reconnue par toutes les sociétés savantes. Depuis cette époque, les procédés ont été décrits et dé-

(1) Cet avis rédigé par M. Guyton-Morveau, a été envoyé le 18 avril 1812, à MM. les Préfets, par S. Exc. le Ministre de l'intérieur, avec une lettre qui les invite à en faire tirer des copies pour les distribuer dans leurs départemens aux sous-préfets, aux maires, aux administrateurs des hôpitaux, aux commissaires de bienfaisance, aux médecins et officiers de santé, etc.

veloppés dans les éditions successives du Traité de la désinfection de l'air; dans les instructions des conseils de santé, des médecins en chef des armées. Les observations des succès qu'on en a obtenus ont été publiées dans les recueils périodiques, tels que les Annales de chimie, la Bibliothèque médicale, etc., et par extrait dans quelques journaux. Ces ouvrages ne se trouvant pas entre les mains de tous ceux qui seraient dans le cas de les consulter, on a pensé qu'il pourrait être utile d'y suppléer par une notice très-courte des procédés, et néanmoins suffisante pour en diriger l'application.

Flacons portatifs désinfectans. Ces flacons se trouvent tout préparés dans plusieurs pharmacies et chez quelques ingénieurs en instrumens. Il suffit de les ouvrir pendant quelques minutes, pour donner issue au gaz désinfectant et préservatif. Lorsqu'après un usage répété, ils n'en fournissent plus, on les rétablit dans leur première force en y remettant pour la valeur de quelques centimes de sel marin, d'oxide de manganèse et d'acide sulfurique (huile de vitriol du commerce). Les officiers de santé, obligés de fréquenter les hôpitaux, les prisons, etc., devraient toujours en être munis pour leur propre sûreté.

Les appareils permanens de désinfection sont destinés à servir plus longtems et à produire de plus grands effets ; il s'en trouve également de tout faits dans les grandes pharmacies et chez les ingénieurs (1), qui livrent en même tems un imprimé sur la manière de s'en servir et de leur rendre toute leur activité. Ces appareils peuvent suffire dans des chambres où il n'y a qu'un petit nombre de malades, et même servir plusieurs années lorsqu'il n'y a ni épidémie ni fièvre contagieuse qui oblige de les ouvrir tous les jours, ou même plusieurs fois par jour. La facilité avec laquelle on élève et on abaisse l'obturateur, au moyen d'une vis, en rend l'usage très-commode.

Les fumigations en vaisseaux ouverts ont une destination d'un plus grand intérêt ; car, comme l'ont très-bien remarqué M. Alibert, dans son *Traité des fièvres pernicieuses*, MM. Geoffroy et Nysten, dans le *Compte rendu* en 1809 par la commission envoyée à Limoges, et sur la ligne de passage des prisonniers espagnols, M. Estribaud, dans son

(1) M. Dumotiez, rue du Jardinnet, n°. 12, en fait journellement des envois.

Mémoire sur leur traitement à Carcassonne, et MM. Thénard et Cluzel, dans leur Rapport sur les préservatifs employés dans l'île de Walcheren, ce serait s'abuser que de croire que de simples appareils, tels que ceux précédemment indiqués, puissent désinfecter de vastes salles où les malades sont encombrés, où ils arrivent déjà la plupart atteints au dernier degré, où les miasmes contagieux se renouvellent et s'accumulent à tous les instans.

Il est donc nécessaire de recourir, dans ce cas, à de grandes fumigations en vaisseaux ouverts : heureusement ce sont celles qu'il est le plus aisé de pratiquer sans préparation et aux moindres frais, au moment du besoin. La seule distinction à observer dans les procédés, indépendamment des proportions relatives à la grandeur de l'espace, est celle que commande la différence des salles vides et des salles actuellement occupées.

1°. S'agit-il de purifier, par exemple, une salle de 13 mètres sur 6.5 (40 pieds de longueur sur 20 de largeur), dans laquelle auront séjourné des malades, et qui sera complètement évacuée? on met dans une grande capsule ou autre vase de terre, un

mélange composé de

	Décag.	Onces.	
Sel commun.	30	10	} environ.
Oxide noir de man- ganèse, en poudre. . .	6	2	
Le vase mis en place, on y verse, acide sulfurique. . . .	25	8	

On ferme les portes et fenêtres, et l'on ne rentre qu'après dix ou douze heures.

On conçoit que ces doses doivent être réduites ou augmentées en proportion de l'espace à désinfecter, ou même, à un certain point, à raison de l'intensité de l'infection ou du caractère plus ou moins grave de la contagion.

L'acide sulfurique est connu dans le commerce sous le nom d'*huile de vitriol*.

L'oxide de manganèse se trouve dans les pharmacies et chez tous les droguistes, qui le fournissent en pierres aux verreries, aux potiers de terre vernissée, etc. : il suffit qu'il soit grossièrement pulvérisée. Si l'on ne pouvait se procurer à tems ce minéral, les fumigations faites avec le sel commun et l'acide sulfurique ne devraient pas pour cela être

négligées : leur action serait seulement moins prompte et moins énergique.

2°. Dans les salles actuellement remplies de malades et fréquentées par les gens de service, on prévient tout excès qui pourrait les incommoder, en rendant successif le dégagement du gaz désinfectant, sauf à répéter les opérations pour arriver au point de saturation des émanations contagieuses : il suffit pour cela de régler plus exactement les doses du mélange de sel et de manganèse que l'on met dans les capsules, et de ne verser dessus l'acide sulfurique qu'après l'avoir étendu de partie égale d'eau. (Ce mélange d'acide et d'eau doit être fait d'avance et par parties, d'intervalle en intervalle, pour éviter une accumulation subite de chaleur qui pourrait briser les vaisseaux.)

Si l'on était embarrassé pour régler les doses, on pourrait adopter la méthode introduite par M. le professeur Chaussier dans plusieurs grands hospices. Elle consiste à promener dans les salles une capsule dans laquelle on a mis le mélange de sel et de manganèse. Un homme de service la porte, d'une main, fixée sur un support; il tient dans l'autre un flacon contenant l'acide sulfurique délayé, dont il verse de tems en tems

quelques gouttes dans la capsule. La sensation qu'il en reçoit lui fait jager sûrement quand les vapeurs se ralentissent et quand elles commencent à être en excès.

On avait d'abord employé le feu dans ces opérations : il est reconnu qu'elles se font tout aussi bien à froid, et qu'en plaçant la capsule sur un réchaud, ce que l'on gagnerait par une décomposition plus complète des matières, ne pourrait entrer en compensation des embarras qui en résulteraient.

T R A I T É

*Sur l'art de perfectionner le sirop et
le sucre de raisin ;*

PAR M. POUTET , pharmacien à Marseille ,
membre de la Société de médecine de la
même ville (1).

AVEC CETTE ÉPIGRAPHE :

*Aliorum exemplum calcar nobis est ,
Ex floribus ovidianis , pag. 50.*

Extrait par M. PARMENTIER.

Nous pouvons donner une idée favorable de cet ouvrage en disant que la société d'encouragement lui a décerné un de ses prix en 1811 ; qu'il a été considéré par cette compagnie comme un traité complet de l'art de fabriquer le sirop et le sucre de raisin , nous

(1) Se trouve à Marseille , chez *J. Mossy*, imprimeur-libraire à la Canebière ; et à Paris chez *Colas*, impr.-lib., rue du Vieux-Colombier, n°. 26, faubourg Saint-Germain (1811).

pourrions encore, pour mettre en état de l'apprécier, reproduire ici ou le rapport que nous avons été chargés d'en faire à cette Société, ou l'extrait qu'en a inséré M. Boudet neveu dans le Bulletin de pharmacie; mais comme l'un et l'autre sont assez répandus, nous croyons devoir nous borner à présenter quelques-unes des réflexions dont l'auteur accompagne les procédés qu'il décrit.

On sait que l'opération la plus importante de la fabrication de raisin est le mutisme. M. Poutet, dans ses travaux en grand, a jusqu'à présent exécuté cette opération avec le gaz sulfureux résultant de la combustion du soufre; mais avec tant de dextérité et de prudence, qu'il est parvenu à faire les plus beaux et les meilleurs sirops sans contredit de tous ceux qu'on a fabriqués jusqu'à présent au midi de la France.

Néanmoins, cédant aux sollicitations que je lui avais faites d'essayer un mutisme moins pénible, il s'y est déterminé, et après des expériences qui lui en assurent le succès, il se propose aux vendanges prochaines de ne faire usage que du gaz dégagé du sulfite de chaux.

Mais considérant que le sel, en suivant le procédé ordinaire par lequel on le prépare,

exigeait les soins d'un chimiste éclairé, il a cherché et trouvé pour le faire un moyen à la portée de tous les fabricans de sirops.

Il consiste à délayer une partie de chaux récemment éteinte à l'air avec 25 parties d'eau ; à l'introduire dans une futaille dans laquelle on aura fait brûler suffisamment de mèches pour remplir de gaz sulfureux la capacité du tonneau ; on agite fortement le mélange, et l'absorption se fait en moins de 5 minutes ; on vide, on soufre de nouveau les futailles ; on remet encore le même lait de chaux, et on continue de procéder ainsi à d'autres soufrages jusqu'à parfaite saturation de la chaux et entière formation du sulfite, ce que l'on reconnaît lorsque la liqueur n'a plus de causticité, et que de jaunâtre qu'elle était, elle passe à un ton grisâtre, signe non équivoque que le fer recélé dans la chaux passe à l'état d'oxide sulfuré ; on laisse déposer le mélange, on décante, on filtre, et le précipité qui reste sur le linge ou sur le papier-joseph mis à sécher à l'ombre est le sulfite de chaux.

Suivant M. Poutet, on peut dans une matinée faire de 25 à 30 livres de ce sel, et il lui a paru que 22 onces de chaux absorbaient

le gaz provenant de 12 onces de mèches pour former ce sel bien neutralisé.

Plusieurs personnes regardent la clarification du moût comme une opération superflue ; M. Poutet la trouve au contraire indispensable ; il emploie pour la faire ou le sang de bœuf frais ou celui qu'il a imaginé, et qu'il a réussi à muter. Une livre de ce sang lui suffit pour clarifier parfaitement 100 livres de suc de raisin ; cependant il avoue que 3 blancs et 3 jaunes d'œufs réussissent également sur la même quantité de ce moût.

Il remarque qu'un moût de raisin noir, décoloré d'abord par le gaz sulfureux, reprend sa couleur lorsqu'on le laisse en contact avec sa fécule, ce qu'il attribue à la conversion de l'acide sulfureux destructeur des couleurs en acide sulfurique qui jouit de la propriété de les aviver.

Il dit qu'un moût saturé, s'il est traité par l'acide sulfureux, loin de devenir muet, reçoit au contraire de cet agent une plus grande disposition à la fermentation, ce qui arrive suivant lui parce que les malates et tartrates calcaires étant décomposés par l'acide sulfureux devenu sulfurique, leurs acides rendus libres reprennent la faculté d'exciter la fermentation.

Il assure qu'un moût acide absorbe plus facilement le gaz sulfureux que celui qui est très-sucré, et que par conséquent on a moins à craindre l'excès de ce gaz dans les moûts du midi que dans ceux du nord.

On reprochait au sirop de raisin de se concréter; l'auteur l'unit à celui du sucre, et le mélange devient incristallisable.

On rencontrait de la difficulté à mettre le sucre de raisin en pains: il fait liquéfier au bain-marie la cassonnade de ce fruit qui a subi trois pressurages, et lorsqu'elle est en consistance de bouillie, il la verse dans des cornets de papier très-fort, où elle se concrète en très-peu de tems, et d'où elle peut être retirée pour être mise à sécher

On reconnaissait que le gaz acide sulfureux avait sur l'acide sulfurique cet avantage qu'il mute très-bien sans être employé en aussi grande quantité, et sans dénaturer autant la matière sucrante; mais on lui reprochait de laisser un goût de soufre dans le sirop. Il observe d'abord que le sirop de raisin conservé dans des vaisseaux de bois, y perd son goût de mutisme; et cherchant ensuite à ma sollicitation un moyen plus prompt et plus efficace d'enlever au sirop cette saveur, il trouve celui-ci.

M. Poutet fait bouillir jusqu'à réduire à moitié un moût qui vient d'être clarifié; alors il le passe à la chausse dans laquelle sont retenus les sels terreux que le moût avait en dissolution, et sur-tout le sulfite calcaire auquel, suivant lui, on doit attribuer cette saveur.

On pourrait croire qu'en laissant déposer ces sels dans le sirop amené à la consistance convenable, on produirait le même effet, mais il prétend qu'en continuant la cuite ou sirop, le sulfite qui s'était isolé dans le moût, évaporé à moitié, se redissout, et ne se cristallise dans le sirop que concurremment avec le sucre.

Nous terminons cette analyse en assurant que les chimistes liront le traité de M. Poutet avec intérêt; que les fabricans de sirop de raisin en retireront pour leur instruction le plus grand profit; qu'à l'avenir il y a tout lieu d'espérer que les consommateurs ne trouveront plus dans le commerce que des sirops de qualité supérieure et à bon compte.

EXTRAIT

*D'une lettre adressée à M. d'Arcet,
par M. Dufaud, directeur de l'usine
de Montataire près Creil.*

Monsieur ,

Je me suis occupé avec le plus grand plaisir des expériences que vous m'aviez engagé à faire sur les moyens de scier la fonte de fer à chaud ; j'ai suivi ce que vous m'aviez indiqué : mes essais ont été couronnés du succès le plus complet, et je m'empresse de vous en rendre compte.

Ces expériences ont été d'autant plus intéressantes pour moi , que je les ai appliquées de suite à mes besoins.

J'ai fait mon premier essai sur un support de grilles de 108 millimètres de largeur sur 54 millimètres d'épaisseur ; ce morceau de fonte a été chauffé à un feu de forge dans le charbon de terre ; aussitôt qu'il a eu acquis un état d'incandescence suffisant , je l'ai fait

poser sur une enclume, et avec une petite scie de charpentier, je l'ai scié sans difficulté et sans nuire en aucune manière à la scie que j'ai plongé dans l'eau immédiatement après l'opération; le charpentier a continué son travail avec la même scie et sans être obligé de lui faire aucune réparation.

Dans cette première expérience il m'est arrivé un petit accident; le bout de fonte que je sciais, n'étant pas soutenu, s'est cassé lorsqu'il restait encore environ 20 à 23 millimètres à couper, mais j'ai promptement réparé cette petite faute avec la scie: bien convaincu de la facilité avec laquelle on pouvait, avec le seul secours d'une scie ordinaire, couper de la fonte de fer à chaud, j'ai eu occasion d'employer de suite ce moyen pour le service de l'usine.

J'avais besoin de rogner un tourillon de 135 millimètres de diamètre, mais craignant de le casser en le coupant à froid, opération d'ailleurs très-longue et peu sûre, à moins qu'elle ne s'exécute sur un tour; j'étais décidé à en faire couler un autre, lorsque l'expérience dont je viens de vous rendre compte, me décida à le scier.

Après avoir tracé avec de la sanguine le point de section, je fis placer le tourillon

dans un four à réverbère qui était en feu ; lorsque je le jugeai suffisamment chaud , je le fis retirer du four et placer sur un calle de fer, de manière à ce que les deux extrémités portassent également ; en quatre minutes , avec deux scies que je faisais alternativement refroidir , la section fut faite au grand étonnement de mes ouvriers qui trouvèrent les deux scies entièrement intactes.

Je fis, ce même jour, une opération encore plus difficile ; j'avais une enclume de martinet que je voulais faire refondre parce qu'elle portait 41 millimètres de trop d'épaisseur, ce qui empêchait de pouvoir la placer dans sa jabotte.

Je traçai avec de la sanguine le passage de la scie ; les deux sections à faire portaient 217 millimètres de hauteur sur 189 millimètres de largeur , et leur peu d'épaisseur exigeait de la précision ; cette enclume, fut de de même que le tourillon, chauffée dans un réverbère ; lorsqu'elle fut arrivée au degré de chaleur convenable , je la fis saisir par deux ouvriers avec une forte tenaille et poser sur un bloc de fonte ; elle fut sciée avec beaucoup de facilité et de précision avec les scies qui avaient servi pour le tourillon.

J'ai remarqué dans le cours de ces expériences , 1°. que la fonte à chaud se scie aussi facilement et dans le même espace de tems que le buis sec ;

2°. Que pour diminuer la résistance , il ne faut donner que très-peu de voie à la scie ;

3°. Que la fonte chauffée au four , se scie plus facilement que celle chauffée à la forge , et la raison en est simple : dans un four , la fonte est également chauffée sur tous les points , tandis que dans un foyer de forge , la partie la plus près de la tuyère est presque en fusion lorsque celle qui lui est opposée est à peine rouge ;

4°. Qu'on doit éviter de trop chauffer la fonte , car si sa surface est trop rapprochée de l'état de fusion , alors la scie s'empâte , et l'opération marche mal ;

5°. Que la scie doit être conduite avec beaucoup de vitesse , parce qu'alors elle s'échauffe moins , qu'elle fait mieux son passage et que la section est beaucoup plus juste et plus nette ;

6°. Enfin que la fonte doit être placée de manière à porter partout d'à-plomb excepté sous le passage de la scie ; autrement on est exposé à voir la fonte se casser avant la fin de l'opération.

Là se bornent , Monsieur , mes expériences et mes observations : je serai très-flatté que les unes et les autres aient rempli vos vues.

Il serait d'autant plus à désirer que cette méthode de scier la fonte reçût la plus grande publicité , qu'elle peut avoir la plus heureuse application dans un grand nombre d'arts. Je vous remercie beaucoup de m'en avoir donné l'idée , car je me trouverai très-souvent dans le cas d'en faire usage.

M. Pictet avait vu , il y a plusieurs années , dans les ateliers de M. Paul , à Genève , un ouvrier scier à chaud un tuyau de fonte ; il eut dernièrement occasion de citer ce fait à M. Thénard , qui le communiqua de suite à M. Mollard. M. Mollard frappé de l'utilité dont ce procédé pouvait être , le répéta au conservatoire des arts et métiers , sur des pièces de fonte de 0^m. , 07 carré , et sur des plaques de différentes épaisseurs.

M. Mollard employa une scie à bois ordinaire , et réussit parfaitement à scier ces différentes pièces , sans endommager les dents de la scie ; il observa que la fonte ne devait être chauffée qu'au rouge cerise , que la scie devait avoir peu de voie , et qu'il fallait scier promptement et en se servant de toute la longueur de la lame. M. Mollard a depuis trouvé que ce procédé était connu d'un ouvrier de M. Voyenne , qui s'en servait pour ajuster les plaques de fonte qui s'employent dans la construction des poêles. Il est probable que ce moyen , simple , était encore connu dans d'autres ateliers ; mais

il y était pour ainsi dire perdu , puisqu'il était généralement ignoré des personnes qui s'occupent des arts avec le plus de distinction.

Nous voyons que les expériences contenues dans la lettre de M. Dufaud , confirment le rapport de M. Pictet , et les essais faits par M. Mollard. Il ne reste donc plus aucun doute sur la possibilité de scier la fonte à chaud , et sur l'utilité de ce procédé.

Nous croyons qu'il serait possible de s'en servir dans la fabrication des canons de fonte , pour séparer la masselotte de la pièce , et même pour enlever la tige carrée que l'on réserve à l'extrémité du bouton de la culasse , et qui sert à monter le canon sur le tour : on pourrait peut être profiter de la chaleur rouge que la pièce de canon conserve longtems encore après sa coulée , pour scier la masselotte dans le moule même , dont on ne dégarnirait que la partie supérieure.

Ce même procédé donnera sûrement un moyen prompt et facile de scier une pièce de canon de fonte en tronçons , et de la mettre ainsi hors de service , ou d'en faciliter le changement dans le four à réverbère quand on voudra en opérer la refonte : on pourrait peut-être encore s'en servir pour essayer les différentes portées que donnerait la même pièce de canon raccourcie progressivement. Il nous semble qu'on ne saurait trop répandre la connaissance d'un procédé qui semble applicable à un si grand nombre d'arts.

(*Note de M. d'Arcet.*)

ANNONCES.

INTRODUCTION A LA GÉOLOGIE , ou à l'*Histoire naturelle de la Terre* , par *Scip. Breislack* , administrateur et inspecteur des Poudres et Salpêtres du royaume d'Italie , membre de diverses académies , traduit de l'italien , par *J.-J.-B. Bernard* , docteur en médecine. Un vol. in-8°. de 600 pages , imprimé sur caractères cicéro , et papier carré fin d'Auvergne. Prix 7 fr. broché , et 9 fr. par la poste , *franc de port*.

A Paris , chez *J. Klostermann* fils , libraire , rue du Jardinnet , n°. 13 , quartier St.-André-des-Arcs.

ABRÉGÉ DES GÉOPONIQUES ; extrait d'un ouvrage grec , fait sur l'édition donnée par *Jean-Nicolas Niclas* , à Leipsick en 1781 , par un amateur ; in-8°. de 146 pages. Prix , 2 fr. 50 cent. , et 3 fr. *franc de port*.

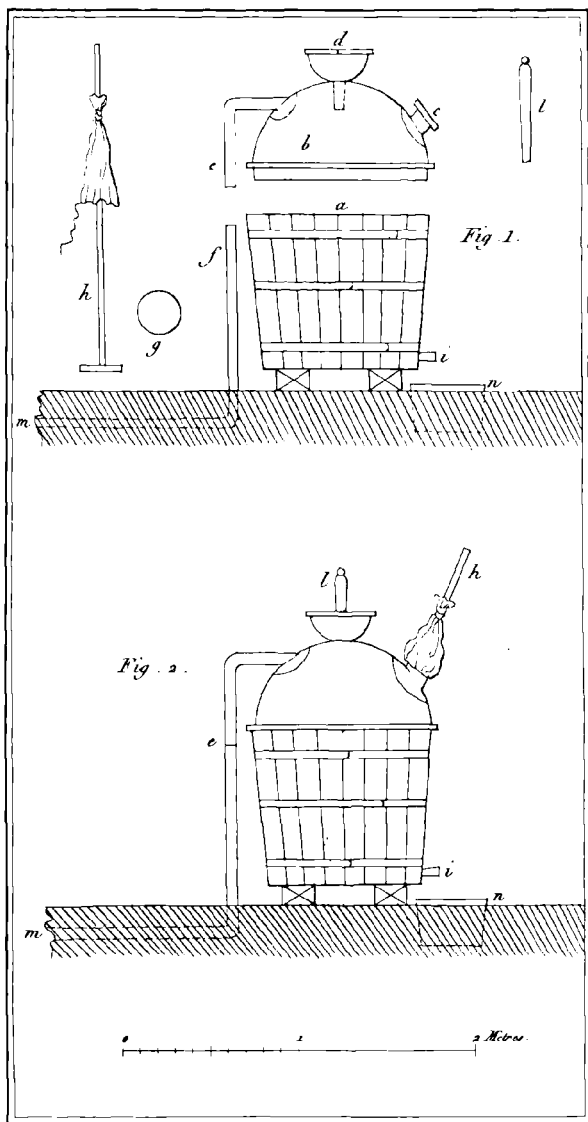
Paris 1812 , chez madame *Huzard* , née Vallat-la-Chapelle , imprimeur-libraire , rue de l'Éperon-Saint-André-des-Arcs , n°. 7.

NOTICE sur un arbre à sucre découvert en Espagne en 1807 , dans les montagnes de Navin , province d'Orensée ; par *D.-R. Armesto* , traduit de l'espagnol , brochure in-8°. de 10 pages. Prix , 25 c. , et 30 c. , *franc de port*.

Paris 1812 , chez madame *Huzard* , née Vallat-la-Chapelle , imprimeur-libraire , rue de l'Éperon-Saint-André-des-Arcs , n°. 7.

De la sophistication des substances médicamenteuses et des moyens de la reconnaître ; par *M. Favre* , pharmacien de Paris. 1 vol. in-8°.

A Paris , chez *Colas* , imprimeur-libraire , rue du Vieux-Colombier , n°. 26 , faubourg Saint-Germain ; et chez l'*Auteur* , rue du Mont-Blanc , n°. 52.



d'Arceet del et sculp

ANNALES DE CHIMIE.

30 Juin 1812.

SUITE

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

PAR M. J. BERZELIUS.

II. *Expériences sur les sels avec excès de base.*

Il n'y a aucun chimiste qui ne sache ce que nous entendons par un sel neutre ; mais malgré cela il est assez difficile de définir ce que signifie le mot *neutre* ; si dans les sels à base d'alcali ou de terre alcaline, nous considérons comme neutralité, l'état où l'acide, aussi bien que la base, observe une parfaite indifférence vis-à-vis la plupart d'autres substances, et où leur réac-

Tome LXXXII.

15

tion sur les couleurs végétales est anéantie, il paraît que nous pouvons aussi considérer comme neutres tous les sels où l'oxygène de l'acide est une multiplication de celui de la base par le même nombre, que dans un de ces sels neutres à base d'alcali ou de terre alcaline. M. Davy, dans son excellent *Traité sur l'Electricité*, comme agent chimique, appelle neutre chaque combinaison où les réactions électriques des parties constituantes ont cessé. C'est aussi en vérité la seule idée de la neutralité qui soit scientifiquement juste; mais, tout comme la neutralité elle-même, elle n'est que relative, parce que, par exemple dans l'oxide de plomb, l'oxygène, qui, selon nos idées générales de la neutralité, est parfaitement neutralisé par le plomb, conserve encore une partie de sa réaction électrochimique originaire à l'égard de tous les radicaux qui l'attirent avec une plus grande affinité que le plomb, par exemple à l'égard du potassium. Il en est de même des combinaisons salines. Nous voyons que la potasse ou la soude, en se combinant avec une quantité d'acide sulfurique qui contient trois fois autant d'oxygène que ces alcalis, neutralisent l'acide de manière que toute

réaction acide cesse parfaitement ; mais nous voyons d'un autre côté que l'alumine, l'oxide de zinc, l'oxide de fer, et en un mot les bases salines les plus faibles, n'ont point cette propriété, quoique la proportion entre leur quantité d'oxigène et celui de l'acide soit précisément la même que dans les sulfates alcalins ; la cause en est que l'affinité de ces bases étant très-faible, chaque substance qui vient en contact avec leurs combinaisons salines, tend à les priver d'une partie de leur acide ; et c'est en cela que consiste la réaction acide de ces sels. Nous voyons donc que la plupart des sels à base d'oxide métallique, d'alumine, de zircone, etc., ont la propriété de réagir comme des acides, quoique ces sels soient les combinaisons les plus neutres que ces oxides et terres puissent produire : plusieurs chimistes les ont considérés comme des sels acidules, parce que l'acide est celui de leurs parties constituantes qui possède les affinités les plus fortes, et qui par conséquent les manifeste au goût et sur les couleurs végétales. Si au contraire nous faisons attention aux combinaisons salines formées par les bases les plus fortes avec des acides faibles, nous voyons que c'est là toujours

la base qui tend à réagir. Nous considérons par exemple le carbonate ordinaire de potasse comme un sel avec excès de base, quoique dans ce sel l'oxygène de l'acide soit une multiplication par le même nombre de celui de la base, que dans les carbonates de baryte et de chaux, que nous considérons comme des sels neutres. Le carbonate de potasse est en effet tout aussi neutre que celui de chaux ; mais la grande cohésion anéantit dans le dernier toute réaction alcaline.

Il est donc évident que les acides forts en se combinant avec des bases faibles, produisent des combinaisons salines, qui en elles-mêmes sont neutres, mais qui paraissent jouir de propriétés acides plus prononcées, à mesure qu'elles se laissent aisément décomposer ; il en est de même des bases fortes qui se combinent avec des acides faibles. Je crois donc qu'un sel neutre formé par un acide quelconque avec une base saline étant donné, nous pouvons considérer comme neutres tous les sels formés par ce même acide, où l'oxygène de l'acide est une multiplication de celui de la base, par le même nombre que dans le sel neutre déjà donné ;

ainsi le sulfate de potasse étant donné , nous pouvons considérer comme neutres tous les sulfates où l'acide contient trois fois autant d'oxygène que la base ; et de même , le carbonate de baryte étant donné , nous considérons comme neutres tous les carbonates où l'acide contient deux fois autant d'oxygène que la base. Chaque sulfate où l'acide contient plus que trois fois autant d'oxygène que la base , et chaque carbonate où il contient plus que deux fois autant , est un *sel acidule ou à excès d'acide* ; et au contraire , quand l'acide contient l'oxygène à un plus petit rapport à celui de la base , que celui que nous venons d'indiquer , le sel a *excès de base* , et forme un *sous-sulfate* , un *sous-carbonate* ; il en est de même des autres acides. Après avoir ainsi déterminé ce que j'entends par un sel à excès de base , je m'en vais tâcher d'expliquer les lois d'après lesquelles les sels à excès de base sont formés.

Sous-sulfate d'oxide de fer. Dans mon premier traité sur les proportions déterminées , j'ai parlé de deux sulfates à excès de base ; savoir , celui d'oxide de fer et celui d'oxide de cuivre , dont j'avais analysé le premier avec une attention particulière. Je

croyais avoir trouvé comme résultat de cette expérience, que dans le sous-sulfate de fer oxidé, l'acide s'était combiné avec quatre fois autant de base que dans le sulfate neutre; idée qui parut être constatée par une analyse superficielle du sous-sulfate de cuivre. Mais les continuations de mes expériences sur les matières précitées, me donnant de jour en jour des idées plus générales et plus justes sur les combinaisons inorganiques, il se trouva que les résultats de ces deux analyses ne s'accordaient point avec les lois que j'avais observées ailleurs, parce que dans ces sulfates à excès de base, l'oxygène de l'acide, au lieu d'être une multiplication ou une division par un nombre entier de celui de la base, en était une division par la fraction $\frac{1}{4}$: je répéterai par conséquent ces deux analyses; et nous verrons que ce que j'avais pris, dans mon premier traité, pour un sous-sulfate simple, était en effet un sous-sulfate à deux bases, ce qui m'avait induit en erreur.

Pour me procurer le sous-sulfate de fer oxidé, je fis dissoudre de l'oxide de fer dans de l'acide sulfurique concentré à une température élevée; le sulfate ainsi produit fut ensuite dissout dans de l'eau, et

je le précipitai, au moyen de l'ammoniaque, avec la précaution de n'en point précipiter plus qu'à-peu-près la moitié de l'oxide de fer, et je fis digérer ensemble, pendant vingt-quatre heures, la liqueur et le précipité; enfin je mis celui-ci sur un filtre, et je le lavai aussi longtems que l'eau qui pénétrait le filtre, donnait des traces d'acide sulfurique. Le sous-sulfate ainsi obtenu, fut séché dans un creuset de platine, sur la flamme d'une lampe à esprit-de-vin, jusqu'à ce qu'il ne perdît plus rien de son poids; il ne donna aucune exhalaison ni d'acide sulfurique ni d'ammoniaque: je l'exposai alors dans une température élevée jusqu'à rougeur, et je le laissai là jusqu'à ce que toute exhalaison d'acide sulfureux eût cessé. 10 grammes de sous-sulfate laissèrent 7,98 gr. d'oxide de fer, qui, rougi de nouveau pendant une heure, ne perdit plus rien; aucune particule de l'oxide de fer ne fut attirée par l'aimant, ce qui prouve que l'oxide n'avait point été réduit en état d'oxidule par la chaleur. Il s'ensuit que 100 parties de ce sel sont composées de la manière suivante:

Acide sulfurique.	20,2	100
Oxide de fer.	79,8	395.

Les 79,8 parties d'oxide de fer contiennent 24,47 parties d'oxigène, et les 20,2 parties d'acide sulfurique en contiennent 12,12 parties, c'est-à-dire la moitié autant que l'oxide de fer. Nous avons vu, dans mon premier traité, que dans le sulfate neutre, 100 parties d'acide sulfurique sont saturées par 65,5 parties d'oxide de fer; or, $65,5 \times 6 = 393$, c'est-à-dire que dans le sous-sulfate, l'acide est saturé par 6 fois autant d'oxide de fer que dans le sulfate.

Le sous-sulfate qu'on obtient de la manière dont je viens de parler est rouge, muqueux et ressemble parfaitement à l'oxide de fer pur. On sait que le sous-sulfate qui se forme par l'oxidation dans des solutions neutres du sulfate d'oxidule de fer est jaune et pulvérulent. Il me parut donc important de savoir s'il y avait quelque différence dans la composition de ces deux précipités. Je me procurai donc une quantité d'ocre, qui s'était formée dans l'eau-mère, dans une fabrique de vitriol vert; je la lavai bien, la réduisis en poudre et la séchai au soleil. Chauffée dans un creuset de platine sur la flamme d'une lampe à esprit-de-vin, elle perdit 21,7 pouces cubes d'eau, qui condensés de tems en tems sur le couvercle du creuset, n'avait ni goût ni odeur.

Le résidu , qui de jaune était devenu brun foncé , ressemblait alors parfaitement à celui dont j'ai déjà fait la description. Chauffé à rouge pendant une heure , il perdit encore 15,9 pour 100 , et les 62,4 parties d'oxide de fer qui restèrent ne furent point attirées par l'aimant , et ne donnèrent aucune trace d'acide sulfurique après avoir été dissoutes dans de l'acide muriatique. Cette ocre est donc composée de la manière suivante :

Acide sulfurique.	15,9
Oxide de fer.	62,4
Eau.	21,7

L'eau contient 19,15 parties d'oxigène , l'oxide 19,13 et l'acide sulfurique 9,54. Nous voyons que dans ce cas , tout comme dans le précédent , l'acide contient la moitié autant d'oxigène que l'oxide de fer ; et que l'eau et l'oxide de fer en contiennent des quantités égales. La première de ces analyses est d'une plus ancienne date , alors je négligeai l'eau ; je crois cependant que ces deux sous-sulfates ne diffèrent point dans leur composition , et que ce n'est qu'une aggrégation différente qui cause la différence dans leur apparence extérieure.

Pour découvrir la cause de mon erreur dans l'analyse communiquée dans mon premier traité, je préparai une quantité de ce sel de la même manière que j'avais employée dans mes premières expériences, et dont j'avais cru superflu de rendre compte spécialement. Je mêlai un peu d'acide nitrique à l'acide sulfurique délayé dans lequel je fis dissoudre le fer, pour porter une partie du fer à son plus haut degré d'oxidation. L'acide étant saturé, j'y plongeai un morceau de fer avec lequel je fis digérer la solution, afin que le fer, en réduisant une partie de l'oxide dissout en état d'oxidule, précipitât l'autre partie en forme de sous-sulfate d'oxide de fer. J'obtins par ce procédé une quantité considérable d'une poudre jaune, qui ressemblait parfaitement au sous-sulfate, dont je viens de faire la description. Je la lavai bien, je la fis sécher par l'action du soleil, et je la chauffai dans un creuset de platine sur la flamme d'une lampe à esprit de vin. Je fus surpris par une très forte odeur d'ammoniaque, qu'exhala le sous-sulfate chauffé, et je répétai par conséquent l'expérience dans une petite cornue de verre. A mesure que la couleur jaune disparut, une eau fortement imprégnée d'ammoniaque se condensa dans le récipient. Le résidu

chauffé jusqu'à l'expulsion complète de l'acide sulfurique, laissa 49,5 part. d'oxide de fer. Le feu avait dégagé de ce sous-sulfate 18,5 parties d'eau mêlée d'ammoniaque, et 32 parties d'acide sulfurique. Je n'ai pas essayé de faire quelque calcul sur le résultat de cette expérience, parce qu'il est très-probable que la substance que j'ai analysée a été un mélange de sous-sulfate d'oxide de fer et d'un sous-sulfate double d'oxide de fer et d'ammoniaque. Il me suffit pour le moment d'avoir découvert la source de mon erreur dans le traité précité, en trouvant que le sel, que j'avais analysé alors, n'était qu'un sous-sulfate à base double. J'y remarquai aussi quelques-unes des propriétés de cette combinaison, et je crois devoir les répéter ici, parce qu'elles la caractérisent et donnent un moyen sûr de la distinguer du sulfate à excès de base simple, savoir qu'elle est presque indissoluble dans l'acide muriatique même concentré, et qu'il faut une ébullition longtems soutenue pour la dissoudre entièrement. La potasse n'altère point le sous-sulfate à base double, et il ne s'en dégage point d'ammoniaque. Au contraire, le sous-sulfate simple se décompose parfaitement par la potasse caustique, et l'acide muriatique le dissout sur-le-champ. Je ferai dans la suite

des recherches nouvelles sur le sous-sulfate à double base, et sur la manière de le produire en état de pureté. Son apparition dans l'expérience, que je viens de décrire, paraît d'abord très-paradoxe, lorsque nous avons vu qu'il ne fut point produit dans la solution de sulfate d'oxide de fer, précipitée par l'ammoniaque; mais peut-être peut-on l'expliquer par l'affinité plus grande pour l'ammoniaque dans le sulfate d'oxide de fer que dans le sulfate d'oxidule. Le sous-sulfate double se forma lorsque la solution ne contenait que du sulfate d'oxidule, mais il ne s'en forma point lorsque la solution contenait du sulfate neutre à base d'oxide de fer et d'ammoniaque.

Les analyses que je viens de décrire prouvent que dans le sous-sulfate de fer oxidé le rapport entre le fer et le soufre, qui fut le résultat de mon ancienne analyse de ce sel, ne peut point être exact. Et comme les analyses des sulfates à excès de base dont je rendrai compte plus bas, prouvent que dans cette espèce de sels l'oxigène de l'acide sulfurique doit être ou égal en quantité à celui de la base, ou bien qu'il en est une division par un nombre entier, il s'ensuit que tous les rapports dans lesquels le soufre peut se combiner avec un métal dans un sous-sulfate,

doivent être des divisions par un nombre entier du rapport du soufre au métal dans le sulfure en *minimum* (ou ce qui revient au même dans le sulfate de l'oxidule du métal). Dans le sous-sulfate d'oxide de fer, le soufre est au fer précisément $\frac{1}{4}$ de ce qu'il est dans le sulfate d'oxidule et dans le sulfure magnétique de fer.

Je souhaiterais de pouvoir diriger ici l'attention des lecteurs vers une circonstance qui est de la plus haute importance pour la théorie des proportions déterminées, et sans laquelle la composition des produits organiques ne sera jamais expliquée, c'est-à-dire vers les combinaisons absolument au *minimum*, duquel *minimum* tous les autres degrés de combinaison sont des multiplications par un nombre entier.

Comme il n'y qu'un très-petit nombre de combinaisons binaires, c'est-à-dire entre deux élémens qui peuvent exister par elles-mêmes, sans l'intervention d'un troisième ou quatrième élément, et comme les combinaisons absolument en *minimum* n'existent peut-être jamais par elle-mêmes, il nous faut les chercher dans des combinaisons plus compliquées. Il est assez difficile de découvrir le véritable *minimum*; mais chaque tentative bien faite

sera instructive et ne manquera pas de fournir des conséquences importantes. Pour expliquer plus clairement mes idées sur cette matière, je me servirai, comme exemple, du sous-sulfate d'oxide de fer, que nous venons d'examiner; si dans la suite nous ne pouvons point découvrir des combinaisons entre l'acide sulfurique et l'oxidule ou l'oxide de fer, où le rapport du soufre au fer est plus petit que dans ce sous-sulfate, et si le rapport trouvé dans ledit sel est en même tems un diviseur commun de tous les autres rapports, dans lesquels on trouve le soufre combiné avec le fer, nous aurons lieu de croire que ce rapport est le vrai *minimum*, c'est-à-dire, que le fer ne peut se combiner avec une plus petite quantité de soufre. Dans ce cas, 14,66 parties de soufre serait le *minimum* avec lequel 100 parties de fer pourraient se combiner. Dans le sulfure de fer magnétique (appelé jusqu'ici sulfure de fer *en minimum*, parce qu'il contient le *minimum* de soufre avec lequel le fer puisse exister en combinaison binaire) et dans le sulfate d'oxidule de fer, le fer est au soufre comme $100 : 14,66 \times 4 (= 58,64)$, dans le sulfate d'oxide de fer neutre comme $100 : 14,66 \times 6 (= 87,96)$, et dans le sulfure de fer ordinaire comme $100 : 14,66 \times 8$

(= 117,28) : les différens rapports sont donc des multiplications par 4, 6 et 8 du *minimum* présumé, et nous voyons que le résultat du calcul s'accorde, jusque dans les décimaux, avec les résultats des expériences. Nous pouvons conjecturer que dans la suite on parviendra à découvrir une combinaison entre le fer et le soufre, ou 100 parties du premier se combineront avec $14,66 \times 2 = 29,32$ parties du dernier; par exemple, un sous-sulfate d'oxide de fer où l'acide et l'oxide de fer contiendront des quantités égales d'oxigène. Il est bien possible que le sous-sulfate double d'oxide de fer et d'ammoniaque présente ce rapport entre le soufre et le fer.

Si 14,66 parties de soufre sont la plus petite quantité avec laquelle 100 parties de fer peuvent être combinées, il s'ensuit qu'un sous-sulfate d'oxidule de fer ne peut point exister; mais si de l'autre côté l'existence d'un tel sel était prouvée un jour, les 14,66 ne peuvent point être le vrai *minimum*, et celui-ci ne saurait être alors plus haut que 4,9, parce que c'est le plus grand diviseur commun des rapports du soufre au fer dans les autres combinaisons. C'est à-peu-près de cette manière que j'ai tâché de trouver le vrai *minimum* d'oxidation dans le carbone; mais il faut

bien des expériences et un long travail pour déterminer lequel parmi plusieurs rapports, que le calcul a prouvé être possibles, est le plus petit qui puisse exister.

Sous-sulfate d'oxide de cuivre. Je précipitai du sulfate d'oxide de cuivre, moyennant de l'ammoniaque, avec la précaution que tout le sulfate n'en fût point décomposé. Le sous-sulfate précipité, bien lavé et séché fut chauffé sur la flamme d'une lampe à esprit-de-vin, jusqu'à ce qu'il ne perdit plus rien; il avait alors perdu 14,5 pour cent, qui n'était que de l'eau. Le résidu dissout dans de l'acide nitrique et précipité par du nitrate de baryte, produisit du sulfate de baryte qui, après avoir été poussé au feu, pesait 62 pour 100 équivalens à 21,28 pour 100 d'acide sulfurique. Le sous-sulfate est donc composé de la manière suivante :

Acide sulfurique. 21,28.

Oxide de cuivre. 64,22.

Eau. 14,50.

On trouve dans l'eau 12,87 parties d'oxygène, dans l'oxide de cuivre 12,66, et dans l'acide 12,74. C'est-à-dire qu'ils contiennent tous les trois une quantité égale d'oxygène;

il s'ensuit que dans ce sous-sulfate l'acide sulfurique est combiné avec trois fois autant de base que dans le sulfate neutre.

Sous-sulfate de bismuth. M. Lagerhjelm a trouvé, dans ses expériences sur le bismuth, que l'acide sulfurique, requis pour neutraliser l'oxide de ce métal, contient, tout comme dans les autres sulfates neutres, trois fois autant d'oxigène que l'oxide. Je préparai une portion du sous-sulfate de bismuth en décomposant par de l'eau le sulfate neutre. Le précipité bien lavé et séché sur un bain de sable très-chaud, fut poussé au feu dans un petit creuset de platine, jusqu'à ce qu'étant chauffé de nouveau il ne perdît plus rien. Il avait perdu 14,5 parties d'acide sulfurique dégagé en forme d'acide sulfureux et de gaz oxigène. Ce sel est donc composé de :

Acide sulfurique. 14,5.

Oxide de bismuth. 85,5.

Les 14,5 parties d'acide sulfurique contiennent 8,65 parties d'oxigène, et les 85,5 parties d'oxide en contiennent 8,66 parties. L'acide et la base contiennent donc des quantités égales d'oxigène, et l'acide est combiné avec trois fois autant de base que dans le sel neutre.

Nitrate de plomb. Je mêlai une solution de nitrate de plomb avec une quantité d'ammoniaque insuffisante pour précipiter tout l'oxide de plomb. Le précipité ainsi formé, versé sur un filtre, fut lavé jusqu'à ce que l'eau qui passait ne contint plus de sel ammoniacal. Je le séchai ensuite, et le chauffai au rouge dans une petite cornue de verre. Il s'en dégagaa de l'acide nitreux sans que la moindre goutte d'acide nitrique se condensât. 10 parties du sous-nitrate laissèrent 8,05 d'un oxide jaune - citron très - beau. Cette expérience prouve donc que ce sous - nitrate ne contient point d'eau, et qu'il doit être composé de

Acide nitrique 19,5.

Oxide de plomb. 80,5.

L'oxide de plomb contient 5,72 parties d'oxigène, et l'acide en contient 17,096. Or, $5,72 \times 3 = 17,16$: il s'ensuit que 100 parties d'acide nitrique saturent dans le sous-nitrate le double d'oxide de plomb que dans le nitrate neutre.

Je mêlai une autre partie de nitrate de plomb avec une quantité d'ammoniaque beaucoup au-delà de ce qu'il aurait fallu

pour la décomposition complète du nitrate, et je fis digérer la liqueur et le précipité ensemble. Je lavai ensuite le précipité blanc avec de l'eau bouillante jusqu'à ce que celle-ci passât sans trace d'ammoniaque ou d'autre substance dissoute. Le précipité, séché dans un bain de sable très-chaud, dégaged une petite quantité d'eau, et prit une couleur jaune de paille. 10 grammes du sel jaune, chauffés à rougeur dans une petit cornue, perdirent 0,97 grammes d'acide, dont il n'y eût pas trace de condensation dans le récipient. Le sel était donc composé de la manière suivante :

Acide nitrique. 9,7.

Oxide de plomb. 90,3.

En calculant la composition de ce sel, nous trouvons que l'oxigène de l'acide nitrique (celui - ci considéré comme composé d'ammonium et d'oxigène) n'est ni une division ni une multiplication de celui de l'oxide de plomb, parce que ce dernier contient 6,457 parties d'oxigène, tandis que l'acide en contient 8,43 parties. Si au contraire nous considérons l'acide comme ayant l'azote pour radical, il y a si peu de différence entre la

quantité d'oxygène de l'acide et celle de la base, qu'on peut très-bien l'attribuer à l'inexactitude de l'expérience.

J'avoue que ce résultat me frappa. Je m'étais attendu à un sous-nitrate avec moins d'acide que le précédent, parce que j'avais observé, il y a quelque tems, qu'il y a deux sous-acétates de plomb (1); mais je ne m'étais point attendu que l'acide nitrique dans ce sous-nitrate aurait dû être considéré comme composé d'azote et d'oxygène. Il me parut donc vraisemblable, ou que l'expérience que

(1) L'on sait que l'acétate de plomb, digéré avec de l'oxide de plomb, en dissout une quantité considérable, et donne une solution non cristallisable, connue sous le nom d'extrait de saturne. Cette combinaison a un excès de base, jusqu'à réagir comme un alcali, et elle forme le sous-acétate ordinaire; mais si l'on continue de la digérer avec de l'oxide de plomb, celui-ci se convertit en un sous-acétate avec encore plus grand excès de base; il devient alors blanc, agrandi son volume, et la solution perd la plus grande partie du plomb dissout. Ce sous-acétate, que je veux appeler *sous-acétate au maximum*, est peu soluble dans l'eau froide. Il se dissout dans l'eau bouillante, et se cristallise par la réfrigération en forme d'une aggrégation d'aiguilles extrêmement minces, qui ont un brillant de soie. Il a le goût extrêmement astringent, et n'est point doux.

je viens de communiquer était inexacte, ou qu'il y avait une erreur dans l'analyse du nitrate de plomb, que j'ai déjà publiée, ou bien ce sous-nitrate au *maximum* était-il une combinaison d'hydrate de plomb avec un sous-nitrate, composé d'après la règle? Je me proposai donc d'examiner ces trois alternatives pour découvrir la cause d'une si singulière exception.

Je commençai par l'examen de la dernière opinion. Je fis sécher au bain-marie une quantité de sous-nitrate au *maximum*, et je le chauffai ensuite dans une petite cornue au bain de sable, jusqu'à ce qu'il eût perdu son eau de cristallisation. L'eau condensée dans le récipient était parfaitement pure; elle se montait dans des expériences séparées à 2,30 jusqu'à 2,52 pour 100. Le résidu dans la cornue poussé au feu varia dans des expériences différentes entre 88,09 à 88,1. Le sous-nitrate au *maximum* est donc composé de

Acide nitrique.	9,58.
Oxide de plomb.	88,10.
Eau.	2,52.

L'oxide de plomb contient 6,299 parties d'oxygène, l'acide (considéré comme ayant

l'azote pour radical) en contient 6,66 parties, et l'eau en contient 2,05 parties. Il est évident que si nous considérons l'acide nitrique comme composé d'ammonium et d'oxygène, c'est-à-dire si les 9,58 parties d'acide nitrique contiennent 8,4112 parties d'oxygène, ce résultat ne s'accorde nullement avec les règles pour les compositions salines. Encore il faut observer que ce sous-nitrate ne contient point d'ammoniaque par lequel le résultat aurait pu être altéré. En adoptant l'idée que cette combinaison était composée d'hydrate de plomb avec un sous-nitrate de plomb, nous trouvons que deux tiers de l'oxide doivent être combinés avec l'acide nitrique, qui alors contient deux fois autant d'oxygène que l'oxide de plomb. Le tiers de l'oxide qui reste forme un hydrate avec l'eau, dont l'oxygène est égal en quantité avec celui du tiers de l'oxide de plomb, c'est-à-dire que dans ce sel l'oxygène de l'eau étant la plus petite quantité, il se trouve multiplié dans l'oxide de plomb par 3, et dans l'acide par 4, celui-ci étant considéré comme ayant l'ammonium pour radical. J'avoue que ceci n'est qu'une manière d'expliquer la composition de ce sel, d'après la théorie que je viens de proposer; mais je ne la présente que comme une

probabilité dont il faut laisser la décision à l'avenir.

Il est clair que s'il faut toujours considérer l'acide nitrique comme composé d'azote et d'oxygène, et si, dans le sous-nitrate au *maximum*, l'acide et l'oxide de plomb contiennent tous deux des quantités égales d'oxygène, il faut aussi que la quantité d'oxide de plomb qui produit un sel neutre avec l'acide nitrique, soit une division par un nombre entier de la quantité de l'oxide de plomb qui produit le sous-nitrate au *maximum*; mais cela n'arrive point, si j'ai trouvé le vrai point dans la détermination que j'en ai communiquée il y a déjà quelque tems, et d'après laquelle 100 parties d'acide nitrique neutralisent 205,09 parties d'oxide de plomb. Il me parut donc probable que quelque circonstance inattendue aurait altéré le résultat de mon analyse du nitrate de plomb. Par conséquent je la répétai de la manière suivante : J'employai un nitrate de plomb, dont la solution n'était point troublée par le nitrate d'argent. Je le réduisis en poudre, et je le séchai au soleil. 10 gr. du nitrate sec mis dans une cornue exactement pesée, et exposés au feu jusqu'à ce que le dégagement d'acide nitreux eût cessé, laissèrent 6,729 d'oxide de

plomb, qui, chauffé de nouveau jusqu'à ce qu'il se fonde, ne perdit plus rien de son poids. J'ai adapté à la cornue un récipient tubulé et parfaitement sec, et muni d'un long tuyau. L'acide que la chaleur dégagea du nitrate passa par le tuyau aussi bien que par le récipient sans qu'il se condensât la moindre trace d'acide nitrique; ce qui prouve que le nitrate de plomb ne contient point d'eau de cristallisation. J'ai répété ces expériences avec le même nitrate de plomb dans des cornues ainsi que dans des creusets de platine, j'ai constamment obtenu 67,29, 67,3 jusqu'à 67,31 pour 100 de résidu.

Cela est un peu plus que dans mes premières expériences, où je trouvais 67,222 pour cent de base dans ce nitrate; mais cette différence est cependant trop petite pour être de quelque influence dans la question présente. Je suis persuadé qu'aucun chimiste, qui travaille avec exactitude, n'aura d'autre résultat de cette analyse que celui que je viens de communiquer. On sait que les alcalis caustiques ont la propriété de retenir dans le feu une certaine quantité de gaz nitreux; or, je croyais qu'il en fût de même de l'oxide de plomb. Je le mêlai avec de l'acide nitrique délayé, et j'en remplis une petite cloche de verre, que je

renversai sur une soucoupe remplie du même acide. L'oxide de plomb se dissolvit sans dégager d'autre gas que l'air atmosphérique renfermé dans ses pores. Il est donc impossible que l'acide nitrique, considéré comme composé de 30,5 parties d'azote et de 69,5 parties d'oxigène, puisse contenir l'oxigène dans aucune multiplication de celui de la base dont il est neutralisé. Nous avons donc ici deux combinaisons, dont l'une se conforme avec ladite hypothèse de la composition de l'acide, et l'autre avec celle qui suppose que l'acide nitrique ait l'ammonium pour radical. Il paraît donc qu'il y a des circonstances à la faveur desquelles l'acide nitrique combiné avec la plus grande quantité de base dont il est susceptible, contient une quantité d'oxigène égale à celle de la base dont il est sursaturé; mais qu'alors il faut omettre dans le calcul l'oxigène qui appartient à l'azote, lequel joue le rôle de radical dans cette combinaison. Je ne ferai aucune conjecture sur la cause de cette distribution différente de l'acide dans les trois nitrates à base de plomb, j'ajouterai seulement que son explication jettera probablement beaucoup de jour sur la théorie chimique. Je m'en vais à présent communiquer un nouvel exemple d'un sous-nitrate,

composé à la manière du sous-nitrate de plomb au *maximum*.

Sous-nitrate de cuivre. Je préparai ce sel de trois manières différentes, qui m'ont donné absolument la même préparation ; a) j'ai chauffé une quantité du nitrate neutre jusqu'à ce qu'une grande partie de l'acide se fût volatilisée ; j'ai fait digérer le reste avec de l'eau pour éloigner la partie non décomposée du nitrate neutre ; b) j'ai précipité le nitrate neutre par de l'eau de chaux, et c) par de l'ammoniaque, et j'ai lavé les précipités avec de l'eau bouillante. Je distillai le sous-nitrate séché dans des cornues et dans plusieurs expériences différentes, j'en obtins depuis 65,5 jusqu'à 66 pour cent d'oxide de cuivre. La plus grande partie de l'acide s'était condensée en état d'acide fumant dans le récipient ; le sel contient donc de l'eau. — 66 parties d'oxide de cuivre contiennent 13,2 parties d'oxigène ; ces 13,2 parties d'oxigène auraient produit 18,9 parties d'acide nitrique (en supposant que celui-ci ait l'azote pour radical) ; les 15,1 parties qui restent doivent avoir été de l'eau, qui contient 13,32 parties d'oxigène. Il faut donc même à cette occasion considérer l'acide nitrique comme composé d'azote et d'oxigène ; car, si nous le considérons ici comme ayant l'ammonium

pour radical , 13,2 parties d'oxigène présupposeraient 15,04 parties d'acide nitrique , si celui-ci doit contenir une quantité égale d'oxigène avec la base , et 30,08 s'il en doit contenir le double. Dans le premier cas , la quantité d'eau est trop grande pour s'accorder avec la loi de l'eau de cristallisation que je viens de communiquer , et dans le dernier elle est trop petite ; et si l'on voulait appliquer à la composition de ce sous-nitrate l'hypothèse précitée , d'après laquelle il devait être une combinaison double formée de sous-nitrate et d'hydrate de cuivre , cette explication ne serait point satisfaisante , d'autant moins que nous verrons par la suite un sous-nitrite de plomb au *maximum* où il n'y a point d'eau de cristallisation et où par conséquent cette hypothèse ne peut point être admise.

Sous-carbonate d'oxide de cuivre. Je chauffai 10 grammes de ce sel dans une cornue exactement pesée ; ils laissèrent 7,16 jusqu'à 7,17 grammes d'oxide de cuivre ; dans le récipient il se condensa de l'eau : ce sel doit donc contenir une quantité d'acide carbonique , dont la quantité d'oxigène est égale à celle de l'oxide de cuivre , parce que la totalité de la perte qu'il éprouva dans le feu ne suffirait pas pour une quantité d'acide , dont

l'oxygène serait le double de celui de la base. Il faut donc que les 7,17 grammes d'oxide de cuivre aient été saturés par 19,73 parties d'acide carbonique; il reste 8,67 parties pour l'eau, dont l'oxygène est un petit peu plus fort que la moitié de celui de l'oxide. J'attribue cela à un défaut d'exactitude dans l'expérience; l'eau dans ce sel doit donc contenir $\frac{1}{2}$ autant d'oxygène que la base.

On sait que le carbonate de cuivre précipité à froid, a une forme différente de celle qu'il a lorsqu'il est précipité à chaud. Dans le premier cas, il est très-volumineux, et sa couleur est vert-bleuâtre; dans le dernier, il est une poudre plus lourde, et sa couleur est vert-jaunâtre. Il est connu aussi que le carbonate de chaux est au commencement volumineux, et devient quelque tems après plus lourd, en se réduisant à un volume extrêmement petit. Je croyais d'abord que les deux carbonates de cuivre étaient autant de combinaisons différentes entre l'oxide de cuivre et l'acide carbonique. Je voulus donc analyser aussi le carbonate de cuivre précipité à froid; mais pendant que je cherchai à me le procurer pur, il se convertit peu-à-peu pour la plus grande partie en carbonate lourd sans l'aide de la chaleur. Une solution de

cuivre précipitée à froid avec du sous-carbonate de potasse, et laissé pendant 24 heures dans un vaisseau ouvert, fut par accident transporté sur le bain de sable. Dans la partie inférieure de la solution le carbonate léger se transforma en carbonate lourd, et ce changement se fit en haut à mesure que la liqueur fut chauffée sans qu'il y eût aucun dégagement perceptible d'acide carbonique. Il paraît donc que si dans cette occasion il y a un changement de composition, ce n'est qu'une portion d'eau qui se sépare du précipité, de la même manière que l'hydrate de cuivre se décompose par une chaleur douce dans la liqueur où il s'est formé. En général, les sels avec excès d'oxide de cuivre précipités à froid sont très-légers et très-volumineux; mais ils se resserrent par la chaleur et tombent alors aisément au fond.

Par les analyses déjà publiées l'on sait que dans les sous-muriates de cuivre et de plomb l'acide sature une quantité de base 4 fois plus grande que dans les sels neutres; c'est-à-dire, que dans ces sous-muriates la base contient 2 fois autant d'oxigène que l'acide muriatique avec lequel elles sont combinées.

Les expériences que je viens de communiquer paraissent donc prouver que les sels à excès

de base, se forment d'après les règles suivantes : a) *l'oxigène de l'acide est ou une multiplication, ou une division par un nombre entier, c'est-à-dire, par 1, 2, 3, etc. de celui de la base.* b) *La quantité de base qui se combine à excès avec un acide quelconque, est une multiplication de celle qui produit le sel neutre par un tel nombre, que l'oxigène de l'acide devient en même tems ou une multiplication ou une division par un nombre entier de celui de l'acide.* Par exemple, dans les sous-sulfates l'acide sature 3 ou 6 fois autant de base que dans les sulfates neutres, et non 2 ou 4 fois, parce que dans ce dernier cas, l'oxigène de l'acide serait à celui de la base comme $1\frac{1}{3} : 1$, ou comme $\frac{2}{3} : 1$. Les acides qui dans les sels neutres contiennent l'oxigène à une multiplication par un nombre pair de celui de la base, saturent dans les sels à excès de base 2 ou 4 (mais non 3 ou 5) fois autant de base que dans les sels neutres.

Il nous reste encore à connaître s'il existe un sel à excès de base, où l'acide sature moins que deux fois autant de base que dans le sel neutre, par exemple, s'il existe un sous-sulfate où l'oxigène de l'acide soit à celui de la base comme $2 : 1$.

III. *Expériences sur la composition des sels doubles.*

C'est avec grande raison qu'on a commencé à nommer sels doubles, ceux qu'on appelaient auparavant sels triples. Ces sels sont composés de deux sels, dans lesquels l'acide et la base sont au même point de saturation que dans les sels neutres simples; ce qui est prouvé par la manière de les composer, en mêlant ensemble les solutions des deux sels dont ils sont composés : ceux-ci se combinent et forment le sel double sans que la neutralité en soit altérée.

Les sels doubles sont de deux espèces; savoir : ceux à base double, où l'acide est combiné avec deux bases salines, et ceux où la base est combinée avec deux acides ou au moins avec deux corps électropositifs qui jouent le rôle d'acides. Nous connaissons un très-grand nombre de la première classe, mais nous en connaissons très-peu de la dernière et pas même aucun avec quelque précision.

La composition des sels à base double est en général très-facile à déterminer, et plusieurs d'entre eux ont longtems été employés dans la médecine, par exemple, les tartrates à base

double (de potasse et de fer ou de potasse et de l'antimoine). Lorsque nous savons que le tartrate acidule de potasse contient deux fois autant d'acide qu'il faut pour la neutralisation de la potasse, et que les différentes bases dont un acide est neutralisé, contiennent toutes une égale quantité d'oxygène, il est évident que tous les sels doubles, formés par la saturation du tartrate acidule de potasse, sont composés de manière que les deux bases contiennent une égale quantité d'oxygène.

Je montrerai par un couple d'exemples qu'il en est de même de plusieurs autres sels à base double.

Sulfate double d'ammoniaque et de magnésie. 10 grammes de ce sel poussé au feu, laissèrent précisément $\frac{1}{3}$ ou 3,333 grammes de sulfate de magnésie. La magnésie qui s'y trouve contient 0,443 parties d'oxygène. Je mêlai ces 3,333 grammes de sulfate de magnésie avec une quantité de sulfate d'ammoniaque cristallisé, dont l'ammoniaque contenait ladite quantité d'oxygène (c'est-à-dire, avec 4,181 grammes de sulfate d'ammoniaque). Je fis dissoudre les deux sels dans l'eau, et je les fis évaporer lentement en les séchant enfin au soleil; le mélange pesait 10,006 grammes. Le sulfate de magnésie avait donc retenu dans

le sel double 24,9 parties d'eau, qui contiennent 22 parties d'oxygène, c'est-dire, 5 fois autant qu'en contient la magnésie. Ce sel contient donc une quantité d'eau dont l'oxygène fait 7 fois autant que l'oxygène de chaque base. Il est évident que si l'on ôte une des bases, le sel à excès d'acide qui reste, contient la base réunie avec deux fois autant d'acide que dans le sel neutre.

Sulfate double d'ammoniaque et d'oxide de cuivre. 10 grammes de ce sel traités avec de la chaux pure de la même manière que j'ai déjà indiquée lors de l'analyse du sulfate d'ammoniaque, perdirent 0,827 grammes, je fis dissoudre 10 autres grammes dans de l'eau, je les précipitai moyennant une quantité de sous-carbonate de potasse nécessaire à la saturation de l'acide sulfurique, et je fis évaporer la solution à sec. La masse noire dissoute dans l'eau, laissa de l'oxide de cuivre, qui poussé au feu pesait 2 grammes, ces 2 grammes d'oxide contiennent 0,3932 parties d'oxygène, et les 0,827 parties d'ammoniaque en contiennent 0,3897, c'est-à-dire, que ces deux bases contiennent une quantité égale d'oxygène et saturent en conséquence une égale quantité d'acide. Dans ce sel double les deux sels constituans ont conservé chacun

leur quantité d'eau de cristallisation, qui contient 7 fois autant d'oxygène que chacune des bases.

Sulfate double d'alumine et potasse ; alun.

a) 20 grammes d'alun chauffés dans un creuset de platine sur la flamme d'une lampe à esprit-de-vin, jusqu'à ce qu'il ne diminuât plus, avaient perdu 9 grammes : l'alun contient donc 45 pour 100 d'eau de cristallisation. *b*) Le sel privé d'eau fut lentement, mais parfaitement dissout dans l'eau, et la solution précipitée avec du muriate de baryte, produisit du sulfate de baryte, qui poussé au feu pesait 19,973 grammes, ou presque autant que l'alun cristallisé, lequel contient donc 34,235 d'acide sulfurique. *c*) Je fis dissoudre dans l'eau 50 grammes d'alun cristallisé, et je le précipitai avec de l'ammoniaque caustique en grande surabondance. Je lavai avec soin l'alumine précipitée ; et la petite quantité de la terre dissoute par l'ammoniaque, fut regagnée par l'évaporation de la liqueur dont j'avais séparé le précipité. L'alumine poussée à un feu très-vif pesait 5,43 grammes égaux à 10,86 pour 100. Dans une autre expérience, je n'en obtins que 10,67 pour 100. *d*) Je fis digérer une solution de 10 grammes d'alun dans une fiole avec du carbonate de stron-

tiane que j'y ajoutai en petites portions, jusqu'à ce qu'en y ajoutant une nouvelle portion, elle ne donnâ plus de signe de dégagement d'acide carbonique, et je la fis enfin bouillir une heure avec une quantité de carbonate en surplus, pour décomposer parfaitement le sulfate d'alumine. Cette manière de séparer l'alumine possède ce grand avantage, que l'alumine se combine avec une quantité du carbonate, et forme un précipité très-lourd et très-aisé à laver. (Le carbonate de strontiane a cette propriété de commun avec les carbonates de potasse et de soude qui se précipitent aussi avec l'alumine, mais ceux-ci ne diminuent point sensiblement le volume de la terre). La solution précipitée moyennant le carbonate de strontiane, ne se troubla point par l'addition de l'ammoniaque : je la fis évaporer dans un creuset de platine pesé, et je chauffai à rouge le sulfate de potasse ainsi obtenu. Il pesait 1,83 grammes dissout dans de l'eau, il laissa 0,015 grammes de sulfate de strontiane. La quantité actuelle du sulfate de potasse n'était donc que 1,815 grammes égaux à 0,981 grammes de potasse pure. Comme nous avons vu que l'alumine contient jusqu'à 46,7 pour 100 d'oxygène, il est impossible que dans ce sel les deux bases contiennent

une égale quantité d'oxygène. D'après cette analyse, l'alun est composé de la manière suivante :

Acide sulfurique	34,23.
Alumine.	10,86.
Potasse	9,81.
Eau.	45,00. (1)
Sulfate d'alumine	36,85.
Sulfate de potasse	18,15.
Eau	45,00.

Les 9,81 parties de potasse ont été combinées avec 8,35 parties d'acide sulfurique ; il en reste donc 25,98 pour l'alumine, ce qui est avec très-peu de différence trois fois l'acide saturé par la potasse ; car $8,35 \times 3 = 25,05$ l'oxygène des 9,8 parties de potasse est 1,674, et celui de 10,86 parties d'alumine 5,071 ; or $1,674 \times 3 = 5,022$. Les 45 parties d'eau contiennent 39,71 parties d'oxygène, et les $5,022 \times 8 = 40,17$. Les petites différences qu'on trouve dans ces nombres, sont de très-

(1) Perte 0,1. Selon toute vraisemblance elle appartient au sulfate de potasse, et peut-être aussi à un peu d'eau qui n'a pas pu être parfaitement éloignée de l'alun cristallisé.

peu de conséquence pour qu'elles puissent être autre chose que des inexactitudes dans mes expériences ou dans les données pour le calcul.

L'alun est donc composé de manière que la potasse y contient trois fois autant d'oxygène que l'alumine. On l'a considéré comme un sel à excès d'acide; il ne l'est pas. Ses propriétés acidules proviennent de la trop faible affinité de l'alumine à l'acide sulfurique, et de la grande proportion dans laquelle le sulfate d'alumine est combiné avec le sulfate de potasse. Au reste, l'alun possède la plupart des caractères du sulfate d'alumine neutre.

L'alun, comme tous les sels à base double, offre un exemple intéressant des combinaisons de plusieurs corps oxidés. L'alun, par exemple, est composé de quatre substances oxidées, savoir : l'acide sulfurique, l'alumine, la potasse et l'eau. Nous avons établi l'hypothèse, que dans une telle combinaison l'oxygène de celles des parties constituantes qui en contient la plus petite quantité, est un diviseur commun pour les différentes quantités d'oxygène qui se trouvent dans les autres parties constituantes : or l'oxygène de la potasse étant la plus petite quantité, l'alumine la contient 3 fois, l'acide sulfurique 12 fois et l'eau 24 fois ;

on peut donc exprimer ces différentes quantités d'oxygène par 1, 3, 12 et 24.

Je dois observer que le résultat de mon analyse de l'alun diffère un peu de celui de M. Thenard. D'après ce savant chimiste, l'alun contient 12,5 pour 100 d'alumine, et 16 pour 100 de sulfate de potasse, M. Thenard décomposa 489 grammes d'alun et obtint 61 à 62 grammes d'alumine. Le volume d'eau de cette quantité d'alumine doit avoir été au moins de 10 livres, ce qui suppose un excessivement grand filtre ou plusieurs de moyenne grandeur, dans lesquels l'ablution parfaite dût être presque impossible, et où la difficulté de séparer la terre du papier, rendrait le résultat inexact. La manière enfin de séparer le sulfate de potasse de la liqueur filtrée par de la chaux pure, ne pouvait point être exécutée sans une grande perte. Je conclus donc que la cause de la différence dans les résultats de nos expériences, est due principalement à la diversité de notre méthode analytique, et je crois qu'il est bien difficile d'obtenir un résultat exact au moyen de celle dont s'est servi M. Thenard, outre qu'il est souvent plus difficile d'obtenir un résultat exact d'une analyse faite trop en grand, que

lorsqu'on travaille avec de plus petites quantités.

Sous-sulfate double d'ammoniaque et d'oxide de cuivre (cuprum ammoniacum). Tout comme il y a des sels neutres doubles, il y en a aussi avec excès de bases. Je n'en ai examiné que celui que je viens de nommer ; nous en avons cependant plusieurs , même employés en médecine, par exemple, ceux à bases excédentes d'ammoniaque et d'oxide, ou d'oxidule de mercure.

Je préparai le *cuprum ammoniacum* en mêlant de l'ammoniaque caustique à une solution concentrée de sulfate de cuivre, et en précipitant la liqueur bleue, moyennant de l'alcool. Je lavai le précipité avec de l'alcool, et je le séchai à l'ombre à 20°. Il est très-difficile d'observer avec précision le moment où l'alcool est parfaitement évaporé ; car avant que les dernières portions soient éloignées de l'intérieur du sel, la surface commence à dégager de l'ammoniaque en se colorant d'un bleu plus clair, qui devient peu-à-peu vert aux extrémités. Il est donc impossible de donner une analyse dont le résultat soit parfaitement exact ; mais comme celui-ci ne saurait s'écarter beaucoup de la vérité,

nous verrons qu'il sera aisé de le corriger d'après les lois de composition qui ont résulté des expériences déjà détaillées.

a) 10 grammes de cuprum ammoniacum effleuris à une chaleur douce, avaient perdu 2,033 grammes, et s'étaient convertis en une poudre verte. L'expérience répétée dans une petite cornue, donna aussi bien de l'eau que de l'ammoniaque; la perte du cuprum ammoniacum dans l'air n'est donc pas seulement de l'ammoniaque. La poudre verte détrempee avec de l'eau prit une couleur bleue-claire: l'eau en dissolvait 4 grammes de sulfate d'ammoniaque, mêlé avec une petite quantité de sulfate de cuivre; il resta de l'oxide de cuivre, qui déjà, durant la digestion avec l'eau, avait changé sa couleur bleue en noir mêlé de vert, et qui poussé au feu, pesait 4,87 grammes; dissout dans de l'acide muriatique, il donna un précipité considérable avec du muriate de baryte. Une grande partie de cet oxide était donc encore en état de sous-sulfate. Si nous ajoutons les produits obtenus, nous avons un gain de 0,9 gr., cela prouve que la poudre verte, formant le résidu du cuprum ammoniacum effleuris, fut décomposée par l'intervention de l'eau et par la digestion en formant du sulfate d'ammo-

niaque neutre et du sulfate double, lesquels se sont combinés avec la quantité d'eau de cristallisation qui leur manquait dans la poudre verte.

b) Je fis dissoudre dans de l'eau 5 grammes de *cuprum ammoniacum* et je précipitai la solution avec du muriate de baryte, qui produisit dans une expérience 4,685, et dans une autre 4,7 grammes de sulfate de baryte, séché au feu. Ce sel contient donc $32 \frac{1}{4}$ pour 100 d'acide sulfurique.

c) La liqueur étant précipitée au moyen du muriate de baryte, je la privai de la baryte surabondante par du sulfate de soude, je la précipitai ensuite avec du carbonate de potasse et je la fis évaporer à sec. Le résidu dissout de nouveau dans de l'eau laissa de l'oxide de cuivre, et la solution qui contenait un surplus de carbonate de potasse en avait dissout une petite quantité que je précipitai avec un peu d'acide nitrique, dont la liqueur fut neutralisée. Je lavai bien l'oxide de cuivre obtenu, et je précipitai de la liqueur filtrée la partie qui pouvait encore rester en solution, en y introduisant du gaz hydrogène sulfuré, ce qui n'y produisit qu'une légère couleur brune. L'oxide de cuivre poussé au feu pesait 1,7 grammes, ce qui

fait 34 pour 100. Nous voyons donc que dans ce sel l'acide sulfurique est à l'oxide de cuivre dans le même rapport que dans le sulfate neutre, et que l'excès de base provient seulement de l'addition de l'ammoniaque. Je croyais d'abord que ce sel aurait dû contenir la quantité d'ammoniaque nécessaire pour former un sel neutre avec l'acide sulfurique, mais nous verrons qu'il en contient deux fois autant.

d) Je traitai 5 autres grammes de cuprum ammoniacum avec de la chaux pure, de la même manière dont j'ai déjà rendu compte à l'occasion du sulfate d'ammoniaque. L'appareil perdit 1,32 grammes par l'expulsion du gaz ammoniac, ce qui fait 26,4 pour 100 d'ammoniaque : les 7,35 pour 100 qui manquent, doivent avoir été de l'eau. D'après le résultat de cette expérience, le cuprum ammoniacum est composé de la manière suivante :

Acide sulfurique.	32,25
Oxide de cuivre.	34,00
Ammoniaque.	26,40
Eau	7,35

L'oxide de cuivre contient 6,68 et l'eau 6,5

parties d'oxygène, il paraît donc que ces deux substances en contiennent réellement des quantités égales. L'ammoniaque contient 12,424 parties d'oxygène, ce qui est de très-près le double de celui de l'oxide de cuivre. Nous avons vu qu'on ne peut presque pas sécher le *cuprum ammoniacum* sans qu'il perde une petite quantité d'ammoniaque et d'eau, et que l'analyse ne peut donc donner toute la quantité de ces deux substances que le *cuprum ammoniacum* contient dans son état d'intégrité: il est évident que dans ce sel l'acide sulfurique est combiné avec une quantité de base dont l'oxygène est égal en quantité à celui de l'acide, précisément comme nous l'avons trouvé dans les sulfates simples, parce que l'oxide de cuivre contient $\frac{2}{3}$ autant d'oxygène que l'acide, et l'ammoniaque contient les autres $\frac{2}{3}$. Nous pouvons donc exprimer les quantités d'oxygène des constituans de ce sel de la manière suivante: celui de l'oxide de cuivre = 1, celui de l'eau également = 1, celui de l'ammoniaque = 2 et celui de l'acide = 5.

Dès que la composition du *cuprum ammoniacum* nous est connue, nous sommes aussi en état de juger les changemens que la chaleur modique produit dans ce sel: il perd toute

son eau et la moitié de son ammoniaque; la poudre verte qui reste est une combinaison d'acide sulfurique avec les deux bases, chacune dans la proportion qui produirait un sel neutre. Je chauffai la poudre verte dans une petite cornue; j'en obtins de l'eau, mais cette eau était accompagnée de beaucoup d'acide sulfureux et de gaz azote, il se sublima un sulfite d'ammoniaque et un mélange de sulfate d'oxide de cuivre neutre, et l'oxidule de cuivre resta dans la cornue: l'ammoniaque en se décomposant donna donc naissance à cette eau. Le *cuprum ammoniacum* paraît pouvoir exister en trois états différens.

Dans des vaisseaux mal fermés, il prend une couleur bleu de ciel; il paraît qu'il a perdu alors la moitié de son ammoniaque, mais qu'il retient encore l'eau; il devient vert lorsqu'il a aussi perdu celle-ci: enfin cette poudre se décompose en attirant l'humidité de l'air, et il en résulte du sulfate d'ammoniaque et du sous-sulfate de cuivre. C'est encore cette décomposition que subit le *cuprum ammoniacum* lorsqu'on le délaye moyennant une grande quantité d'eau.

Je ne doute point que les autres acides ne produisent avec ces deux bases des sels

doubles à excès de base, mais ils sont plus difficiles à produire en état de pureté.

Il paraît que la combinaison d'acide oximuriatique, de phosphore et d'ammoniaque, celle d'acide muriatique, d'oxidule d'étain, et d'ammoniaque, etc., que M. Davy vient de découvrir, ainsi que la combinaison du muriate de chaux avec de l'ammoniaque, sont toutes des sels à excès de deux bases. Il paraît aussi que les propriétés paradoxales de la combinaison de l'acide muriatique avec l'oxide de phosphore et l'ammoniaque, se laissent pour ainsi dire deviner par la grande affinité du phosphore à l'oxigène, par la non existence de l'acide muriatique par lui-même, et par la circonstance que la potasse n'entre point en combinaison triple avec le muriate de phosphore, ni avec la plupart d'autre muriates.

Si un seul exemple suffisait pour en tirer une conclusion générale, on pourrait juger que quand un acide se combine avec deux bases à excès, l'oxigène des deux bases ajouté ensemble doit être à l'oxigène de l'acide dans le même rapport que l'oxigène d'une seule base excédante, est à celui du même acide : encore il faut que l'oxigène de l'une de ces bases soit une multiplication ou

une division par un nombre entier de celui de l'autre base aussi bien que de celui de l'acide.

Avant que de quitter ce sujet, je dirai quelques mots de l'autre classe des sels doubles qui contiennent une seule base ou corps électro-négatif, combinée avec deux acides ou corps électro-positifs. Les seuls que nous en connaissons, sont la combinaison de l'acide sulfureux et du soufre, et celle de l'acide hydrothygonique et du soufre avec quelques bases salines. Je n'ai analysé aucune de ces combinaisons, mais il est à présumer que les corps électro-positifs partagent entre eux le corps électro-négatif, soit en parties égales, soit de manière que l'un en sature 2, 3, 4, fois autant que l'autre.

Dans la première continuation de mes expériences sur les proportions déterminées, j'ai parlé d'un sel à base de plomb qui contient à-la-fois de l'acide nitrique et de l'acide arsenique. En essayant d'analyser ce sel, je le trouvai composé d'une manière variable et possédant plus ou moins d'arseniate, à mesure que la solution d'où il s'était cristallisé contenait une plus ou moins grande quantité d'acide arsenique. Cette circonstance jointe à celle que ce sel se décompose par l'action de

L'eau, qui l'aïsse l'arséniate non dissout, me fit entrevoir que ce sel double n'est en effet qu'un entrelacement des molécules cristallines des deux sels, qui se déposent ensemble et qui ne se repoussent point, comme il arrive avec une quantité d'autres sels. En faisant attention à cette circonstance, j'ai observé plusieurs combinaisons pareilles, dont les cristaux ne sont qu'un mélange mécanique des composans, précisément comme la minéralogie nous a fait connaître des minéraux régulièrement cristallisés par la tendance d'un seul des composans, lequel n'a cependant été que mécaniquement mêlé avec la masse cristallisée : il faut bien se garder de prendre un tel mélange cristallisé pour une combinaison chimique. On peut se convaincre combien l'extérieur de tels mélanges peut souvent être trompeur, en examinant ce qu'on appelle *flores salis amoniaci martiales*. Si l'on dissout ensemble 2 parties de muriate d'oxide de fer et 1 partie de muriate d'ammoniaque, et si l'on fait cristalliser le mélange, il se forme des cristaux cubiques de la plus belle couleur de rubis. Si l'on fait dissoudre ces cristaux dans l'eau et cristalliser le sel de nouveau, il se forme premièrement du muriate d'ammoniaque très-pur, et ce qui se

crystallise après devient plus coloré à mesure que l'eau-mère contient une plus grande quantité de muriate d'oxide de fer par rapport à celui d'ammoniaque ; toute la masse étant séchée , elle n'est plus rouge , mais tout au plus jaune tirant au rouge. Un tel muriate couleur de rubis très-foncé ne m'a donné que 1,7 pour 100 d'oxide de fer.

La suite au numéro prochain.

R E C H E R C H E S

*Sur la décomposition mutuelle des sels
insolubles et des sels solubles ;*

Présentées à l'Institut, le 29 juillet 1811 ,

PAR M. DULONG.

Les phénomènes de la décomposition réciproque des sels neutres , si importans par leur application à l'analyse et par leur liaison avec la théorie générale des affinités chimiques, ont fait l'objet des travaux d'un grand nombre de chimistes distingués , depuis l'époque remarquable où Bergmann fit dépendre du même principe les doubles décompositions qui avaient été observées avant lui , et celles qui ont lieu par une base ou un acide isolés , déjà connues depuis longtems. La théorie qu'il présenta , dans sa dissertation sur les affinités , parut si naturelle , que l'on n'éleva pas le moindre doute sur son exactitude. Aussi tous les travaux qui ont paru sur cette matière pendant les vingt années suivantes ,

Tome LXXXII.

18

semblent-ils avoir été entrepris plutôt pour donner une nouvelle extension à cette théorie que pour la vérifier par de nouvelles expériences. Un grand nombre d'anomalies observées par différens chimistes , reçurent des explications plus ou moins compliquées , souvent très-ingénieuses , mais ne suffirent pas pour faire soupçonner la vérité d'un principe que l'on regardait comme irrévocablement établi. M. Berthollet en soumettant à de nouvelles épreuves les faits sur lesquels le célèbre chimiste d'Upsal avait fondé sa doctrine, s'aperçut bientôt qu'ils devaient recevoir une autre interprétation ; et ses savantes recherches l'ont conduit à une explication du phénomène de la décomposition réciproque des sels neutres , aussi simple que la première , mais qui a sur celle-ci l'immense avantage de mettre dans le cas de prédire tous les phénomènes , sans aucune exception , par la seule connaissance d'une des propriétés les plus intéressantes de ces corps.

La science ne laisse donc rien à désirer relativement à la décomposition des sels auxquels le principe de M. Berthollet peut être applicable ; c'est-à-dire , relativement aux sels solubles. Mais les sels insolubles sont aussi susceptibles d'échanger leurs prin-

cipes avec un grand nombre de sels solubles. Cette classe de phénomènes, presque aussi nombreuse que celle qui embrasse exclusivement les sels solubles, et qui pourrait offrir à l'analyse de nouvelles ressources, n'a cependant point encore été envisagée d'une manière générale.

On trouve, à la vérité, dans le *Système des connaissances chimiques* de M. Fourcroy, une table fort étendue des décompositions réciproques des sels, qui comprend un assez grand nombre de cas du genre de ceux dont il s'agit : mais je suis porté à croire que celles de ces décompositions qui ne concernent pas les sels solubles, n'ont point été constatées par l'observation, mais seulement prévues d'après la théorie adoptée par cet illustre chimiste. On peut dire à l'appui de cette assertion, qu'il n'a paru aucun mémoire sur ce sujet; et que l'on rencontre dans ces tables un grand nombre de faits que l'observation ne confirme pas, et d'autres qui sont évidemment impossibles. On y voit, par exemple (1), que le fluaté de baryte est décomposé par le muriate de soude ou de potasse, et qu'il en résulte du muriate de baryte et du fluaté de

(1) Tom. IV, pag. 217.

soude ou de potasse. L'auteur n'indique pas dans quelles circonstances cette décomposition peut avoir lieu ; mais comme , pour la constater , il faudrait nécessairement employer l'eau , le fluaté de soude et le muriate de baryte étant à-peu-près aussi solubles l'un que l'autre , reproduiraient aussitôt les deux sels primitifs, sans laisser aucun indice de décomposition. Dans un autre endroit (2), l'auteur conclut de ce que l'acide phosphorique décompose tous les sulfites , qu'à plus forte raison tous les phosphates peuvent les décomposer.

Je me bornerai à citer ces deux passages , parce qu'il suffit de parcourir ces tables pour être bientôt convaincu qu'une grande partie des faits qu'elles renferment n'ont point été trouvés par des observations directes ; et d'ailleurs la théorie qui a servi à les prédire , peut induire en erreur, dans cette circonstance , plus facilement encore que dans toute autre.

L'action des carbonates solubles sur les sels insolubles , qui paraît d'abord appartenir à cette classe de phénomènes , est la seule qui ait fixé l'attention des chimistes. On sait en effet depuis longtems que les carbonates de

(1) Tom. IV , pag. 184.

potasse et de soude peuvent décomposer un grand nombre de sels insolubles ; et cette propriété a été fréquemment mise à profit dans les analyses. Mais la théorie de ces décompositions qui , dans l'opinion de Bergmann paraissait si satisfaisante , ne peut plus se soutenir depuis que les principes fondamentaux de sa doctrine ont été reconnus inexacts , et que la décomposition réciproque des sels , en particulier , a été ramenée à une loi indépendante des différens degrés d'affinité de leurs principes constituans.

Ayant eu occasion , dans des recherches particulières , d'observer un assez grand nombre de cas de la décomposition réciproque des sels solubles et insolubles , j'ai essayé de déterminer la cause générale de ces phénomènes et les moyens d'en prévoir les résultats sans être obligé de retenir , par un effort de mémoire dont peu de personnes seraient capables , toutes les observations directes qui auraient servi à les constater. Les considérations qui m'ont conduit à la solution de ce problème , étant une suite de la théorie des décompositions des sels insolubles par les carbonates solubles , je commencerai par soumettre au jugement de la classe les résultats de mes recherches sur ce sujet.

De l'action des carbonates solubles sur les sels insolubles.

Si l'on parcourt toutes les analyses qui ont été faites depuis une vingtaine d'années, on voit qu'un grand nombre de sels insolubles ont été décomposés, soit par le carbonate de potasse, soit par le carbonate de soude. J'ai moi-même constaté par des expériences directes, la décomposition d'un grand nombre de ceux qui n'avaient point été examinés sous ce rapport; en sorte qu'on peut conclure par une analogie bien fondée, que tous les sels insolubles peuvent être décomposés par les deux carbonates que je viens de nommer. Quelques chimistes ont cependant cité, comme devant faire exception à cette règle, le phosphate de chaux et le fluaté de la même base; mais je me suis assuré que ce dernier, lorsqu'il est exempt de silice, est décomposé comme tous les autres. Le phosphate de chaux l'est aussi: il présente seulement une particularité sur laquelle je reviendrai, qui a pu en imposer à ceux qui ont nié la possibilité de sa décomposition. Mais les carbonates solubles présentent, dans leur réaction sur les sels insolubles, des phénomènes qui n'appartiennent

à aucun autre genre de sels , et qui n'ont point encore été observés : ce sont ces phénomènes que je vais d'abord exposer.

Expérience A. On a tenu en ébullition pendant plusieurs heures une dissolution de 15 grammes de carbonate de potasse dans 500 grammes d'eau , avec 15 grammes de sulfate de baryte réduit en poudre impalpable. Il s'est formé une certaine quantité de carbonate de baryte ; comme la liqueur filtrée faisait encore une vive effervescence avec les acides , on la fit bouillir une seconde fois avec une nouvelle quantité de sulfate de baryte ; mais quoique l'ébullition ait été soutenue pendant longtems , il ne s'est plus formé de carbonate de baryte.

Le carbonate de soude s'est comporté absolument de la même manière.

On a fait des expériences analogues avec les phosphates de baryte , de strontiane , l'oxalate de chaux , etc. ; une partie plus ou moins considérable du sel insoluble a constamment été transformée en carbonate de la même base ; mais , arrivée à une certaine limite , la décomposition s'est arrêtée , quoiqu'il restât une quantité quelquefois très-considérable de carbonate soluble indécomposée.

Comme les carbonates neutres soumis à la température de l'ébullition , retiennent une quantité d'acide carbonique plus grande que celle qui convient à l'échange réciproque de leurs principes avec les sels insolubles (1), on pouvait croire que , dans les expériences précédentes , l'action des carbonates était limitée par cette cause : pour déterminer son influence , on a répété les mêmes expériences en subsituant aux carbonates saturés les sous-carbonates fondus.

Les mêmes phénomènes se sont présentés , c'est-à-dire , qu'il y a toujours eu une portion du sel insoluble décomposée , mais que la décomposition s'est arrêtée à une certaine époque, quoiqu'il y eût encore dans le liquide du sous-carbonate de potasse ou de soude.

Je me suis assuré par des expériences comparatives qu'il est inutile de rapporter , que les différens degrés de concentration de la dissolution n'apportent que de très-légères variations dans les résultats de cette décomposition.

Expérience B. Après avoir tenu pendant longtems en ébullition , avec un grand excès

(1) Mém. d'Arcueil , tom. II , pag. 474.

de sulfate de baryte, une dissolution de sous-carbonate de potasse, qui par conséquent ne pouvait plus avoir d'action sur ce sel, on a ajouté à la liqueur filtrée une petite quantité de potasse caustique, contenant seulement des traces d'acide carbonique, et on l'a fait bouillir avec une nouvelle portion de sulfate de baryte. Après une heure d'ébullition, le résidu contenait une quantité considérable de carbonate de baryte : comme on avait eu soin de mettre un grand excès de sulfate de baryte, il est évident que la dissolution ne pouvait plus agir sur ce sel; néanmoins elle contenait encore beaucoup de carbonate de potasse indécomposé. L'on a ajouté successivement de nouvelles quantités d'alcali, en répétant à chaque addition la même opération que ci-dessus, et il s'est produit à chaque fois du carbonate de baryte dont la quantité allait toujours en diminuant. Après quatre opérations semblables, il restait encore un peu d'acide carbonique dans le liquide.

Le sous carbonate de soude et la soude pure ont présenté les mêmes phénomènes.

Comme les sous-carbonates de potasse et de soude se comportent de la même manière avec tous les sels insolubles, on a pensé qu'il

était inutile d'en soumettre d'autres à cette dernière épreuve.

Il résulte des faits précédens, que les sous-carbonates de potasse et de soude ne peuvent jamais être complètement décomposés par aucun sel insoluble. Des expériences comparatives faites avec plusieurs de ces sels et le sous-carbonate de potasse, m'ont fait voir que le rapport de la quantité d'acide carbonique précipité à celle du même acide qui reste dans la liqueur lorsque l'équilibre s'est établi, n'est pas le même pour des sels formés du même acide et de bases différentes, ou de la même base et d'acides différens, mais qu'il varie pour chaque espèce de sel insoluble. Il restait à déterminer si, pour le même sel insoluble, ce rapport serait le même avec le sous-carbonate de potasse qu'avec le sous-carbonate de soude : c'est dans ce but qu'on a fait l'expérience suivante :

Expérience C. On a pris 10 grammes de sous-carbonate de potasse sec et 7,660 gram, de sous-carbonate de soude également sec, quantités qui doivent contenir chacune 3,07 grammes d'acide carbonique (1) : on les a

(1) La proportion d'acide carbonique admise par M. Bérard dans les sous-carbonates de potasse et de

fait dissoudre séparément dans 250 grammes d'eau, et l'on a tenu en ébullition pendant deux heures chaque dissolution, sur huit grammes de sulfate de baryte. L'analyse des deux résidus a fait voir que le sous-carbonate de potasse avait produit 2,185 gram. de carbonate de baryte, tandis que le sous-carbonate de soude n'en a donné que 1,833. gram. Cette expérience a été répétée deux fois, et les résultats n'ont pas sensiblement différé. Ainsi deux quantités de sous-carbonate de potasse et de sous-carbonate de soude qui contiennent la même masse chimique de base, décomposent des quantités de sulfate de baryte qui sont entre elles, à-peu-près dans le rapport de 6 à 5. Je reviendrai bientôt sur les conséquences que l'on peut déduire de ce résultat.

soude paraît être un peu trop faible, sur-tout dans le dernier. 4 grammes de sous-carbonate de soude sec, précipités par le nitrate de baryte, m'ont donné 7,425 grammes de carbonate de baryte. Or, en admettant avec M. Berzelius que 100 parties de ce dernier sel contiennent 21,6 d'acide, et cette proportion ne peut être que trop faible, on trouve que sur 100 parties de sous-carbonate de soude, il y a 40,09 d'acide carbonique et 59,91 de base. J'ai trouvé par le même moyen que 100 parties de sous-carbonate de potasse sec contiennent : acide 30,70 ; potasse 69,30.

Puisque les sous-carbonates solubles ne peuvent plus opérer la décomposition d'un sel insoluble, lorsque par l'effet de cette décomposition, l'acide de ce sel se trouve dans un certain rapport avec l'acide ou la base du sous-carbonate non-décomposé, il était probable qu'en dépassant artificiellement cette limite, il se produirait des phénomènes inverses; c'est en effet ce que l'expérience suivante a pleinement confirmé.

Expérience D. On a fait dissoudre dans 250 grammes d'eau 7 grammes de sulfate de potasse neutre cristallisé et 6 gram. de sous-carbonate de potasse sec. On a fait bouillir cette dissolution mixte sur du sulfate de baryte, et après plusieurs heures d'ébullition, ce dernier sel n'a pas donné le plus léger indice de décomposition. La liqueur filtrée mise dans les mêmes circonstances avec le carbonate de baryte, a produit une quantité considérable de sulfate de baryte; traitée de nouveau par le carbonate de baryte, il n'y a plus eu de décomposition quoiqu'elle contint encore de l'acide sulfurique.

Dans une expérience analogue faite avec 15 grammes de sulfate de soude cristallisé et 6 gram. de sous-carbonate de soude, le sulfate de baryte n'a point été attaqué, tandis que le

carbonate de baryte a été transformé en sulfate, jusqu'à une certaine limite au-delà de laquelle il n'y a plus eu d'action.

Enfin le sulfate de potasse et le sulfate de soude seuls et parfaitement neutres, réagissent aussi sur le carbonate de baryte et produisent d'une part du sulfate de baryte, et de l'autre du sous-carbonate de potasse ou de soude qui restent en dissolution avec la portion de sulfate qui résiste à la décomposition.

On a fait sur ces deux sels une expérience comparative analogue à l'expérience C.

Expérience E. 20 grammes de sulfate de soude cristallisé et 10,367 grammes de sulfate de potasse également cristallisé ont été dissous séparément dans 260 grammes d'eau : chaque dissolution a été tenue en ébullition pendant deux heures avec 20 grammes de carbonate de baryte. Le sulfate de soude a produit 10,170 gram. de sulfate de baryte, et le sulfate de potasse 9,870. Les quantités de sulfate de soude et de sulfate de potasse employées dans cette expérience, ont été calculées d'après les analyses de M. Bérard (1), et doivent con-

(1) *Annales de chimie*, tom. LXXI, pag. 69.

tenir chacune 4,433 gram. d'acide sulfurique réel ; or le sulfate de soude en a perdu 3,484 gram. qui sont entrés en combinaison avec la baryte ; il n'en restait donc plus que 10,949 grammes dans le liquide. Le sulfate de potasse n'en a laissé précipiter que 3,188 grammes, et devait par conséquent en retenir encore 1,245, d'où il suit que le rapport des quantités d'acide sulfurique retenues par la potasse et la soude, dans cette circonstance, ne diffère que très-peu de celui des quantités de sulfate de baryte décomposées par les sous-carbonates des mêmes bases. (*Expérience C*).

La réaction des carbonates insolubles et des sels solubles dont les acides peuvent former avec les bases de ces carbonates des sels insolubles, est tout aussi générale que celle des carbonates solubles sur les sels insolubles. J'ai constaté ce fait par des expériences directes, sur une grande partie des sels connus qui réunissent ces conditions : la table suivante en renferme les résultats.

Carbonate de baryte.	Carbonate de strontiane.	Carbonate de chaux.	Carbonate de plomb.
Sulfate de potasse.....	<i>Id.</i>	o.	<i>Id.</i>
Sulfate de soude.....	<i>Id.</i>	o.	<i>Id.</i>
Sulfate de chaux.....	<i>Id.</i>	o.	<i>Id.</i>
Sulfate d'ammoniaque..	<i>Id.</i>	<i>Id.</i>	<i>Id.</i>
Sulfate de magnésie.....	<i>Id.</i>		<i>Id.</i>
Phosphate de soude.....	<i>Id.</i>	<i>Id.</i>	<i>Id.</i>
Phosphate d'ammoniaque.	<i>Id.</i>	<i>Id.</i>	<i>Id.</i>
Sulfite de potasse.....	<i>Id.</i>	<i>Id.</i>	<i>Id.</i>
Sulfite de soude.....	<i>Id.</i>	<i>Id.</i>	<i>Id.</i>
Sulfite d'ammoniaque..	<i>Id.</i>	<i>Id.</i>	<i>Id.</i>
Phosphite de potasse....	<i>Id.</i>	<i>Id.</i>	<i>Id.</i>
Phosphite de soude.....	<i>Id.</i>	<i>Id.</i>	<i>Id.</i>
Phosphite d'ammoniaque.	<i>Id.</i>	<i>Id.</i>	<i>Id.</i>
Borate de soude.....	<i>Id.</i>		<i>Id.</i>
Arséniate de potasse....	<i>Id.</i>	<i>Id.</i>	<i>Id.</i>
Arséniate de soude.....	<i>Id.</i>	<i>Id.</i>	<i>Id.</i>
Oxalate de potasse.....	<i>Id.</i>	<i>Id.</i>	<i>Id.</i>
Oxalate d'ammoniaque..	<i>Id.</i>	<i>Id.</i>	<i>Id.</i>
Fluate de soude.....	<i>Id.</i>	<i>Id.</i>	<i>Id.</i>
Chrômate de potasse....	<i>Id.</i>	<i>Id.</i>	<i>Id.</i>

Nota. Je n'ai point compris dans cette Table les sels terreux ou métalliques qui sont constamment avec excès d'acide, parce que leur décomposition peut être facilement prévue. MM. Thénard et Roard en eu occasion de l'observer en particulier pour l'un, dans leur beau travail sur les mordans. (*Annales de chimie*, tom. LXXIV, pag. 279.

Avant de passer aux conséquences que l'on peut déduire des observations consignées dans cette table, je ferai quelques remarques sur plusieurs d'entre elles.

Tous les sels à base d'ammoniaque qui y sont renfermés sont complètement décomposés par les carbonates insolubles qui se trouvent dans la même colonne : le nouveau sel insoluble remplace le carbonate décomposé, et le carbonate d'ammoniaque se dégage à mesure qu'il se forme ; en sorte que si l'on met une suffisante quantité de carbonate insoluble, il ne reste rien en dissolution.

Lorsque le sel soluble est à base insoluble, la décomposition n'éprouve pas plus d'obstacles et continue jusqu'à ce que le liquide ne tienne plus rien en dissolution. Les résultats de l'expérience varient un peu selon la nature de la base du sel employé. Si c'est un sel à base de chaux ou de magnésie, à mesure que l'acide forme avec la base du carbonate insoluble un sel qui se précipite, la chaux se précipite aussi à l'état de carbonate (1).

(1) Lorsqu'on décompose le sulfate de magnésie par un carbonate insoluble, si l'on n'a pas employé une quantité suffisante du dernier, la liqueur après l'opération donne des signes d'alcalinité, et l'on pourrait croire qu'en enlevant ainsi une portion d'acide sul-

S'il est à base métallique, il se forme presque toujours un sel avec excès d'oxide qui étant insoluble se précipite.

Toutes ces décompositions rentrent , pour la théorie , dans quelques-unes de celles qui sont déjà connues ; et je ne les ai rapportées que pour mieux faire ressortir les caractères particuliers qu'offrent celles qui sont opérées par les sels à base de potasse ou de soude.

La réaction de ces derniers sur les carbonates insolubles diffère essentiellement de celle des précédens. Il se dégage toujours une petite quantité d'acide carbonique au commencement de l'opération ; mais ce dégagement cesse bientôt, quoique la décomposition fasse de nouveaux progrès. Aucun sel de cette classe n'est décomposé complètement par aucun carbonate. La quantité du sel insoluble qui se forme est plus ou moins considérable selon la nature du sel soluble et du carbonate insoluble employés ; mais lorsque la réaction

furique à la magnésie , il en résulterait un sel avec excès de base. Mais ce phénomène tient à ce que le sous-carbonate de magnésie est soluble dans une dissolution de sulfate de la même base. Cette propriété fournit un moyen très-commode, pour débarrasser le sulfate de magnésie du commerce du fer et du manganèse qu'il contient.

n'est plus possible, il reste toujours une portion de l'acide du sel soluble dans la liqueur avec la majeure partie de l'acide carbonique provenant du carbonate décomposé.

Les carbonates de strontiane et de plomb présentent avec les sulfates de potasse et de soude une anomalie apparente. Quoique l'on mette un grand excès de l'un ou de l'autre de ces sels solubles, il ne se forme qu'une petite quantité de sulfate insoluble. La liqueur, filtrée après l'opération, n'est que très-légèrement alcaline, et ne contient point d'acide carbonique. Cela tient pour la strontiane à ce que le sulfate de cette base est sensiblement plus soluble que le carbonate; de sorte que quand l'acide carbonique ne peut plus traverser le liquide sans être absorbé, toute décomposition ultérieure devient impossible; car le sulfate de strontiane qui se formerait serait immédiatement décomposé par le carbonate de potasse contenu dans le liquide.

Le carbonate de plomb se comporte de la même manière que le précédent, quoique l'insolubilité du sulfate et du carbonate de plomb, considérée relativement à l'eau, soit sensiblement la même. M. Berthollet a déjà remarqué que le sulfate de plomb est plus soluble que le muriate du même métal dans

une dissolution alcaline (1), et j'ai reconnu qu'il existait une différence encore plus considérable entre la solubilité du sulfate et du carbonate dans la même circonstance. Lors donc que les premières portions d'acide sulfurique ont été précipitées du sulfate de soude ou de potasse, la liqueur devenant par cela même avec excès d'alcali, dissout un partie du sulfate de plomb, et si elle contenait de l'acide carbonique, ce sulfate serait aussitôt transformé en carbonate qui se précipiterait. Ainsi à cette époque la décomposition ne peut plus faire de progrès.

Par la même raison les résultats de l'expérience inverse différent de ceux que présentent tous les autres sels. Il ne s'établit point de limite dans l'action du sous-carbonate de potasse ou de soude sur le sulfate de plomb; mais la décomposition continue jusqu'à ce qu'il n'y ait plus sensiblement d'acide carbonique dans le liquide.

L'explication des deux anomalies précédentes est encore confirmée par la décomposition de ces deux carbonates par les sulfates de magnésie et d'ammoniaque, dont les bases forment avec l'acide carbonique un sel inso-

(1) Mém. de l'Institut, tom. III, pag. 224.

luble ou volatil qui, en se séparant de la liqueur à mesure qu'ils se forment, rétablissent continuellement les circonstances primitives.

J'ai fait l'analyse de plusieurs sels ainsi régénérés, à base de baryte, de strontiane et de chaux, et leurs proportions ne m'ont pas paru différer de celles qu'ils ont lorsqu'on les obtient par une précipitation directe; mais il n'en est pas de même de quelques sels métalliques.

Si l'on verse une dissolution de chromate de potasse parfaitement neutre sur un excès de carbonate de plomb bien pulvérisé, ces deux sels se décomposent mutuellement même à la température ordinaire de 10 à 15°. Dans ce cas il ne se dégage point d'acide carbonique; la liqueur passe au jaune pâle, devient fortement alcaline; le précipité prend en même tems une couleur jaune et contient du chromate de plomb. L'équilibre ne tarde point à s'établir et le carbonate de plomb n'éprouve plus d'altération quoiqu'il y ait encore du chromate de potasse en dissolution.

Mais si l'on opère à la température de l'ébullition et si l'on emploie au contraire un excès de chromate de potasse, le chromate de plomb qui se forme presque instantanément est bientôt transformé en une poudre d'un

rouge cramoisi, composée de cristaux trop petits pour qu'on puisse en distinguer la forme, même à la loupe. La liqueur devient alcaline comme dans l'expérience précédente et contient aussi du sous-carbonate de potasse ; ce précipité rouge, d'une pesanteur spécifique plus grande que le chromate de plomb, est complètement insoluble, ne fait point effervescence avec l'acide nitrique ; mais il passe sur-le-champ à la couleur jaune en cédant de l'oxide de plomb à cet acide. Je me bornerai pour l'instant à dire que c'est un sous-chromate analogue par ses proportions aux sous-carbonates, c'est-à-dire, dans lequel l'acide chromique est combiné à une quantité d'oxide de plomb très-exactement double de celle qui se trouve dans le chromate neutre.

Je reviendrai dans un mémoire particulier sur ce sel et sur plusieurs autres dont j'ai eu occasion de constater l'existence : ces détails, placés ici, m'écarteraient trop de mon sujet.

Il résulte de tous les faits précédemment exposés, 1^o. que tous les sels insolubles sont décomposés par les sous-carbonates de potasse et de soude, mais que l'échange mutuel des principes de ces sels ne peut, dans aucun cas, se faire complètement ; ou en d'autres

termes que la décomposition des sous-carbonates n'est que partielle ; 2^o. que tous les sels solubles dont l'acide peut former un sel insoluble avec la base des carbonates insolubles , sont décomposés par ces carbonates , jusqu'à ce que la décomposition ait atteint une certaine limite qui ne peut plus être dépassée.

Essayons maintenant de remonter à l'explication de ces phénomènes en apparence contradictoires.

Au premier examen , on voit que ces décompositions diffèrent essentiellement de toutes celles qui ont été observées jusqu'à présent. Si l'on a déjà remarqué que l'action réciproque de deux sels pouvait donner naissance à des résultats opposés, on en a trouvé la cause dans la différence des circonstances nécessaires pour obtenir tel ou tel résultat. Les différens degrés de température, qui affectent inégalement les élémens des sels, et la nature diverse des dissolvans , suffisent pour rendre compte de tous les cas désignés autrefois sous le nom d'anomalies. Mais dans celui qui nous occupe , ces deux circonstances sont les mêmes. C'est à la température de l'ébullition de l'eau et dans le sein de ce liquide que les phénomènes inverses se produisent.

J'observerai encore que l'on ne peut point

attribuer l'une ou l'autre de ces décomposition au concours simultané des affinités des élémens qui se réunissent lorsqu'elles s'effectuent. L'auteur de la Statique chimique, à l'aide d'expériences et de considérations très-ingénieuses, a fait voir que la différence de solubilité des composés qui peuvent résulter du mélange de deux sels solubles, suffisait toujours pour expliquer leur décomposition, et qu'il était inutile de recourir à la considération des différens degrés d'affinité de leurs élémens, qu'on ne peut d'ailleurs apprécier exactement par aucun moyen connu.

Les expériences rapportées au commencement de ce mémoire prouvent, d'une manière évidente, que la décomposition des sels insolubles par les carbonates solubles ne peut pas non plus dépendre d'un semblable concours. En effet, l'on sait aujourd'hui que les sous-carbonates solubles ont des proportions telles, que leurs principes peuvent s'échanger exactement avec ceux de tous les sels neutres insolubles; de manière que si la décomposition était complète, il en résulterait d'une part, un sous-carbonate insoluble analogue par ses proportions aux sous-carbonates solubles, et de l'autre, un sel neutre de potasse ou de soude. Or, si la décompo-

sition dépendait du concours simultané des affinités divellentes, ces forces étant supposées constantes entre les mêmes principes, il n'y aurait pas de raison pour que la décomposition ne se fit pas jusqu'à la fin de la même manière; et comme aucun sel insoluble ne peut décomposer complètement un sous-carbonate soluble, il faut que cette décomposition dépende d'une autre cause. On pourrait encore tirer de l'expérience inverse, c'est-à-dire, de la décomposition des carbonates insolubles par les sels solubles, un argument aussi fort contre cette théorie.

Puisque la réaction de ces corps cesse à une certaine époque de l'opération, on doit en conclure que les forces qui la déterminent subissent quelque modification dépendante du progrès même de la décomposition.

Or, pendant le cours de cette décomposition, il ne se passe qu'un seul changement remarquable, celui de l'état de saturation du liquide.

Lorsqu'un sous-carbonate soluble agit sur un sel insoluble, à mesure que l'acide carbonique se précipite sur la base du sel insoluble, il est remplacé dans la dissolution par une quantité d'un autre acide, capable de neutraliser exactement l'alcali avec lequel il constituait un sous-carbonate. Ainsi pendant

tout le cours de la décomposition, de nouvelles quantités de sel neutre remplacent des quantités correspondantes d'un sel alcalin ; et si l'on considère l'alcali qui excède la neutralisation de l'acide carbonique , dans le sous-carbonate non décomposé, comme exerçant son action sur les deux acides , il est évident qu'à mesure que la décomposition s'avance , le liquide approche de plus en plus de l'état neutre. Dans l'expérience inverse on remarque un changement contraire ; chaque partie d'acide du sel soluble qui se précipite sur la base du carbonate insoluble, est remplacée par une quantité d'acide carbonique qui forme avec la base correspondante un sous-carbonate parfait ; et plus il se précipite d'acide sur le carbonate insoluble , plus la liqueur contient de sous-carbonate, plus son état de saturation s'éloigne de la neutralité.

Cette considération me semble conduire directement à l'explication suivante :

L'on sait que tous les sels , même ceux qui jouissent de la plus grande cohésion , cèdent à la potasse ou à la soude caustique une portion de leur acide plus ou moins considérable selon les circonstances. Or , les sous-carbonates solubles peuvent être considérés comme des alcalis faibles, qui peuvent enlever à tous

les sels insolubles une petite quantité de leur acide; cet effet serait bientôt limité, si l'alcali était pur, par la résistance croissante de la base. Mais celle-ci trouvant dans le liquide un acide avec lequel elle peut former un sous-sel insoluble, elle s'y unit et rétablit ainsi les conditions primitives de l'expérience; le même effet se produit successivement sur de nouvelles portions de substances, jusqu'à ce que le degré de saturation du liquide soit en équilibre avec la force de cohésion du sel insoluble; en sorte que moins cette résistance sera grande et plus la décomposition fera de progrès

On ne voit peut-être pas pourquoi la base du sel insoluble ayant abandonné son acide à l'alcali dissout, lui enlève ensuite un autre acide. Mais j'observerai que le carbonate insoluble qui est le résultat de cette action, étant naturellement avec excès de base et au même degré de saturation que le carbonate soluble, celui-ci ne peut opposer aucune résistance à la formation du premier. Il n'en serait pas de même si la liqueur contenait un acide qui ne pût former qu'un sel neutre avec la base du sel insoluble. L'expérience m'a démontré que les sels solubles qui ne peuvent pas décomposer, lorsqu'ils sont neutres, un

sel insoluble donné, ne le peuvent pas non plus lorsqu'ils sont avec excès d'alcali. L'expérience suivante me semble encore venir à l'appui de ce raisonnement.

Expérience F. On a fait bouillir pendant une heure sur du sulfate de baryte bien pulvérisé, une dissolution de potasse caustique qui retenait assez d'acide carbonique pour faire une effervescence remarquable avec les acides. Le liquide séparé du précipité contenait de l'acide sulfurique; mais l'acide nitrique concentré versé sur la matière insoluble, n'a pas fait dégager la plus petite bulle de gaz; Cependant cet acide avait dissout de la baryte. Il est évident que, dans ce cas, l'alcali étant trop éloigné du degré de saturation qui appartient aux sous-carbonates, s'oppose même à la formation de ce sel alcalin, et toute l'action de cette espèce de sous-carbonate se réduit à enlever une certaine quantité d'acide sulfurique au sulfate de baryte.

L'expérience inverse s'explique avec la même facilité. Les carbonates insolubles ont, comme l'on sait une composition analogue à celle des sous-carbonates solubles; et si la force de cohésion dont ils jouissent diminue l'énergie de l'alcali qu'ils contiennent en excès, elle ne la détruit pas entièrement. Lorsqu'un

carbonate insoluble est en contact avec un sel neutre soluble, la base du carbonate doit tendre à partager l'acide du sel neutre ; et si de cette union il peut résulter un sel insoluble, la force de cohésion propre à ce composé en détermine la formation. L'acide carbonique dont l'élasticité n'est plus vaincue par l'affinité de la base combinée à un acide plus fixe, s'échappe à l'état de gaz ; le même effet se produisant sur de nouvelles quantités, le liquide devient assez alcalin pour absorber l'acide carbonique à son état naissant : il se forme donc du sous-carbonate de potasse ou de soude qui remplace le sel neutre décomposé. La précipitation de l'acide sur le carbonate insoluble et l'absorption de l'acide carbonique par le liquide continuent, jusqu'à ce que la résistance qu'oppose l'excès d'alcali qui s'est développé, à la précipitation de l'acide, fasse équilibre à la force avec laquelle cette précipitation tend à s'effectuer. Alors toute action cesse ; de sorte que plus le sel insoluble aura de cohésion, et plus la proportion d'acide enlevée au sel soluble sera grande.

En admettant cette explication, tous les phénomènes qui se rattachent à ces décompositions s'expliquent parfaitement. On voit, 1^o. pourquoi tous les sels insolubles, sans

exception, sont décomposés par les sous-carbonates de potasse et de soude ; parce qu'il n'y a aucun de ces sels qui ne puisse être décomposé partiellement par la potasse ou la soude ; 2°. que les sous-carbonates que je viens de nommer sont les seuls qui doivent jouir de cette propriété générale ; parce que l'acide carbonique est le seul qui puisse former des composés insolubles avec les bases de tous les sels insolubles sans les neutraliser ; 3°. pourquoi l'addition de la potasse ou de la soude caustique fait faire de nouveaux progrès à la décomposition ; car, dans ce cas, la masse de l'alcali augmentant, il doit y avoir une nouvelle quantité de carbonate insoluble formée. Mais l'expérience (*F*) fait voir que par des additions successives d'alcali, on ne peut jamais priver le liquide de tout l'acide carbonique qu'il contient.

Si l'on compare les résultats des expériences *C* et *E*, on voit que la dissolution qui ne peut plus agir sur le sel insoluble (*exp. C*) est plus alcaline que celle qui n'a plus d'action sur le carbonate insoluble (*exp. E*). Cette différence peut se mesurer par le rapport des quantités d'acide carbonique et d'acide sulfurique qui se trouvent alors dans les deux liqueurs. Lorsque le carbonate de potasse ne

peut plus décomposer le sulfate de baryte, l'acide carbonique qui reste dans la dissolution est à l'acide sulfurique à-peu-près :: 3 : 1, et lorsque le sulfate de potasse ne peut plus agir sur le carbonate de baryte, ces deux acides sont à-peu-près dans le rapport de 3 à 2 ; d'où il suit que la première liqueur est beaucoup plus alcaline que la seconde.

Il est facile de se rendre compte de cette différence, en examinant les conditions de l'équilibre qui s'établit dans les deux cas. Lorsque le sulfate de potasse ne décompose plus le carbonate de baryte, c'est que l'excès de l'alcali qui s'est développé dans le liquide, peut faire équilibre à la force par laquelle le sulfate de baryte tend à se former dans cette circonstance. Lorsque le sous-carbonate de potasse ne peut plus décomposer le sulfate de baryte, cela tient à ce que l'excès d'alcali du liquide n'est plus assez considérable pour vaincre la cohésion propre à ce sel ; or, on sait que pour vaincre l'effet de la cohésion d'un corps, quand cet effet est accompli, il faut une force plus grande que celle qui serait précisément nécessaire pour s'opposer à l'accomplissement du même effet. Ainsi le sous-carbonate de potasse doit cesser de décomposer le sulfate de baryte, avant que l'acide sulfurique et l'acide carbo-

nique soient dans le rapport où se trouvent ces deux acides, lorsque l'équilibre s'est établi dans l'expérience inverse.

D'où l'on doit tirer cette conséquence : qu'un mélange de sulfate de potasse et de sous-carbonate de potasse, dans lequel le rapport de l'acide sulfurique et de l'acide carbonique serait entre les deux limites que je viens d'indiquer, n'aurait aucune action ni sur le sulfate de baryte ni sur le carbonate de la même base : c'est encore ce que l'expérience confirme.

J'ai déjà dit que pour d'autres sels insolubles on aurait d'autres rapports, mais il y a toujours entre leurs limites un certain intervalle plus ou moins considérable.

Les sous-carbonates de potasse et de soude pouvant aussi décomposer tous les sels insolubles par la voie sèche, et cette décomposition dépendant de propriétés différentes de celles d'où résulte la décomposition par la voie humide, il était intéressant de comparer les résultats de ces deux modes de décomposition.

Expérience G. J'ai chauffé au rouge pendant une heure dans un creuset de platine, un mélange de sous-carbonate de soude et de sulfate de baryte en excès. Les deux sels sont

entrés en fusion; après le refroidissement, on a pulvérisé la matière et on l'a placée dans un filtre sur lequel on a versé de l'eau bouillante. Je m'attendais à trouver le liquide neutre, ou peu éloigné de cet état, mais il était au contraire fortement alcalin et faisait une vive effervescence avec les acides. Son analyse m'a fait voir que l'acide fulfurique et l'acide carbonique y étaient dans le même rapport que dans une dissolution de sulfate de soude épuisée sur le carbonate de baryte. Cela tient évidemment à ce que le sulfate de soude, à mesure qu'il se dissout, réagit sur le carbonate de baryte avec lequel il se trouve en contact; cette réaction est presque instantanée. Il suffit de verser une dissolution bouillante de sulfate de soude neutre sur du carbonate de baryte placé dans un filtre, pour que plus des trois quarts de l'acide sulfurique soient précipités et remplacés par une quantité correspondante d'acide carbonique. Il est donc impossible de vérifier par l'expérience si, comme la théorie l'indique, l'échange de base et d'acide se fait complètement entre les sous-carbonates solubles et les sels insolubles, en opérant par la voie sèche; mais on voit au moins que la décomposition va beaucoup plus loin que par la voie humide.

Je terminerai ce mémoire par quelques réflexions sur la mesure des affinités et sur les applications que l'on peut déduire de la théorie que je viens d'exposer.

Puisque la quantité de sous-carbonate de potasse et de soude employée dans l'expérience (C) renfermait des quantités égales d'acide carbonique, les masses pondérables de potasse de soude qui entraient dans la composition de ces sels, étaient donc en raison inverse de leur capacité de saturation; et comme ces deux alcalis se trouvaient d'ailleurs dans le même état de saturation, leur effet aurait dû être le même, si l'affinité était exactement proportionnelle à la capacité de saturation; car, qu'elles que soient dans ce cas les circonstances qui peuvent modifier l'affinité, comme elles sont parfaitement identiques pour l'un et l'autre, les résultats auraient dû conserver leur égalité. Cependant les quantités de sulfate de baryte décomposées, ou ce qui est la même chose, les quantités d'acide sulfurique enlevées par la potasse ou la soude dans cette expérience, sont à-peu-près dans le rapport de 6 à 5. L'expérience (E) confirme encore ce résultat: les quantités de potasse et de soude s'y trouvaient aussi en raison inverse des capacités de saturation; les circons-

tances étaient les mêmes de part et d'autre , et les masses pondérables d'acide retenues par ces deux alcalis , sont encore à-peu-près dans le même rapport. Si les analyses sur lesquelles reposent les données de ces expériences étaient parfaitement exactes , on serait donc forcé d'admettre que l'affinité de ces deux alcalis n'est pas exactement proportionnelle à leur capacité de saturation.

La réaction des sels solubles de potasse et de soude sur les carbonates insolubles , considérés comme une propriété générale qui peut s'appliquer à tous les sels qui réunissent la condition dont il a été parlé , pourra fournir dans plusieurs circonstances des moyens d'analyse plus courts ou plus exacts que ceux qui résultent des faits déjà connus ; mais on peut déduire de la théorie que je viens d'exposer , une application plus importante que je ne ferai qu'indiquer ici , parce qu'elle doit faire le sujet d'un deuxième mémoire.

Après avoir constaté par des expériences directes la décomposition réciproque d'un grand nombre de sels insolubles et de sels solubles , j'ai recherché l'explication de ce phénomène et le moyen d'en prévoir les résultats. L'analogie fondée sur les phénomènes semblables qui ont lieu entre les sels

solubles, m'a naturellement conduit à regarder les divers degrés de cohésion propre à chaque sel insoluble, comme étant la cause de ces décompositions. On conçoit en effet que la cohésion de deux sels également insolubles, peut être très-différente; et que si un sel insoluble se trouvait en contact avec un sel soluble, dont les principes en s'échangeant réciproquement avec ceux des premiers, pussent donner naissance à un autre sel insoluble jouissant d'une plus grande cohésion, il devrait y avoir décomposition.

Si donc on pouvait avoir un moyen d'apprécier les différens degrés de cohésion propre à chaque sel insoluble, comme on évalue les différens degrés de solubilité de ceux qui sont solubles, on pourrait prédire la décomposition des sels qui réunissent les conditions ci-dessus, avec autant de facilité qu'on prévoit celle des sels solubles. Or, les résultats de la décomposition des carbonates insolubles par les sels solubles, fournissent un moyen simple, sinon d'évaluer l'intensité absolue de cette force, au moins de connaître les différences que présentent à cet égard les sels insolubles.

Lorsqu'un sel soluble cesse de décomposer un carbonate insoluble, il y a équilibre entre

la force avec laquelle le sel insoluble tend à se précipiter et l'excès d'alcali développé dans la dissolution ; il résulte de là, comme nous l'avons déjà dit, que plus cette tendance à la précipitation sera grande et plus l'excès d'alcali qui se développera sera considérable. Si donc l'on déterminait pour chaque sel insoluble le rapport qui existerait entre la quantité régénérée et la quantité totale du sel qui aurait pu se former par l'entière précipitation de l'acide, en comparant les divers rapports obtenus pour tous les sels formés avec la même base, on en conclurait aisément l'échelle de leur cohésion ; et par le rang qu'occuperait un sel donné dans cette échelle, on pourrait connaître quels seraient les sels solubles qui pourraient le décomposer.

J'ai déjà déterminé un assez grand nombre de ces rapports, et leur indication a été plaimement confirmée par l'expérience. Mais pour présenter ce travail à la classe, j'attendrai qu'il embrasse, sinon tous les sels connus, au moins le plus grand nombre de ceux que l'on peut avoir occasion de rencontrer dans les analyses.

EXPÉRIENCES

*Sur les différentes parties du mar-
ronier d'Inde , commencées le
7 mars 1808 ;*

PAR M. VAUQUELIN.

Il est dans la nature des sciences de pouvoir s'aider mutuellement , et leurs plus grands progrès ont été le résultat de ces sortes d'alliances. La chimie , qui de nos jours a fait de si étonnantes découvertes , est l'alliée naturelle de toutes les branches de l'histoire de la nature , et l'instrument le plus admirable que l'intelligence humaine ait pu trouver pour faire connaître la nature intime des corps qui nous environnent ; mais sa perfection est d'une date trop récente pour qu'elle ait pu apporter un égal degré de lumière sur tous les objets auxquels elle est applicable : le règne minéral , par des raisons qui sont à la portée de tout le monde , en a plus profité que les règnes organiques. Pour

bien connaître la nature des être qui composent ces derniers, il a fallu, pour ainsi dire, créer la manière d'analyser sans détruire ou dénaturer les substances qui composent ces corps. On a déjà beaucoup fait sans doute, et il peut-être tems de faire marcher la chimie de front avec chacune de ces sciences, de façon qu'elles puissent indiquer à la chimie quels sont les objets les plus propres à être soumis à son analyse, et les points de vue qui promettent les résultats les plus intéressans, afin que les travaux chimiques relatifs aux corps organisés ne ressemblent plutôt à des incursions fortuites qu'à un plan réglé d'opérations. On s'était proposé dans cet essai de soumettre à l'analyse toutes les phases de la végétation d'une plante, et de choisir après pour les soumettre au même examen une au moins dans chacune des grandes divisions naturelles du règne végétal, car sans doute de cette comparaison doivent naître de très-grands résultats, et la connaissance de leurs différences intimes. On en sera aisément convaincu si l'on observe que tout le travail de la végétation n'est que le produit des changemens chimiques que la sève subit dans la période d'une année solaire, car même dans celles dont la durée semble

moindre , le cercle de leur existence doit être compté de la chute de la graine qui donne naissance à la plante jusqu'à la chute de la graine produite par cette même plante. Dans les arbres qui vivent un grand nombre d'années , la même suite d'actions , de procédés et de produits se répètent dans la période d'une année. Ces actions , ces procédés , ces produits présentent , il est vrai , quelques rapports communs dans tous les végétaux , mais en offrent un plus grand nombre de différens dans les divers groupes naturels qui divisent le règne végétal , dont plusieurs ont été observés par les botanistes , mais qui seront bien autrement connus lorsque la chimie aura prêté les secours qu'elle est en état de fournir. Il est impossible d'ailleurs , en suivant cette carrière , de ne pas rencontrer des résultats très-importans pour les arts , la physiologie végétale , et sur-tout pour l'agriculture.

On a choisi pour sujet de nos premiers essais le marronnier d'Inde , par la raison qu'il est abondant à Paris , que toutes ses parties ont de grandes dimensions , et sur-tout parce que la longue culture n'a rien changé en lui , et qu'il conserve toujours sa nature sauvage. Il a cependant un grand inconvénient pour

le bien étudier dans notre sens, mais cet inconvénient était impossible à prévoir. M. Cels avait envoyé à M. Vauquelin, dans l'an 5, une petite quantité de sève de cet arbre, et nous ne pouvions pas nous attendre à trouver infructueuses toutes nos recherches dans une quantité de ces arbres, répétées à diverses époques et dirigées par M. Thouin pour en tirer de la sève. Cela indique déjà aux savans qui s'occupent de physiologie végétale un sujet d'observations particulières sur le chemin de la sève dans cet arbre qui, sans doute, en exige une grande quantité. Malgré cet obstacle si imprévu, l'analyse de la végétation du marronnier d'Inde offre déjà les résultats intéressans que l'on verra dans ce mémoire (1).

(1) J'ai entrepris ce travail de concert avec M. Correa de Serra qui m'a dirigé par ses conseils dans la marche que j'ai suivie pour l'analyse des différentes parties du marronnier : c'est lui qui a pris la peine aussi de rédiger le préambule placé à la tête de ce Mémoire.

Nous aurions continué à travailler de la même manière sur d'autres végétaux, si des circonstances particulières n'avaient pas mis M. Correa dans la nécessité de quitter Paris.

§ I^{er}.*Sur les Bourgeons de marronnier.*

Le 7 mars , des bourgeons de marronnier d'Inde , dont on avait séparé les écailles , ont été mis avec de l'eau dans un flacon portant un tube reçu sous une cloche pleine d'eau , pour savoir s'il s'en dégagerait quelque gaz.

D'abord on a remarqué que l'eau ne mouillait que difficilement ces germes , et qu'ils restaient longtems suspendus dans ce fluide.

Cet effet semble annoncer, ou qu'il y a sur ces germes un vernis gras ou résineux , ou qu'il reste de l'air entre les poils dont sont couvertes les feuilles, qui met obstacle à l'accès de l'eau et les empêche de se mouiller.

Insensiblement ces germes ont communiqué à l'eau une couleur rougeâtre : au bout d'un certain tems, l'infusion s'est couverte d'une espèce de peau muqueuse remplie de moisissure verdâtre. La liqueur elle-même a pris une consistance muqueuse et filante comme de l'eau de graine de lin : mais pen-

dant un mois, que ces bourgeons ont resté dans l'eau, ils n'ont produit aucun gaz.

L'eau où ils avaient séjourné était légèrement acide, colorait en bleu la dissolution de sulfate de fer, propriété qui prouve qu'elle contenait de l'acide gallique.

Cette liqueur, évaporée à siccité à l'aide d'une chaleur douce, a présenté à sa surface pendant cette opération des pellicules brunes qui se sont succédées jusqu'à la fin.

L'alcool versé sur cette liqueur ainsi épaissie, lui a enlevé une matière jaune qui par l'évaporation du dissolvant a fourni quelques cristaux d'une saveur piquante et nauséabonde.

Une goutte d'acide sulfurique concentré, mis dans cette substance provenant de la dissolution alcoolique, l'a d'abord brunie et en a ensuite dégagé une vapeur acéteuse très-forte; la dissolution de platine en a été sur-le-champ précipitée en jaune.

Ces expériences prouvent que les principes enlevés par l'alcool à la matière ci-dessus, sont de l'acétate de potasse, de l'acide gallique et probablement du tannin.

Après avoir traité par l'alcool, comme il vient d'être dit, la matière épaissie par l'évaporation, on l'a mise avec de l'eau froide

qui en a dissout une petite quantité et a pris une couleur brune.

Cette dissolution a précipité en brun la solution du sulfate de fer, mais n'a pas précipité celle de la colle-forte; les pellicules qui s'étaient formées pendant l'évaporation et qu'on avait recueillies, brûlaient avec une odeur mixte de matière animale et végétale; mises avec une dissolution de sulfate de fer, elles noircissaient sur-le-champ.

Il est probable, d'après ces phénomènes, que les pellicules, ainsi que la portion qui s'est dissoute dans l'eau, ne sont que des combinaisons de tannin et de matière végétale animale : ce fait, s'il se confirme et se généralise, deviendra une source féconde pour l'explication des phénomènes de la végétation, et la physiologie végétale.

Bourgeons ou germes de marronnier, et alcool.

Le 8 mars, 74 grammes de germes de marronnier ont été mis avec de l'alcool dans un flacon bouché. Au bout de sept jours, l'alcool avait pris une couleur jaune, une odeur singulière et une saveur amère.

L'alcool a mouillé très - promptement les

germes et les a pénétrés dans toutes leurs parties, ce qui exclut l'idée de l'existence de l'air dans le duvet des feuilles, et confirme le soupçon que c'est une résine qui s'oppose à la pénétration de l'eau dans ces feuilles.

La première portion d'alcool séparée a été remplacée par une autre qu'on y a laissé séjourner pendant 24 heures. Ces deux portions d'alcool réunies ont été distillées pour avoir à part la matière qu'elles avaient dissoute.

A mesure que l'alcool s'évaporait, une matière résineuse de couleur jaune-verdâtre se déposait. La liqueur d'où la résine s'était précipitée, et d'où l'alcool avait été séparé, contenait une quantité notable de tannin, car elle avait une saveur extrêmement astringente, et donnait sur-le-champ une belle couleur bleue à la solution de sulfate de fer.

La résine dont nous venons de parler contenait une grande quantité d'huile grasse, si même elle n'en était pas entièrement formée. En effet, elle est onctueuse sous le doigt, n'a point de saveur âcre, reste molle à l'air, et ne se dissout qu'en très-petite quantité dans l'alcool, même à l'aide de la chaleur : elle n'est pas tenace et collante comme les résines proprement dites.

La liqueur où cette huile était suspendue avait une couleur jaune-verdâtre, une saveur très-astringente, précipitait la colle animale et la solution de sulfate de fer.

Traitement à l'eau des bourgeons de marronnier déjà traités avec l'alcool.

Les bourgeons de marronnier qui avaient séjourné pendant plusieurs jours dans l'alcool ont été mis avec de l'eau : ils ont communiqué à ce fluide une couleur jaunefauve, une saveur amère et astringente : elle colorait sur-le-champ en bleu la solution de sulfate de fer, et précipitait abondamment celle de colle animale.

Ainsi, quoique les bourgeons de marronnier soient restés plusieurs jours dans l'alcool, et que le tannin soit très-soluble dans cette liqueur, cependant ils en conservaient encore une certaine quantité que l'eau a dissout. Mais ce qu'il y a de remarquable, c'est que les bourgeons ainsi lavés et ensuite fortement pressés, mis dans une solution légère de sulfate de fer, y sont encore devenus très-noirs.

Cela prouve que le tannin est combiné, dans ces germes, avec quelque principe

végéto-animal qui le rend insoluble, ou au moins peu soluble.

*Distillation des bourgeons de marronnier
dépouillés de leurs écailles.*

Il s'est d'abord dégagé une vapeur qui est bientôt devenue fuligineuse, ensuite a passé une liqueur jaunâtre accompagnée d'une huile brune dont une partie nageait sur le liquide aqueux et l'autre se précipitait au fond.

L'odeur de ces produits était semblable à celle des matières animales en combustion.

La liqueur aqueuse colorée par une portion d'huile ayant été mêlée avec de la chaux, a exhalé une odeur vive d'ammoniaque.

Une goutte de dissolution de sulfate de fer mise dans ce produit, lui a fait prendre sur-le-champ une belle couleur bleue que l'acide muriatique faisait disparaître, ce qui prouve que cet effet était produit par de l'acide gallicque.

Le charbon des bourgeons de marronnier incinéré, et sa cendre lavée à l'eau, a donné une petite quantité de potasse.

L'acide nitrique a dissout la matière terreuse restante, et la dissolution a fourni par

l'ammoniaque un précipité qui a été reconnu pour du phosphate de chaux.

Les expériences rapportées ci-dessus démontrent que les bourgeons de marronnier contiennent ,

1°. Du tannin dont une partie est combinée à une substance animale qui le rend insoluble dans l'alcool et peu soluble dans l'eau ;

2°. De l'acide gallique , puisque les produits de ces bourgeons donnent une couleur bleue aux dissolutions de fer ;

3°. Une matière azotée analogue aux substances animales , puisqu'ils produisent par la chaleur une quantité notable d'ammoniaque ; et qu'ils répandent une odeur fétide due à l'huile ;

4°. Une petite quantité d'acétate de potasse qui a été séparé par l'alcool et mis en évidence par l'acide sulfurique et le muriate de platine ;

5°. Du phosphate de chaux qui se trouve dans les cendres de ces organes brûlés ;

6°. De la matière ligneuse très-divisée. Il est vraisemblable qu'ils contiennent de l'oxalate de chaux , car nous en avons trouvé dans les feuilles développées.

§. II.

Sur les écailles des bourgeons de marronnier.

Le 9 mars, on a mis avec de l'alcool une assez grande quantité d'écailles de marronnier qu'on y a laissé séjourner pendant deux jours à la température de l'atmosphère.

L'alcool fut bientôt coloré en vert-jaunâtre, et prit une saveur amère et âcre : l'addition de l'eau le rendait laiteux, et le sulfate de fer y faisait naître une belle couleur verte.

Cette première portion d'alcool retirée, on l'a remplacée par une quantité égale du même agent qu'on y a laissé séjourner encore pendant deux jours.

L'alcool prit cette fois une couleur plus verte que la première, mais il présentait d'ailleurs les mêmes propriétés chimiques.

Ces deux quantités de liqueurs alcooliques réunies furent distillées pour en retirer l'alcool et obtenir séparément les matières qu'elles tenaient en dissolution.

Lorsqu'il ne resta plus qu'environ 220 grammes de liqueur dans la cornue, on laissa refroidir jusqu'au lendemain. Dans cet intervalle, il se déposa une quantité assez consi-

dérable de résine verte, épaisse et tenace, que nous mîmes à part.

La liqueur qui surnageait cette matière résineuse avait une couleur rouge-jaunâtre ; séparée de la résine et mêlée avec de l'eau, elle déposa une substance jaune, pulvérulente, qui ne se rassembla que très-lentement, encore fallut-il filtrer la liqueur pour l'obtenir claire.

Cette substance résineuse lavée et séchée avait, ainsi que nous venons de le dire, une forme pulvérulente, une couleur jaune de rouille, une saveur amère, se fondant et se charbonnant en répandant des fumées blanches, aromatiques lorsqu'on la mettait sur un fer rouge : elle ne laissait que très peu de charbon.

Après avoir séparé les deux espèces de résines dont nous venons de parler, et qui seront examinées plus bas, on a fait évaporer l'eau, et l'on a obtenu une substance rouge-brune, d'une saveur amère et astringente, qui précipitait abondamment la colle-forte et le sulfate de fer en vert foncé.

On a remarqué que cette liqueur répandait en s'évaporant une odeur très-marquée de pommes cuites.

La matière résineuse pulvérisée obtenue des bourgeons, et dont nous avons parlé plus haut, avait perdu au bout de six mois presque entièrement son odeur et sa saveur amère.

Elle se dissolvait en entier dans l'alcool froid : sa dissolution était abondamment précipitée par l'eau, et ainsi troublée, elle précipitait le sulfate de fer en flocons verts.

Elle brûle comme la poix-résine en se boursoufflant, et produisant beaucoup de fumée; elle ne laisse qu'une très-petite quantité de charbon difficile à brûler.

La solution de potasse très-étendue d'eau lui donne une couleur plus intense, et la dissout en assez grande quantité, mais quand cet alcali est concentré, il ne la dissout presque pas.

Les écailles ne nous paraissant pas encore parfaitement dépouillées de matière résineuse, nous les avons fait bouillir de nouveau avec une quantité d'alcool double de la première : cette fois la couleur qu'elles ont communiquée à l'alcool était d'un rouge-brun, et non verte comme celle des deux portions d'alcool.

Après avoir bouilli sur les écailles, cet

alcool laissa déposer par le refroidissement une quantité assez considérable d'huile grasse, d'une consistance un peu épaisse, d'une couleur jaune-verdâtre, sans odeur bien remarquable et d'une saveur rance.

Une portion de cette huile avait une couleur verte, c'était celle de la première opération; l'autre avait une couleur jaunâtre: l'une et l'autre avaient à-peu-près la même consistance, la même odeur et la même saveur: elles ne se dissolvent point à froid dans l'alcool, s'évaporent presque entièrement au feu en répandant l'odeur de l'huile d'olive brûlée, et forment par leur combinaison avec la soude une matière savonneuse assez solide.

Il nous paraît que cette huile se rapproche beaucoup de l'huile d'olive ancienne et rance.

L'alcool d'où l'huile grasse s'était déposée par le refroidissement, ayant été soumis à la distillation, a laissé pour résidu une substance verte qui occupait le fond de la liqueur aqueuse contenue dans les bourgeons.

Cette substance nous a présenté toutes les propriétés d'une résine, et nous a paru entièrement semblable à celle que nous a fournie la première portion d'alcool.

Il restait dans l'eau une matière qui lui communiquait une couleur rouge, une saveur amère et astringente, qui avait la faculté de précipiter en brun la solution de colle, et celle du sulfate de fer en vert. Cette substance ressemble beaucoup à celle dont nous avons fait mention plus haut; mais elle nous a paru contenir le tannin dans un état de pureté plus grand. Elle est moins soluble dans l'eau, et sa dissolution faite à chaud se trouble en refroidissant.

Les écailles de marronnier, traitées quatre fois par l'alcool, n'avaient point changé de couleur; mais elles étaient devenues extrêmement fragiles; elles paraissaient être dans le même état qu'une matière végétale fortement desséchée.

Ces écailles mises dans l'eau ont repris leur molesse et leur flexibilité ordinaires, ce qui prouve qu'en les rendant ainsi cassantes, l'alcool n'avait fait que les priver de leur humidité naturelle.

L'eau dans laquelle elles avaient macéré pendant deux jours, a pris une couleur rougeâtre, une saveur amère, et la propriété de mousser par l'agitation, ce qui annonce la présence d'une substance muqueuse.

Combustion des écailles de marronnier épuisées par l'alcool et par l'eau.

Ces écailles ont fourni une cendre grisâtre qui s'est dissoute en entier dans l'acide nitrique en produisant une effervescence vive.

La dissolution a donné un précipité blanc floconneux par l'ammoniaque ; c'était du phosphate de chaux.

Dans la liqueur séparée de ce premier précipité le carbonate de potasse a produit un autre précipité beaucoup plus abondant ; il a été reconnu pour du carbonate de chaux.

La grande quantité de ce carbonate de chaux, nous ayant fait penser que cette substance n'était pas toute formée dans le végétal, et qu'elle se développait pendant la combustion, nous avons mis, pendant plusieurs heures, une certaine quantité d'écailles dans de l'acide nitrique extrêmement étendu d'eau, nous avons fait ensuite sur la liqueur les expériences suivantes :

1°. Les alcalis caustiques et carbonatés, en précipitaient des flocons bruns ;

2°. L'oxalate d'ammoniaque y produisait un précipité qui avait toutes les propriétés de l'oxale de chaux ;

3°. L'acétate de plomb un dépôt blanc-jaunâtre, insoluble dans l'acide acéteux ;

4°. Les nitrate d'argent et muriate de baryte n'y ont produit aucun changement ;

5°. Une portion de cette liqueur saturée par l'ammoniaque, a fourni un précipité brun, floconneux, qui s'est pris en masse par la dessiccation, et qui, calciné dans un creuset de platine, est devenu blanc, s'est dissout ensuite avec effervescence dans l'acide muriatique.

La liqueur de laquelle l'ammoniaque avait précipité la matière que nous venons d'indiquer ayant été évaporée jusqu'à ce qu'il n'y eût plus d'ammoniaque en excès, a donné un précipité abondant par l'oxalate d'ammoniaque ; par l'acétate de plomb une matière qui avait l'aspect d'une gelée transparente. L'infusion de noix de galle, ni le muriate de baryte n'y produisaient point de changement.

Ces expériences prouvent que la chaux qui se trouve dans les écailles de marronnier brûlées y est combinée à deux acides, l'un qui forme avec elle un sel insoluble, et l'autre un sel soluble. Il est probable que le premier est celui de l'oseille ; au moins nous l'avons trouvé dans les feuilles de marronnier égale-

ment combiné à la chaux, et que le second est l'acide acéteux.

L'on voit qu'au moyen des différentes opérations auxquelles nous avons soumis les écailles des bourgeons de marronnier, nous en avons tiré les substances suivantes :

1^o. Deux sortes de résines, l'une molle, verdâtre comme la thérébentine ; l'autre sèche, pulvérulente, de couleur rouge-brune, analogue à la poix-résine ;

2^o. Une huile grasse ayant quelque ressemblance avec l'huile d'olive ancienne ;

3^o. Du tannin en quantité très-notable ;

4^o. Une matière amère de couleur brune très-foncée ;

5^o. De l'oxalate et de l'acétate de chaux.

Il paraît qu'il y a aussi une petite quantité de matière sucrée.

La suite au numéro prochain.

De l'action des rayons colorés sur un mélange de gaz oxi-muriatique et de gaz hydrogène ;

PAR M. SEEBECK ,

Traduit par M. VOGEL (1).

Un mélange de gaz oximuriatique et de gaz hydrogène exposé à la lumière solaire, est subitement décomposé avec explosion d'après MM. Gay-Lussac et Thenard. (*Voy. Recherches physico-chimiques*, tom. 2, pag. 189). J'ai répété cette expérience avec succès par le moyen des gaz que j'avais recueillis sur de l'eau chaude. J'ai introduit ensuite ces gaz dans une cloche de verre d'un rouge-jaunâtre, et dans une autre d'un bleu foncé, que j'ai exposées aux rayons solaires. Dans la cloche bleue la décomposition eut lieu sur-le-champ, sans qu'il se manifestât cependant une explosion, et dans une minute

(1) *Voy. le Journal de chimie de Schweigger*, tom. II, pag. 263.

au plus tard tout fut terminé. La cloche se remplit d'eau pour la plus grande partie.

Dans la cloche rouge, au contraire, la décomposition eut lieu très - lentement. Après 20 minutes de contact des forts rayons solaires, il n'y eut que très - peu d'eau de montée dans la cloche. Ce mélange de gaz de la cloche rouge fut introduit dans une cloche de verre blanc, et exposé aux rayons du soleil. Il n'y eut pas d'explosion, mais en peu de minutes la décomposition fut achevée, et la cloche se remplit d'eau. Ces expériences plusieurs fois répétées ont toujours donné le même résultat.

Sur la différence des gaz hydrogène-carbonés , dégagés des substances minérales et des substances animales (1).

MM. Thenard et Dupuytren ont fait , il y a deux ou trois ans , une expérience qui a jeté beaucoup de lumières sur l'existence des miasmes. Ils ont agité de l'eau distillée avec du gaz hydrogène-carboné, tiré des substances minérales : cette eau , laissée à l'air et en repos , ne s'est pas troublée , et peu-à-peu s'est dépouillée de son gaz hydrogène sans se corrompre. La même expérience , faite avec du gaz hydrogène carboné provenant de la putréfaction animale , a offert un autre résultat. L'eau s'est troublée ; il s'y est trouvé des flocons d'une matière vraiment animale , qui s'est précipitée par le repos , et le liquide s'est putréfié. Ainsi , quoique le gaz fût le même aux yeux du physicien , le dernier contenait manifestement des miasmes qui donnèrent naissance aux flocons observés et à la putréfaction de l'eau.

(1) Cet article est extrait du Bulletin de pharmacie, tom. II, pag. 60.

M. Moscati, célèbre médecin italien, a fait des expériences analogues qui ne sont pas moins curieuses. Ayant observé que la récolte du riz, dans les rizières humides de la Toscane, donnait tous les ans lieu d'observer des maladies épidémiques, des fièvres adynamiques; il conçut le desir de connaître la nature des vapeurs qui s'élevaient de la terre dans les marais où l'on cultive le riz; il suspendit à quelque distance du sol, des sphères creuses remplies de glace. Les vapeurs vinrent se condenser sur les sphères sous la forme de givre : il recueillit cette matière dans des flacons où elle se fondit et présenta d'abord un liquide clair. Bientôt il se remplit de petits flocons qui, réunis et analysés, offrirent tous les caractères d'une matière animale. Le liquide, au bout de quelques tems, se putréfia; M. Moscati fit le même essai dans un hôpital, en suspendant les sphères de glace au-dessus de plusieurs malades : mêmes phénomènes, même résultat. Ces expériences, d'un grand intérêt, devraient être répétées et suivies; on pourrait les varier, les multiplier, les comparer, et établir par elles la théorie de la contagion qui a lieu sans contact immédiat. On pourrait aussi examiner l'altération qu'éprouvent les miasmes quand on a recours dans les hôpitaux aux fumigations guytoniennes.

Aperçu des résultats obtenus de la fabrication des sirops et des conserves de raisins dans le cours des années 1810 et 1811, pour servir de suite au Traité publié sur cette matière ; avec une Notice historique et chronologique du corps sucrant (1) ;

PAR M. PARMENTIER, Officier de la Légion d'honneur et membre de l'Institut impérial de France.

Imprimé par ordre du Gouvernement.

M. Parmentier avait à rendre compte au Gouvernement des travaux exécutés pendant les deux dernières années, dans tout l'Empire français, pour retirer du fruit de nos vignes cette masse de matière sucrante, dont l'usage a considérablement diminué la consommation du sucre exotique, et a rendu ce sucre un simple objet de luxe.

(1) Chez Méquignon l'aîné, père, libraire de la Faculté de médecine, rue de l'École de médecine.

Personne n'était plus capable que M. Parmentier de remplir cette tâche ; son active correspondance l'a rendu présent dans toutes les fabriques et de raisins et de tous les autres fruits ; elle l'y a fait assister à toutes les opérations : souvent elle a servi à les y diriger ; toujours elle lui en a fait voir les résultats.

Aussi rien de plus complet que l'ouvrage qu'il nous présente ; de plus encourageant que les éloges motivés qu'il distribue aux fabricans qui ont concouru aux progrès de cet art naissant ; de plus instructif que la communication qu'il nous donne non seulement de leurs procédés , mais encore des mémoires plus ou moins étendus que ces fabricans lui ont adressés ; de plus utile que la discussion qu'il fait de leurs opinions, que les conseils qu'il leur prodigue pour mener à bien les expériences qu'ils veulent entreprendre ou qu'il leur indiquent.

L'auteur pouvait se contenter de signaler à notre reconnaissance tous ceux qui s'occupent avec zèle et avec succès de nous procurer la matière sucrante ; mais il a voulu nous faire connaître encore dans une Notice historique et chronologique de cette matière, tous les savans qui , depuis l'antiquité la plus reculée jusqu'à l'époque où nous nous trou-

vons , l'ont recherché dans les végétaux en général.

Enfin , desirant faire servir cet ouvrage de supplément à son traité , il a adopté un plan très-propre à le faire atteindre à ce but.

Il a passé en revue toutes les opérations auxquelles on a soumis , dans les différens départemens , le jus de raisins pour le convertir en sirop , il a examiné les nouveaux procédés proposés ou mis en usage ; il a balancé les avantages qu'ils promettent ou qu'ils procurent ; il a indiqué les faits qui sont à observer de nouveau ou à constater , et il a terminé en donnant les règles générales à suivre maintenant dans la fabrication du sirop de raisins , comme plus parfaites que celles prescrites jusqu'à présent.

Nous croyons que cet ouvrage est absolument nécessaire à tous ceux qui font ou veulent faire du sirop de raisins , et qu'il n'est pas moins utile à tous ceux qui s'occupent des différens sucres indigènes , ou qui s'intéressent à leur fabrication. B. L.

E R R A T A pour le tom. LXXXII.

Pag. 48 , lig. 7 et 8 , au lieu de succinctement , lisez : successivement.

Pag. 151 , lig. 6 , au lieu de 56° , lisez : 66°.

T A B L E

DES MATIÈRES

Contenues dans le tome LXXXII.

Premier Cahier.

Suite du Mémoire sur les proportions déterminées, dans lesquelles se trouvent réunis les élémens de la nature inorganique; par M. <i>L. Berzelius.</i>	Pag. 5
Mémoire sur les limites de combustibilité des mélanges gazeux inflammables, à une densité décroissante, et sur les couleurs de l'étincelle électrique dans différens milieux; par M. de <i>Grouhuss</i> , traduit par M. <i>Vogel.</i>	54
Suite du Mémoire sur le Bois de Campêche et sur la nature de son principe colorant; par M. <i>Chevreul.</i>	53
Art de fabriquer la Poudre à canon; par MM. <i>Riffault</i> et <i>Boutée</i> , extrait par M. <i>Vauquelin.</i>	86
Expériences sur le miel; par M. <i>Guilbert.</i>	109
Annonces.	112

Deuxième Cahier.

Suite des expériences sur les proportions déterminées, dans lesquelles se trouvent réunis les élémens de la nature inorganique; par M. <i>L. Berzelius.</i>	113
Seconde partie du Mémoire sur le Bois de Campêche, et sur la nature de son principe colorant; par M. <i>Chevreul.</i>	126
Mémoire sur le sucre liquide d'amidon, et sur la transmutation des matières douces en sucre fermentescible; par M. <i>Vogel</i> , extrait par M. <i>Bouillon-Lagrange.</i>	148
Description de l'appareil au moyen duquel on peut éviter toute mauvaise odeur dans la fabrication du bleu de Prusse; par M. <i>d'Arcet.</i>	165

Extrait d'un Mémoire sur la déliquescence des corps ; par M. <i>Gay-Lussac</i> .	171
Suite du Traité de l'art de fabriquer la poudre à canon ; par MM. <i>Riffault</i> et <i>Bottée</i> . Extrait par M. <i>Vau-</i> <i>quelin</i> .	178
Analyse comparée de l'urine de divers animaux ; par M. <i>Vauquelin</i> .	197
Avis sur les moyens de prévenir la contagion , et d'en arrêter les progrès ; par M. <i>Guyton-Morveau</i> .	205
Traité sur l'art de perfectionner le sirop et le sucre de raisins ; par M. <i>Poutet</i> . Extrait par M. <i>Parmentier</i> .	212
Extrait d'une lettre adressée à M. <i>d'Arcet</i> , par M. <i>Dufaud</i> , directeur de l'usine de Montalaire , près Creil , sur les moyens de scier la fonte de fer à chaud.	218
Annonces.	224

Troisième Cahier.

Suite des expériences sur les proportions déterminées , dans lesquelles se trouvent réunis les élémens de la nature inorganique ; par M. <i>J. Berzelius</i> .	225
Recherches sur la décomposition mutuelle des sels insolubles et des sels solubles ; par M. <i>Dulong</i> .	273
Expériences sur les différentes parties du marronnier d'Inde ; par M. <i>Vauquelin</i> .	309
De l'action des rayons colorés sur un mélange de gaz oxi-muriatique et de gaz hydrogène ; par M. <i>Seebeck</i> . Traduit par M. <i>Vogel</i> .	328
Sur la différence des gaz hydrogène-carbonés , dégagés des substances minérales et des substances animales ;	330
Aperçu des résultats obtenus de la fabrication des sirops et des conserves de raisins , dans le cours des années 1810 et 1811 , pour servir de suite au Traité publié sur cette matière , avec une Notice histo- rique et chronologique du corps sucrant ; par M. <i>Parmentier</i> .	332

Fin de la Table des Matières.